

# Impiego non tradizionale di un flash di nichel nei processi di zincatura generale a caldo dell'acciaio

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

La ricerca ha studiato una metodologia di controllo della reazione Zn-Fe, efficace a limitare la cinetica della reazione e quindi a contenere l'estensione delle fasi intermetalliche nel rivestimento zincato. In questo lavoro viene indagata la possibilità di utilizzare la deposizione autocatalitica di strati sottili di Ni-P quale pretrattamento dell'acciaio prima dell'immersione nella lega fusa di zinco. L'attività di laboratorio è stata condotta valutando l'efficacia della metodologia rispetto a diverse classi di acciai, scelte tra quelle tipicamente utilizzate in zincatura.

Parole chiave: zincatura, acciaio, reattività, Ni, ACD Ni-P

## INTRODUZIONE

La zincatura discontinua per immersione a caldo è una delle principali tecnologie per rivestire l'acciaio di zinco, al fine di proteggerlo contro la corrosione atmosferica. 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 usualmente indicati con le sigle:  $\eta$  (<0.03 wt% Fe),  $\zeta$  (5-7 wt% Fe),  $\delta$  (7-17 wt% Fe),  $\Gamma$  (17-19 wt% Fe), e si susseguono nell'ordine con un contenuto crescente di Fe, cioè andando dalla fase  $\eta$  (zinco puro in superficie) fino al substrato di Fe [1, 2]. In questo processo il componente d'acciaio viene immerso in zinco fuso ad una temperatura di circa 450°C. La sequenza delle operazioni comunemente eseguite in un ciclo industriale di zincatura è schematizzata in Figura. 1. Il problema del controllo dell'evoluzione della reazione Zn-Fe è strettamente legato al fatto che solitamente lo zincatore riceve informazioni piuttosto limitate riguardo le caratteristiche e la storia del materiale da zincare, che può invece influenzare fortemente i costi e la buona riuscita della zincatu-

ra. Di particolare rilevanza è il caso degli acciai contenenti particolari tenori di silicio e fosforo, i cosiddetti acciai "reattivi" o Sandelin [3, 4, 5, 6], che evidenziano a contatto con lo zinco fuso una elevata reattività, dando luogo così a problemi di eccessivo spessore del rivestimento, fragilità dell'interfaccia acciaio/rivestimento e costi di zincatura elevati. L'aggiunta di Ni al bagno fuso di zinco è una tecnica nota di controllo della crescita delle fasi fragili interfacciali ZnFe, cioè di miglioramento dell'aderenza del rivestimento: un'aggiunta di Ni al bagno di zinco, come nel processo Technigalva®, [7], in tenori dello  $\approx 0,05$  wt% Ni, è efficace nel rallentare ed uniformare la crescita della fase  $\zeta$  sia negli acciai cosiddetti reattivi che in quelli non-reattivi [8]. Recentemente sono stati presentati importanti lavori che consentono un aggiornamento delle conoscenze tecniche sullo specifico argomento della inibizione della reazione interfacciale zinco/ferro negli acciai reattivi al silicio (effetto Sandelin). La maggior parte dei lavori riguardano l'alligazione del bagno di zinco fuso. Ad esempio l'aggiunta di 0,5 wt% Mn o 0,05 wt% Ti al posto del Ni, è stata eseguita [9] con l'obiettivo di trovare vie alternative per diminuire la reattività degli acciai al silicio; l'effetto Sandelin scompare e la cinetica della crescita delle fasi interfacciali da lineare cambia in parabolica. Sul medesimo tema sono stati presentati [10] i primi risultati relativi alla nuova lega Galveco derivata dalla precedente Technigalva®, in cui oltre al Ni viene aggiunto 1,8wt% Sn e 0,5wt% Bi. Galveco sembrerebbe consentire la riduzione dello spessore del rivestimento, scoria e ceneri. Un altro lavoro [11] è relativo a prove industriali effettuate

A. Astorre, B. Brevaglieri, M. Cecchini, S. Natali  
 Università di Roma "la Sapienza", Fac. Di Ingegneria, Dip. ICMMPM  
 G. Di Gaetano, Ispettorato delle scuole dell'Esercito  
 M. Memmi, STIL S.r.l.  
 F. Pace, Eurozinco S.p.A.  
 Memoria pervenuta a febbraio 2001

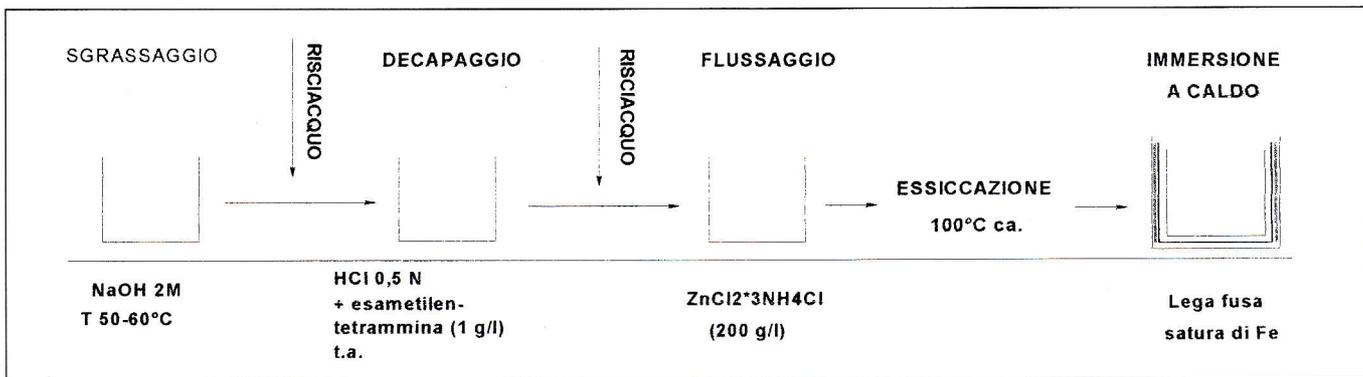


Figura 1 - sequenza tradizionale di zincatura

Figure 1 - Traditional hot dip galvanising line

con l'impiego di una lega di zinco addizionata con Ni e Bi. Con tale lega è stato notato un aumento della fluidità dei bagni e migliore drenaggio del fuso.

