

# Pretrattamento dell'acciaio mediante deposizione di un film sottile di rame nella zincatura per immersione a caldo in discontinuo in bagni Zn-Al

A. Astorre, B. Brevaglieri, M. Cecchini, M. Memmi

*L'obiettivo di questo lavoro è sperimentare la possibilità di sostituire il tradizionale pretrattamento di flussaggio su parti di acciaio destinate ad una zincatura in discontinuo, con una deposizione di uno strato sottile di rame. La sperimentazione è stata condotta verificando innanzitutto l'effettiva possibilità di rivestire l'acciaio con questa metodologia, senza difettosità di copertura, ed effettuando uno studio della cinetica di formazione del rivestimento. È stata inoltre studiata la formazione all'interfaccia acciaio-rivestimento dei composti intermetallici Fe-Al-Zn, documentandone la morfologia e procedendo alla determinazione delle fasi formate e della loro estensione.*

**Parole chiave:** trattamenti superficiali, acciaio, rame

## INTRODUZIONE

L'acciaio, prima di essere zincato per immersione in lega fusa, viene sgrassato in soluzioni alcaline o acide contenenti tensioattivi, e successivamente decapato in soluzioni acide di HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Per evitare trascinalamenti di acido nelle fasi successive, in genere i pezzi dopo l'estrazione dalla soluzione acida, sono lavati in apposite vasche. Dopo il lavaggio, i pezzi sono immersi in una soluzione flussante composta da cloruro di zinco (ZnCl<sub>2</sub>) e cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) nel rapporto in peso da 60/40 e con una densità di 28-30 °Bé, che corrisponde a circa 500 g/l di sale doppio in soluzione. Durante l'immersione nel bagno fuso dei pezzi flussati, si ha emissione di fumi ammoniacali secondo la reazione:



Una parte di cloruro d'ammonio reagisce con il ferro e lo zinco, ma la maggior parte sublima. Dopo aver raggiunto il punto di fusione la composizione tende verso l'eutettico dando origine ad un fuso molto aggressivo.

L'alluminio viene spesso aggiunto ai bagni di zincatura perché la sua presenza è in grado di conferire al rivestimento una serie di proprietà molto desiderate quali: brillantezza, duttilità del rivestimento, riduzione dell'estensione dei composti intermetallici duri e fragili ecc. con miglioramento dell'aderenza del rivestimento. Un'aggiunta di ≈0,06% Al è alla base del processo Polygalva [1].

Tuttavia quando è usato con flussante convenzionale in tenori maggiori dello 0,01%, l'alluminio provoca l'insorgenza di alcuni problemi: il flussante, reagendo con l'Al contenuto nel bagno fuso, causa la formazione di composti che aderiscono alla superficie dell'acciaio, e diminuiscono la bagnabilità da parte del metallo fuso, causando la formazione di difetti (black spots) e zone non rivestite [2].

Altro effetto negativo, la cui entità aumenta all'aumentare

del tenore di Al, è l'emissione di fumi ammoniacali al momento dell'immersione dei pezzi, che rendono insalubre l'ambiente di lavoro. Per queste ragioni generalmente, nella zincatura discontinua, i tenori di alluminio nel fuso non superano valori prossimi allo 0,005%.

In questo lavoro è stata valutata la possibilità di pretrattare i provini con un deposito sottile di rame ottenuto per cementazione, evitando l'operazione di flussaggio. Il film metallico applicato protegge l'acciaio dall'ossidazione prima dell'immersione nel fuso, consentendo al contempo di zincare con tenori più elevati di alluminio in vasca.

La sperimentazione è stata condotta verificando innanzitutto l'effettiva possibilità di rivestire l'acciaio con questa metodologia, senza difettosità di copertura. In secondo luogo è stata eseguita una valutazione della reattività interfacciale Zn/Fe al variare del tenore di alluminio, effettuando uno studio della cinetica di formazione del rivestimento. Per ciascun tenore di alluminio sono stati confrontati i due procedimenti, analizzando sia la cinetica del rivestimento e la morfologia della struttura dello stesso, sia la qualità estetica dei rivestimenti formati.