In generale si deve sottolineare che il livello di alligazione dello zinco deve essere mantenuto molto basso in quanto gli elementi aggiunti al di sopra dei livelli indicati possono provocare problemi di infragilimento del rivestimento, formazione indesiderata di scoria, o addirittura ostacolare la buona riuscita dell'operazione di rivestimento.

Una via alternativa è quella dei cosiddetti flussanti non tradizionali costituiti da un sottile film metallico depositato per via chimica sulla parte da rivestire. Pre-trattamenti metallici mediante flash di Ni o di Cu [12] sono utilizzati per rivestimenti discontinui dell'acciaio con una lega Zn-5%Al, mentre per la zincatura convenzionale è stata studiata [13] la deposizione electroless di un film sottile di Cu e Sn. Recentemente è stato inoltre presentato uno studio sul meccanismo di interazione tra uno strato di Ni-P depositato per via electroless, e lo zinco fuso. In un precedente lavoro [14] sono stati riportati i primi risultati di una ricerca tuttora in corso in cui viene studiata la possibilità di utilizzare la deposizione di strati sottili di Ni ACD (Auto Catalytic Deposition) quale pretrattamento dell'acciaio prima dell'immersione nella lega fusa di Zn. Fu mostrato che il film di Ni-P depositato 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 interfaciali Zn-Fe, evitando l'utilizzo di bagni alligati con Ni e quindi la modifica dell'intero volume di fuso.

In questo lavoro è stata valutata l'efficienza del pretrattamento Ni-P ACD per la riduzione della reattività interfacciale dell'acciaio in zinco fuso su acciai rappresentativi della gamma usualmente utilizzata in zincatura. Vengono inoltre affrontati alcuni aspetti relativi alla gestione, controllo e costi di applicazione della soluzione di deposizione del Ni-P.

## MATERIALI E METODI

I provini sono stati ottenuti sia da tondino d'acciaio di diametro 8 mm sia da acciai laminati a caldo di spessore variabile nel campo 3-6 mm. La composizione degli acciai utilizzati per la sperimentazione è indicata in Tabella 1. Il tenore di Si varia nei diversi acciai secondo lo schema riportato in Figura 2, e copre l'intera gamma tipicamente lavorata in zincatura generale. Le prove sono state eseguite su due serie di provini. La prima serie, di confronto, è stata zincata seguendo il tradizionale ciclo industriale di zincatura, di seguito riportato:

- Sgrassaggio in acqua addizionata con sapone industriale (80 g/l), seguito da risciacquo;
- Decapaggio in HCl (1:1), seguito da risciacquo;
- Flussaggio in soluzione acquosa di zinco-cloruro ammonio (300 g/l), per immersione di 20s a 60-80°C;
- Essiccazione in aria calda;
- Immersione nel bagno di zinco a 450°C;
- Estrazione e raffreddamento in acqua.

Per la seconda serie dei medesimi acciai, il punto c) è stato sostituito dalla deposizione di Ni-P ACD, ottenuta mediante immersione in una soluzione della composizione riportata in Tabella 2, secondo la procedura indicata in [15]. Lo spessore del film di Ni-P applicato, valutato misurando il guadagno in peso del campione dopo nichelatura, è stato di circa 0,3 µm per tutti i campioni. La qualità della copertura offerta all'acciaio dal flash di Ni-P, è stata valutata mediante il test Ferroxyll eseguito secondo la procedura indicata in [16].

Per ciascun acciaio le due serie di provini sono state zincate a 450°C con tempi di permanenza nel fuso di 60s, 180s, 300s, 600s. La zincatura per immersione a caldo è stata eseguita in un forno di laboratorio equipaggiato con un crogiolo di materiale refrattario contenente circa 7 kg di zinco fuso, la cui composizione, riportata nella Tabella 3, riproduce quella tipica industriale.

Tabella 1 - Composizione degli acciai utilizzati per la sperimentazione.

Table 1 - Steels composition.

| Sigla | Tipo di acciaio  | C wt% | Mn wt% | Si wt% | S wt% | P wt% | Cr wt% | Ni wt% | Cu wt% | Al wt% |
|-------|------------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| T     | Filo Δ = 8 mm    | 0,040 | 0,43   | 0,10   | 0,015 | 0,009 | 0,030  | 0,020  | 0,018  |        |
| B     | Laminato a caldo | 0,23  | 1,4    | 0,30   | 0,012 | 0,010 | -      | -      |        | 0,037  |
| C     | Laminato a caldo | 0,10  | 0,45   | 0,16   | 0,023 | 0,007 | -      | -      | -      | 0,012  |
| D     | Laminato a caldo | 0,08  | 0,62   | 0,03   | 0,016 | 0,018 | -      | -      | -      | -      |

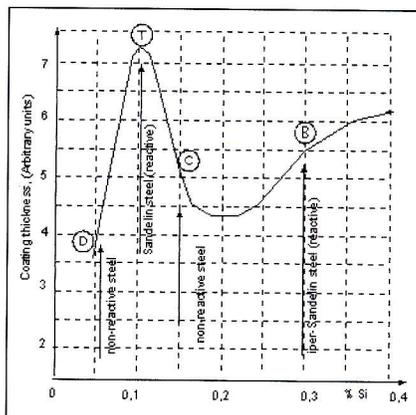


Figura 2 - Reattività in zincatura dell'acciaio in funzione del tenore wt% Si

Figure 2 - Steel reactivity in galvanising as a function of wt% Si

| Componenti   | gl        |
|--|-----------|
| NiSO <sub>4</sub> ·6 H <sub>2</sub> O              | 25-30     |
| Acido acetico                                      | 8-15      |
| Acido succinico                                    | 10-16     |
| Acido glicolico                                    | 15-20     |
| NH <sub>4</sub> F                                  | 0.15-0.30 |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 25-35     |
| pH   | ≈ 5       |

Tabella 2 - Composizione chimica della soluzione electroless.

Table 2 - Chemical composition of electroless deposition solution.

| Al %   | Cd %  | Cu %  | Fe %  | Ni %   | Pb % | Sn % | Zn %  |
|--------|-------|-------|-------|--------|------|------|-------|
| <0.001 | 0.023 | 0.035 | 0.031 | <0.001 | 1.15 | 0.13 | a 100 |

Tabella 3 - Analisi chimica percentuale del bagno di zincatura.

Table 3 - Galvanising bath composition.

L'effetto del tempo d'immersione e del pretrattamento con Ni-P ACD sulla formazione della leghe Zn-Fe è stato studiato mediante osservazione metallografica in sezione dei campioni rivestiti. Il confronto tra la dimensione e la morfologia delle fasi rilevate all'osservazione metallografica delle due serie di campioni permette di evidenziare le variazioni nella reazione Fe-Zn dovute al pretrattamento con Ni. L'analisi chimica delle fasi presenti nel rivestimento zincato è stata inoltre eseguita per mezzo del sistema EDS.

**RISULTATI E DISCUSSIONE**

È stata innanzitutto valutata la cinetica di deposizione del Ni-P rispetto al tempo e alla temperatura, che è stata variata nell'intervallo 90°-70°C. La temperatura di lavoro ottimale per le soluzioni di deposizione ACD a base ipofosfito è usualmente indicata a 90°C [15], ed è in tale condizione che viene correntemente operato in altri settori d'impiego l'utilizzo industriale, ma per migliorare la compatibilità col ciclo di zincatura è stato valutato il comportamento della soluzione a temperature più basse. I risultati sono riassunti nel grafico riportato in Figura 3; dal grafico si osserva che alle temperature di lavoro indagate la cinetica di deposizione rimane lineare. Abbassando la temperatura di lavoro della soluzione si ottiene un abbassamento della velocità di deposizione dello strato di Ni-P; il tempo necessario all'ottenimento di 0,3 µm, che è 60s alla temperatura di lavoro di 90°C, sale a 140s a 80°C e fino a 350s a 70°C. In tali condizioni dunque il controllo della crescita dello strato di nichel appare facilitato, ed anche la gestione della soluzione risulta più agevole a causa della minore evaporazione. Riguardo agli spessori del film, il test Ferroxyll, che valuta la porosità residua del film di Ni, ha confermato che lo spessore minimo del film di Ni-P che consente una buona zincatura, è di ≈0,3 µm. Spessori inferiori portano dopo 48 h in aria all'insorgenza di punti visibili di ruggine rossa, dovuti alla eccessiva porosità residua del film. Per la valutazione dell'effetto inibente dello strato di Ni-P sulla reattività dell'acciaio in zincatura, la sperimentazione è stata condotta valutando l'influenza del nichel non solo sugli acciai reattivi o di Sandelin propriamente detti (Si compreso tra 0,08wt% e 0,12wt%), ma anche su acciai con tenore di Si al di fuori di tale intervallo, ritenendo importante valutare la potenziale influenza della tecnologia su acciai indicativi dell'intera gamma trattata in zincatura generale. Mediante l'osservazione metallografica delle sezioni dei provini zincati, effettuata in microscopia ottica ed elettronica, sono state misurate, per le due serie di campioni di ciascun acciaio, le estensioni delle fasi interfacciali Zn-Fe. Le misure sono riportate nelle Tabelle 4-7.

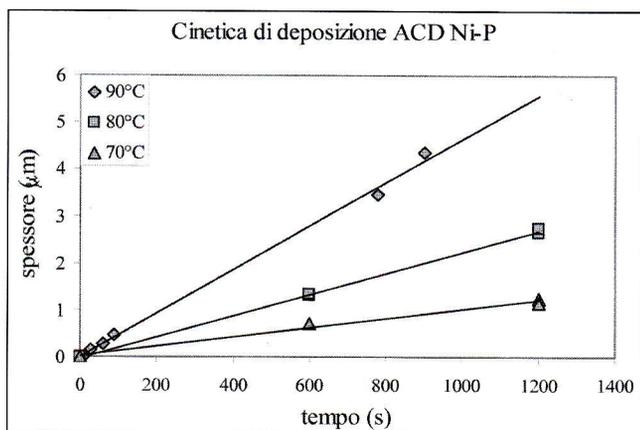


Figura 3 - Cinetica di deposizione del Ni-P electroless in funzione della temperatura della soluzione

Figure 3 - Ni-P deposition rate as function of temperature

| TEMPO (s) | µm FLUSSATI | µm NICHELATI | RIDUZIONE |
|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 60        | 12.1        | 12.3         | -2%       |
| 180       | 21.3        | 20.7         | 3%        |
| 300       | 23.6        | 27.2         | -15%      |
| 600       | 35.6        | 34.6         | 3%        |
|           |             | MEDIA        | -3%       |

Tabella 4 - Reattività dell'Acciaio D (Si: 0,03%wt.) come estensione di lega Zn-Fe, determinata mediante misura sulle sezioni metallografiche.

Table 4 - steel D reactivity as Zn-Fe alloys extension (Si: 0,03%wt.) measured on the metallographic sections.

| TEMPO (s) | µm FLUSSATI | µm NICHELATI | RIDUZIONE |
|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 60        | 25.3        | 21.6         | 15%       |
| 180       | 69.1        | 61.3         | 11%       |
| 300       | 101.8       | 72.6         | 29%       |
| 600       | 188.7       | 152.4        | 19%       |
|           |             | MEDIA        | 18%       |

Tabella 5 - Reattività dell'Acciaio C (Si: 0,16%wt.) come estensione di lega Zn-Fe, determinata mediante misura sulle sezioni metallografiche.