## MATERIALI E METODI

La composizione chimica dell'acciaio utilizzato, un lamierino da profondo stampaggio a basso tenore di C, è riportata nella tabella 1. L'analisi evidenzia un acciaio al carbonio, basso legato, che nella pratica di zincatura viene classificato come un acciaio "ipo-sandelin" cioè avente percentuale di silicio ridottissima, e quindi, relativamente alla cinetica di formazione delle fasi Zn-Fe, scarsamente reattivo [3], [4], [5], [6]. La dimensione dei provini, dello spessore di 1 mm, è stata 70x50 mm.

È stato utilizzato un bagno fuso di zinco elettrolitico avente purezza 99,9% (zinco Super High Grade) saturato in ferro

C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cu	Cr
0.11	0.01	0.45	0.013	0.006	0.011	0.027	0.048	0.013

Tabella 1 - Composizione chimica degli acciai (wt%).  
Table 1 - Steel chemical composition (wt%).

A. Astorre, B. Brevaglieri, M. Cecchini  
Università di Roma "la Sapienza", Fac. Di Ingegneria, Dip. ICMMPM

M. Memmi, STIL S.r.l.

Memoria pervenuta il 21 giugno 2001

(0,04% a 450°C), ed alligato con tenori crescenti di Al secondo le seguenti percentuali in peso: 0,005%; 0,05%; 0,09%, 0,35%. La composizione dei bagni è stata verificata con analisi ICP (Inductively Coupled Plasma).

La composizione della soluzione acquosa per la deposizione del rame è la seguente: solfato di rame 10g/l, acido solforico 10g/l. La deposizione è stata eseguita a temperatura ambiente, immergendo i provini nell'intervallo di tempo 1÷120 s secondi. La quantità di rame depositata in funzione del tempo è stata valutata per dissoluzione chimica e successiva analisi del soluto mediante assorbimento atomico.

Per la valutazione della crescita del rivestimento zincato sono stati usati due metodi: perdita di peso e osservazione metallografica. Per perdita in peso si intende la variazione di peso del campione prima e dopo la zincatura, previo stripping del campione zincato in soluzione acquosa di acido cloridrico, e contenente un inibitore di corrosione del ferro. La differenza di peso misurata mostra la quantità di ferro che ha reagito con lo zinco, che è proporzionale alla quantità di lega Zn-Fe formata all'interfaccia, e quindi alla reattività. L'osservazione metallografica è stata integrata dall'utilizzo di analisi di punto con tecnica EDS.

Per ciascuna composizione del fuso sono state zincate due serie di campioni. Per la prima serie i provini sono stati zincati seguendo il ciclo tradizionale di zincatura, riportato di seguito:

1. Sgrassaggio (NaOH, T 50-60°C)
2. Risciacquo
3. Decapaggio in acido cloridrico (temperatura ambiente)
4. Risciacquo
5. Flussaggio in ZnCl<sub>2</sub>·3NH<sub>4</sub>Cl 300 g/l (rapporto in peso 60/40, temperatura 70°C)
6. Essiccazione (80°C ca.)
7. Immersione in bagno di zinco saturo di ferro
8. Estrazione e raffreddamento in acqua.

Riguardo alla seconda serie i provini sono stati zincati seguendo lo stesso trattamento eccetto il punto 5, dove al posto del flussaggio è stata eseguita la deposizione di un flash di rame applicato per cementazione.

Per quanto riguarda le zincature, si è operato alle seguenti condizioni per entrambe le tecniche di rivestimento: tempo d'immersione: 30, 60, 180, 360, 540 secondi; temperatura del bagno: 450±3 °C.

### RISULTATI E DISCUSSIONE

La quantità di rame depositata in funzione del tempo, è riportata in figura 1. Per il tempo di deposizione di 40 s, utilizzato in questo lavoro, la quantità di Cu depositata è stata per tutti i campioni compresa tra 1,5 e 2 g/m<sup>2</sup>. Si è scelto tale tempo di deposizione perché per tempi superiori il deposito tende a divenire incoerente e polverulento, mentre per tempi inferiori la porosità residua è risultata in alcuni casi eccessiva e non sempre è assicurato un grado di copertura sufficiente per assicurare la protezione all'ossidazione della superficie dell'acciaio.