Table 5 - steel C reactivity as Zn-Fe alloys extension (Si: 0,16%wt.) measured on the metallographic sections.

| TEMPO (s) | µm FLUSSATI | µm NICHELATI | RIDUZIONE |
|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 60        | 20.2        | 14.4         | 29%       |
| 180       | 72.8        | 18.9         | 74%       |
| 300       | 121.2       | 28.6         | 76%       |
| 600       | 245.2       | 41.2         | 83%       |
|           |             | MEDIA        | 66%       |

Tabella 6 - Reattività dell'Acciaio T (Si: 0,1%wt.) come estensione di lega Zn-Fe, determinata mediante misura sulle sezioni metallografiche.

Table 6 - steel C reactivity as Zn-Fe alloys extension (Si: 0,1%wt.) measured on the metallographic sections.

| TEMPO (s) | µm FLUSSATI | µm NICHELATI | RIDUZIONE |
|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 60        | 27.9        | 22.6         | 19%       |
| 180       | 71.3        | 59.8         | 16%       |
| 300       | 113.7       | 92.4         | 19%       |
| 600       | 208.6       | 191.3        | 8%        |
|           |             | MEDIA        | 16%       |

Tabella 7 - Reattività dell'Acciaio B (Si: 0,3%wt.) come estensione di lega Zn-Fe, determinata mediante misura sulle sezioni metallografiche.

Table 7 - steel B reactivity as Zn-Fe alloys extension (Si: 0,3%wt.) measured on the metallographic sections.

Memorie

7-8/2002

I risultati mostrano che la riduzione di reattività ottenuta varia al variare della composizione chimica dell'acciaio, e dipende principalmente dal tenore di Si. In particolare, la riduzione della dimensione dell'interfaccia fragile risulta trascurabile per gli acciai a basso contenuto di Si, detti ipo-Sandelin, come l'acciaio D, che presentano in ogni caso una scarsa reattività anche quando zincati con il flussante tradizionale (vedi Tabella 4 e Figure 5, 6).

Fortissima si conferma invece l'influenza del flash di Ni su acciai reattivi come l'acciaio T, dove la dimensione dell'interfaccia è ridotta fino ad 1/6 di quella ottenuta con il procedimento tradizionale (vedi Tabella 6 e Figure 7, 8). Ancora rilevante risulta l'azione del flash di Ni-P su acciai contenenti tenori di Si intermedi tra quelli di Sandelin e quelli cosiddetti iper-Sandelin ( $Si > 0,25\%$ ), per i quali si registra una riduzione della dimensione dell'interfaccia fino al 30% (vedi Tabella 5 e Figure 9, 10). Ridotta è infine la limitazione dell'interfaccia su acciai iper-Sandelin, come l'acciaio B (vedi Tabella 7 e Figure 11, 12), per i quali d'altra parte la scarsa efficacia del Ni è ampiamente nota in letteratura.

Nella Figura 4 vengono riportate per gli acciai sperimentati sia le reattività riscontrate sui campioni ottenuti per via tradizionale, sia quelle ottenute in seguito al pretrattamento con Ni-P, in funzione del tenore di Si nell'acciaio. Tale Figura permette di visualizzare in maniera chiara l'effetto indotto dal pretrattamento con flash di Ni-P sulla reattività degli acciai testati. Si osserva che l'andamento della reattività misurata nel caso della zincatura tradizionale segue, rispetto al tenore di Si %, il tipico andamento della curva di Sandelin, già mostrata nella precedente Figura 2. Il pretrattamento con flash di Ni-P modifica tale andamento, provocando la scomparsa del picco di reattività in 0,1% di Si, e diminuendo la propria efficacia man mano che il Si sale a tenori prossimi allo 0,3 % (campo di reattività degli acciai cosiddetti iper-sandelin); i motivi di tale perdita di efficacia del Ni, peraltro nota in letteratura, non sono ancora stati chiariti.

Le Figure 5-12 riportano invece le micrografie delle sezioni effettuate al microscopio elettronico, relative alle due serie di zincature di ciascun acciaio per tempi di permanenza nel fuso di 300s. È possibile rilevare che il Ni, oltre alla citata azione sulla limitazione della dimensione delle fasi Zn-Fe, gioca un ruolo anche nella modifica della loro morfologia. Si osserva infatti su tutti gli acciai trattati con flash Ni-P, sia reattivi che non, (vedi Figure 5-12) una maggiore uniformità dello spessore delle fasi, e la formazione di una fase  $\zeta$  meno dispersa e con cristalli più grandi. Questo fenomeno è in generale favorevole in termini di controllo dello spessore del rivestimento zincato, in quanto la formazione di una fase  $\zeta$  compatta riduce, durante i primi istanti in cui avviene il con-

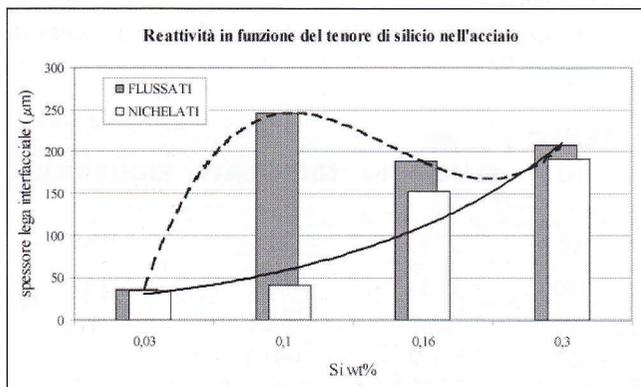


Figura 4 - Istogramma riassuntivo della reattività degli acciai in funzione del tenore di Si misurata dalle sezioni metallografiche dei provini zincati a 450°C per 300 s.

Figure 4 - Steel reactivity as a function of silicon content, relevant to specimens galvanised at 450°C for 300 second, measured by metallographic section.

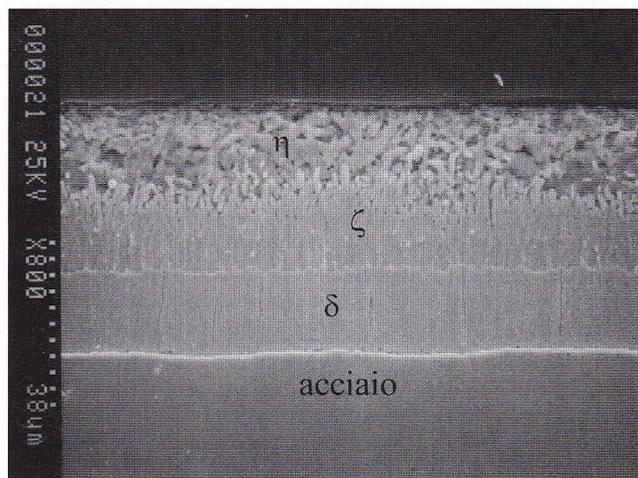


Figura 5 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio D con pretrattamento tradizionale, immerso per 300s a 450°C.

Figure 5 - zinc coating micrography relevant to steel D, coated by traditional galvanising for 300s at 450°C

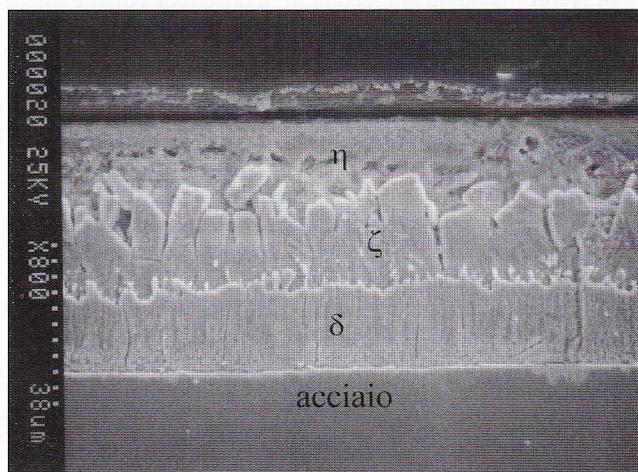


Figura 6 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio D con pretrattamento Ni-flash, immerso per 300s a 450°C.

Figure 6 - zinc coating micrography relevant to steel D, coated by Ni flash pretreatment for 300s at 450°C

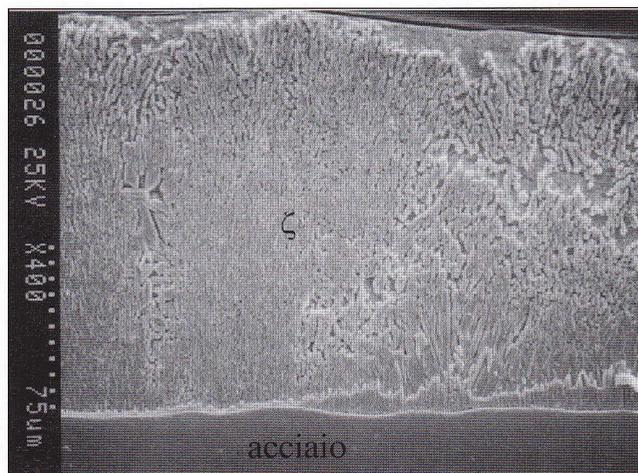


Figura 7 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio T con pretrattamento tradizionale, immerso per 300s a 450°C.

Figure 7 - zinc coating micrography relevant to steel T, coated by traditional galvanising for 300s at 450°C

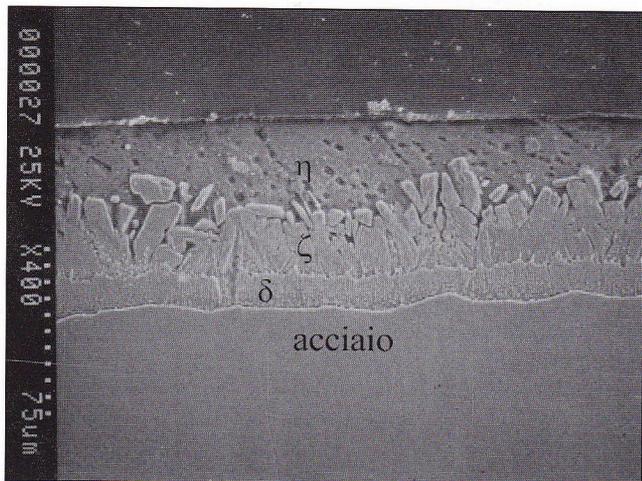


Figura 8 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio T con pretrattamento Ni-flash, immerso per 300s a 450°C.

Figure 8 - zinc coating micrography relevant to steel T, coated by Ni flash pretreatment for 300s at 450°C

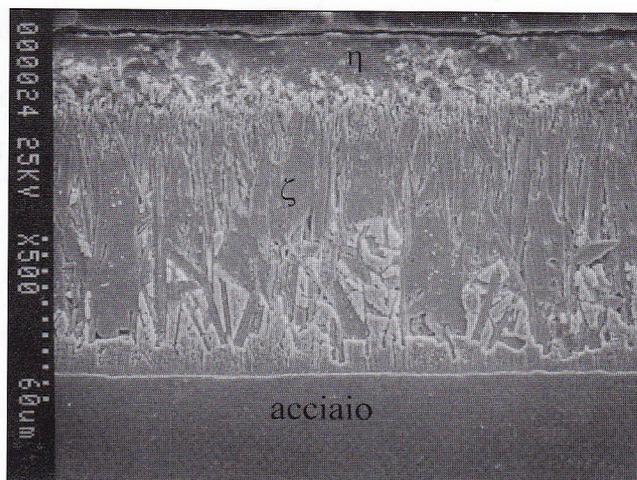


Figura 11 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio B con pretrattamento tradizionale, immerso per 300s a 450°C.