Dopo zincatura di oltre 30 provini è interessante notare che la presenza di rame disciolto in ciascun fuso (1,5 l) è ancora inapprezzabile.

Il tenore d'alluminio, invece, tende, nell'arco di ciascuna campionatura, a diminuire, anche se in maniera lieve. Presumibilmente, la riduzione è da imputarsi alla formazione sulla superficie del bagno di un film protettivo di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che limita l'ossidazione superficiale del fuso e quindi l'eccessiva formazione di scorie di superficie. Questa pellicola superficiale viene periodicamente rimossa durante la zincatura, per limitare l'adesione di ossidi sulla superficie dei pezzi zincati, provocando un costante consumo dell'alluminio nel fuso. I grafici seguenti, mostrano il confronto, al variare dei tenori di alluminio, fra le diverse metodologie di pretrattamento,

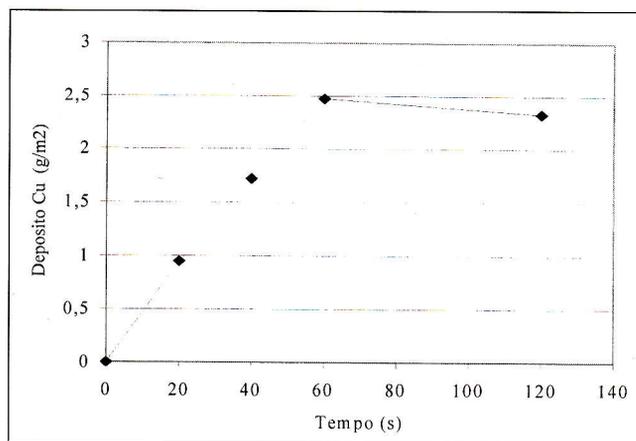


Figura 1 - Cu depositato rispetto al tempo

Figure 1 - Amount of Cu plated against time

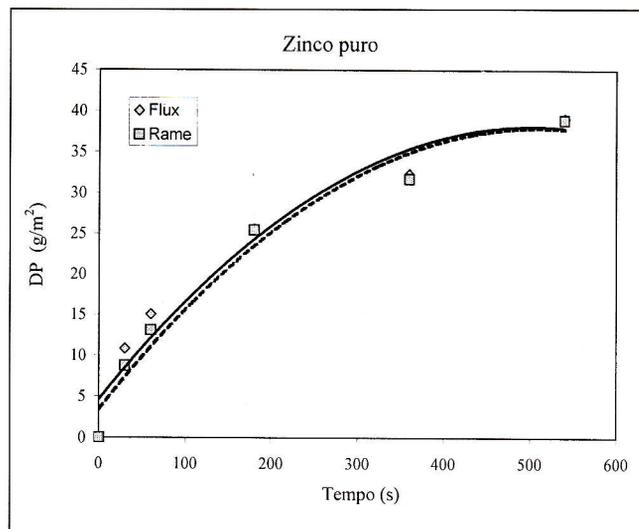


Figura 2 - Perdita in peso: confronto tra flussaggio e ramatura in zinco puro.

Figure 2 - Comparison of reactivity in pure zinc between flux and cementation pre-treatment.

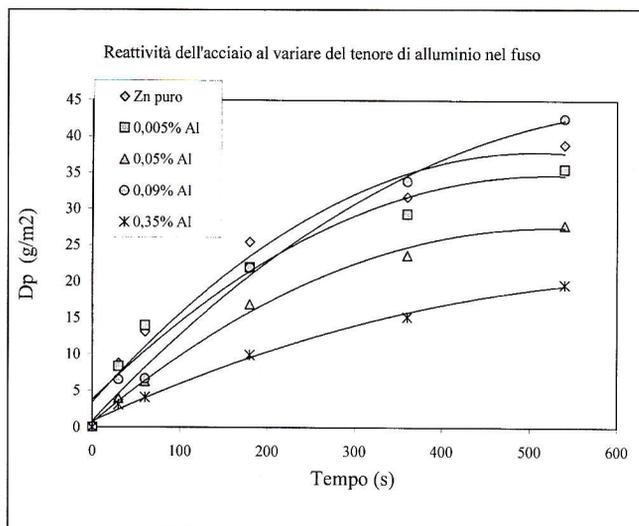


Figura 3 - Valutazione della reattività, per perdita in peso, al variare del tenore di alluminio, nel bagno di zinco a 450°C (pretrattamento con flash di Cu).