Figure 11 - zinc coating micrography relevant to steel B, coated by traditional galvanising for 300s at 450°C

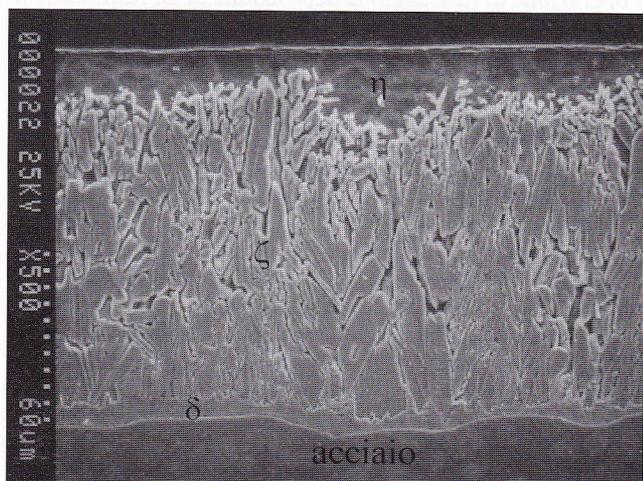


Figura 9 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio C con pretrattamento tradizionale, immerso per 300s a 450°C.

Figure 9 - zinc coating micrography relevant to steel C, coated by traditional galvanising for 300s at 450°C

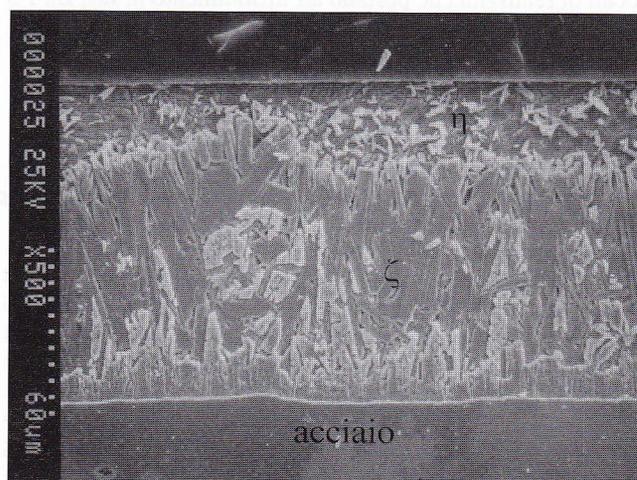


Figura 12 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio B con pretrattamento Ni-flash, immerso per 300s a 450°C.

Figure 12 - zinc coating micrography relevant to steel B, coated by Ni flash pretreatment for 300s at 450°C

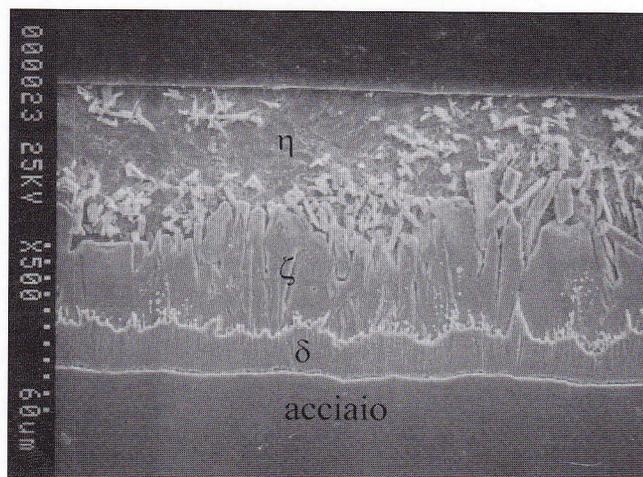


Figura 10 - micrografia della sezione del rivestimento zincato ottenuto sull'acciaio C con pretrattamento Ni-flash, immerso per 300s a 450°C.

Figure 10 - zinc coating micrography relevant to steel C, coated by Ni flash pretreatment for 300s at 450°C

tatto nel fuso tra zinco e ferro, la possibilità di afflusso di zinco fuso alla superficie dell'acciaio. Tale effetto barriera svolto dalla fase ζ costituisce un presupposto importante [2], [7], [8], [9], [14], alla formazione e stabilizzazione della fase δ, morfologicamente continua e compatta, che "sigilla" definitivamente la superficie dell'acciaio, favorendo lo stabilizzarsi di una reazione in controllo diffusivo, che uniforma la crescita dello strato e la regola secondo una legge di tipo parabolico invece che lineare. Un riscontro riguardo al meccanismo esposto può essere osservato in particolare nelle Figure 7-10, dove si osserva, per gli zincati ottenuti con pretrattamento Ni-P, la presenza di una fase δ continua, compatta e di dimensione maggiore di quella formata negli zincati ottenuti mediante flussaggio tradizionale. Dal confronto si evidenzia che l'aumentata dimensione della fase δ comporta una diminuzione della dimensione della fase ζ, e complessivamente una diminuzione della dimensione delle fasi Zn-Fe formate.

La formazione di fasi più compatte sembra in generale contribuire anche alla riduzione delle esplosioni localizzate di reattività (out-burst). Talvolta infatti si verificano, anche per acciai non appartenenti all'intervallo di Sandelin, aumenti

|  |           |
|--|-----------|
| Acciaio trattato (t/a)   | 40.000    |
| Spessore medio della lamiera (mm)                              | 6         |
| Superficie corrispondente acciaio trattato (m <sup>2</sup> /a) | 1.873.300 |

|                       | \$/t  | £/t       | £/m <sup>2</sup><br>di acciaio |
|-----------------------|-------|-----------|--------------------------------|
| Costo zinco           | 1.175 | 2.408.750 |                                |
| Costo lega Zn-Ni 0.5% | 1.345 | 2.757.250 |                                |
| Costo ACD Ni-P        |       |           | 130                            |

Tabella 8 - Vantaggi economici potenziali derivanti dall'applicazione della tecnologia innovativa.

Table 8 - Potential economic advantage derived by new technology application.

|                            | Flux tradizionale + fuso tradizionale |                 |                | Flux tradizionale + fuso contenente 0,06 wt% Ni |                 |                | Questo lavoro |                 |                |
|----------------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------|---|-----------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|
|                            | t/a                                   | Zn/acciai o wt% | Valore Zn M£/a | t/a   | Zn/acciai o wt% | Valore Zn M£/a | t/a           | Zn/acciai o wt% | Valore Zn M£/a |
| Zinco totale consumato     | 3.000                                 | 7,5%            | 7.226          | 2.800   | 7,0%            | 7.070          | 2.600         | 6,5%            | 6.263          |
| Zinco perso in scoria      | 400                                   | 1,0%            | 964            | 400   | 1,0%            | 1.103          | 400           | 1,0%            | 964            |
| Zinco perso in ceneri      | 480                                   | 1,2%            | 1.156          | 480   | 1,2%            | 1.323          | 280           | 0,7%            | 674            |
| Zinco consumato in aderito | 2.120                                 | 5,3%            | 5.107          | 1.908   | 4,8%            | 5.261          | 1.920         | 4,8%            | 4.625          |
| <b>Vantaggio</b>           |                                       |                 |                | <b>200</b>                                      | <b>0,5%</b>     | <b>156</b>     | <b>400</b>    | <b>1%</b>       | <b>720</b>     |

locali di reattività che portano all'affioramento di fasi Zn-Fe fino alla superficie del rivestimento. Gli outburst di reattività causano a livello macroscopico una diminuzione della qualità estetica del rivestimento ed un maggior consumo di zinco.

Oltre alla riduzione degli spessori di zinco applicati, altri aspetti rilevati nel corso della sperimentazione, che fanno intravedere ulteriori vantaggi potenzialmente ottenibili dall'utilizzo della tecnica di pretrattamento con Ni-P, sono legati alla eliminazione pressoché totale dei fumi emessi all'atto dell'immersione dei pezzi nel fuso, e provenienti dalla decomposizione dei sali di flussaggio. Diminuita risulta inoltre la produzione di scoria superficiale (ceneri di zincatura), che nella zincatura tradizionale si formano dalla reazione dello zinco con il flussante, accumulandosi sul pelo del fuso. Tali ceneri, costituite al 98% da zinco puro, devono essere frequentemente rimosse ed eliminate, per evitare che aderiscano ai pezzi zincati all'estrazione dal fuso, e costituiscono una rilevante voce di costo in termini di zinco perduto. Un primo tentativo di valutazione del risparmio ottenibile dall'utilizzo della tecnologia proposta viene riportato nella Tabella 8, in cui, rispetto ad una produzione di 40 000 t/anno di acciaio zincato, vengono confrontati i consumi di zinco annui rispettivamente nel caso di applicazione della tecnologia tradizionale con flussante, applicazione della tecnologia di alligazione del bagno fuso con 0,06wt% di Ni e applicazione del pretrattamento con flash di Ni-P. I dati relativi ai consumi attuali sono stati raccolti presso l'impianto industriale di zincatura Eurozinco S.p.A., mentre i risparmi ottenibili dalla tecnologia di alligazione del fuso con Ni sono quelli dichiarati per la tecnologia Technigalva®. Il flash di Ni-P, oltre alla riduzione di spessore del rivestimento zincato, evitando l'utilizzo di flussante chimico elimina la produzione di fumi all'atto dell'immersione dei pezzi in zinco fuso con notevoli vantaggi ecologici e permette di ridurre drasticamente la produzione di ceneri. Se le premesse verranno successivamente confermate il vantaggio tradotto in risparmio annuo sembra circa 4 volte superiore a quello ottenibile con la tecnologia di alligazione del fuso con Ni, e pari ad oltre il 6% del costo attualmente sostenuto per l'acquisto di zinco.

**CONCLUSIONI**

In questo lavoro è stata dimostrata la possibilità di zincare per immersione a caldo in discontinuo diverse tipologie di acciai per mezzo di un ciclo di zincatura che sostituisce al-

l'operazione di flussaggio la deposizione di un film sottile di Ni. La novità e l'originalità del lavoro risiede nella eliminazione dell'operazione di flussaggio e dei problemi ad essa legati, sfruttando al contempo l'azione di inibizione interfacciale del Ni. Tale azione, nota in letteratura quando il Ni è sciolto nel fuso, si conferma efficace anche quando, come in questo lavoro, il Ni è presente sulla superficie del pezzo ed il fuso conserva la composizione tradizionale. I risultati permettono di stimare l'effetto in termini di contenimento dello spessore di zinco rispetto ad un tipico mix di acciai da zincatura, dove la riduzione del consumo di zinco complessiva supera il 10%. I risultati promettenti sino ad ora ottenuti permettono di proseguire la sperimentazione nella direzione della messa a punto di un nuovo processo di zincatura generale in cui:

1. il Ni è depositato direttamente sul sito della reazione acciaio/zinco
2. possono essere zincati indifferentemente sia acciai cosiddetti reattivi sia non reattivi
3. l'operazione di flussaggio può essere eliminata con conseguente minore quantità di scorie
4. l'efficienza di inibizione del Ni sulla crescita delle fasi Zn-Fe viene aumentata rispetto alle tecniche attualmente utilizzate con notevole vantaggio economico.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] N. Dreulle "Zinc Alloy and Galvanization Process", U.S. Patent 4,238,532 1980
- [2] M.Guttman "Diffusive phase transformation in hot dip galvanising" Mat. Sci. F., Vols 155-156. 1994, pagg. 527-548.
- [3] Sandelin R. W., "Galvanizing characteristics of different types of steel", part 1, Wire and Wire Products, (1940) a, 15(11), 655-676;
- [4] Sandelin R. W., "Galvanizing characteristics of different types of steel", part 2, Wire and Wire Products, (1940) b, 15(12), 721-749;
- [5] Sandelin R. W., "Galvanizing characteristics of different types of steel, part 3, Wire and Wire Products", (1941), 16(1), 28-35;
- [6] Pelerin J., Hoffmann J. and Leroy V., "The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steels", Metall., (1981), 35(9), 870-873;
- [7] Z.W. Chen, N.F. Kennon, J.B. See and M.A. Barter, "Technigalva and The Developments in Batch Hot-Dip

- Galvanizing" JOM, Jan 1992, p. 22-26
- [8] B.D. Notowidjojo, N.F Kennon, and A.L. Wingrove, "Zinc-Nickel Coating A New Galvanizing Technology" Proceedings of Step Into The 90's - Melbourne, Australia, 1989, p. 623-632
- [9] G. Reumont, J. Foct and P. Perrot (University of Lille, France), New possibilities for the galvanizing process: the addition of Manganese and Titanium to the zinc bath, 19a INTERGALVA, Berlino 4-7 Giugno, 2000
- [10] Ph Beguin, M Bosschaerts, D Dhaussy and R Pankert (UM-Zinc, Belgium); and M Gilles (UM Research, Belgium), Galveco, a solution for galvanizing reactive steels, 19a INTERGALVA, Berlino 4-7 Giugno, 2000
- [11] R. Fratesi, N Ruffini, A Mohrenschildt: Use of Zn-Bi-Ni alloy to improve zinc coating appearance and decrease zinc consumption in hot-dip galvanizing, 19a INTERGALVA, Berlino 4-7 Giugno, 2000
- [12] K. Niederstein, M G Oner: Galvanizing automotive underbody parts, 19a INTERGALVA, Berlino 4-7 Giugno, 2000
- [13] P. Vijayan, W. J. van Ooij, J. van Susteren and H G J M Verstappen : Novel flux systems for batch galvanizing processing,, 19a INTERGALVA, Berlino 4-7 Giugno, 2000
- [14] A. Astorre, B. Brevaglieri, M. Cecchini, M. Memmi, S. Natali, F. Pace: Impiego di flussanti non tradizionali per la zincatura di acciai reattivi calmati al silicio, La Met. Italiana 10/2000, pag.43
- [15] D.W. Baudrand: Electroless Nickel plating, ASM Handbook, Surface Engineering, Vol.5 pp.290-299, 1994.
- [16] G. O. Mallory: "Electroless Plating", Ed. American Electroplaters and Surface Finisher Society, 1978.

A B S T R A C T

NON TRADITIONAL USE OF A THIN NICKEL FILM  
IN HOT DIP GALVANISING

*This work regards a research carried out in the field of batch hot-dip steel galvanising aiming*

*at the set-up of a methodology effective for controlling the kinetics of the Zn-Fe reaction and therefore to limit the growth of the intermetallic phases in the zinc coating.*

*Based on the known action of Ni on the kinetics of the interfacial reactions between Zn and Fe, the possibility to use the auto-catalytic deposition of a thin layer of Ni-P as a pre-treatment of the steel before galvanising, is assessed. When used as a pretreatment of steels in general galvanising, the plated Ni-P metallic film acts as a protection of the steel surface against oxidation before immersion into the molten zinc, and makes available locally the inhibiting action of Ni on the growth of the interfacial Zn-Fe phases.*

*The influence of plated Ni-P thin film has been tested not only for the so-called reactive steels (Sandelin steels, i.e. steels having Si content between 0,08wt% and 0,12wt%), but also for non-reactive steels with Si content outside this range, in order to assess the potentiality of the proposed technology on the entire range of steels processed in general galvanising.*

*Optical, electronic microscopy and EDS analysis, made on the cross section of coatings allowed to identify the Zn-Fe phases formed, their morphology and to detect the variations in the Fe-Zn reaction due to the pre-treatment with Ni. Results show that the reactivity reduction varies with the chemical composition of the steel and mainly depends on its Si content. In particular, the contribution of Ni for the reduction of the fragile interface growth is negligible for low Si steels having, i.e. ipo-Sandelin steels (figures 5, 6), which in any case already have low reactivity when galvanised with the traditional flux. On the contrary the influence of the Ni flash on reactive steels (figures 7, 8) is high as the interface growth may be reduced up to 1/6 when compared to that ob-*

*tained with the traditional fluxing procedure. Furthermore considerable is the action of the Ni pre-treatment on steels with Si content intermediate between the Sandelin peek and the so-called iper-Sandelin zone (Si >0,27%). For those the recorded interface extension reduction is up to 30% (figure 9,10). On iper-Sandelin steels (figure 11, 12), the inhibiting action of the Ni-flash is not effective for reducing the interface but on the other hand, the insufficient effectiveness of the Ni in this composition range is widely reported in literature. It has been also found that the Ni-P film, besides its inhibiting action induces the morphology modification of the Zn-Fe phases. Cross-section metallography clearly shows that all steels Ni-P flash pre-treated, either reactive or not reactive, have an increased uniformity of the interface thickness, and show the formation of a less dispersed  $\zeta$  phase and with larger crystals. This phenomenon has a possible favourable influence for the control of the coatings thickness, because the formation of a compact  $\zeta$  phase reduces the possibility of further, direct contact between liquid zinc and the steel surface. This "barrier effect" performed by  $\zeta$  phase during the start of the Zn-Fe reaction, constitutes an important premise to the formation and stabilisation of the  $\delta$  phase, morphologically continuous and compact. It definitively seals the surface of the steel, favouring the stabilisation of a reaction under diffusive control, that makes homogeneous the increase of the layer, and regulate it according to a law vs. time that is parabolic instead of linear. Besides the reduction of the thickness of the coating, Ni-P pre-treatment of steels allows the total elimination of the fumes emitted during the immersion of steel parts in the molten zinc and the reduction of dross formation and surface ashes on the zinc pot, that in traditional galvanising take origin from the reaction between fluxing salts and molten zinc. Bottom dross and ashes, containing up to 95-98 wt.% of pure zinc, must be frequently removed and eliminated and constitute one of the most important items of cost in terms of lost zinc.*