Figure 3 - Reactivity evaluation for several aluminium bath concentration of Cu pre-treated specimens, galvanised at 450°C (Cu-flash pre-treatment).

attraverso la misura della perdita in peso.

In figura 2 si confronta la reattività dell'acciaio in zinco puro, a parità di condizioni di zincatura, rispetto ai due metodi di pretrattamento, flussaggio e ramatura. Si evidenzia che il pretrattamento con rame non altera, rispetto a quello tradizionale con flussante, la velocità della reazione interfacciale, dimostrando che il rame non causa alcun effetto d'inibizione sulla crescita delle fasi Zn-Fe. Da questo punto in poi saranno pertanto presentati i risultati ottenuti con il solo pretrattamento con rame.

La figura 3 mostra l'andamento di crescita delle fasi interfacciali, in termini di perdita in peso, al variare del tenore di alluminio, nel bagno di zinco.

Per percentuali dello 0,005% di alluminio, la riduzione dello spessore dei composti intermetallici è piuttosto contenuta, mentre per il tenore 0,05%, la minore crescita interfacciale risulta evidente.

Per tenori prossimi allo 0,1% si nota un brusco aumento di reattività, e quindi un'inversione di tendenza, confermata in letteratura [7].

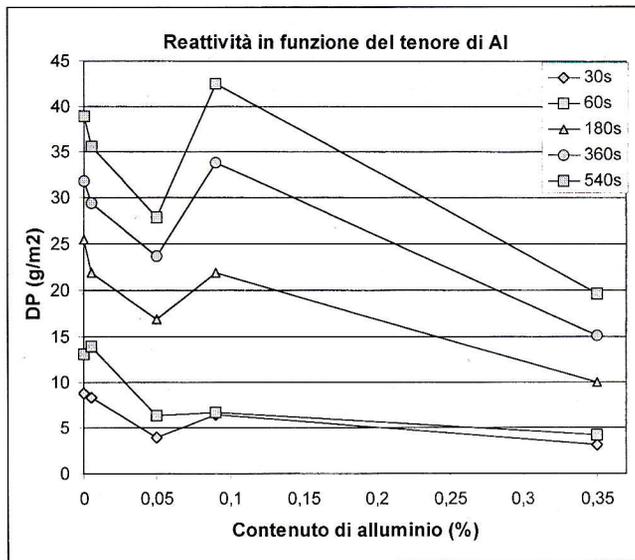


Figura 4 - Andamento della reattività vs contenuto di Al nel bagno fuso di Zn a 450°C (pretrattamento con flash di Cu).

Figure 4 - Reactivity in pure zinc vs. aluminium bath concentration of Cu pre-treated specimens galvanised at 450°C.

Phase	Fe (wt%)	Zn (wt%)	Al (wt%)
$\alpha$ -Fe	70 - 98	0 - 2,3	0 - 27
$\Gamma$	17 - 28	71 - 83	0 - 1,4
$\delta_1$	5,2 - 16	84 - 94	0 - 3,7
$\zeta$	5,2 - 7	93 - 95	0 - 0,7
$Fe_2Al_5$	32 - 45	0 - 23	39 - 56
$FeAl_3$	32 - 42	0 - 14	50 - 62

a) metastable

Phase	Fe (wt%)	Zn (wt%)	Al (wt%)
$\alpha$ -Fe	63 - 95	0 - 4,9	0 - 32
$\Gamma$	6,6 - 8,7	88 - 91	2 - 4
$\delta_1$	6,6 - 12	88 - 93	0 - 1,8
$\zeta$	5,2 - 6,5	92 - 95	0 - 0,8
$Fe_2Al_5$	36	$\leq 19$	45
$FeAl_3$	38	$\leq 8$	55

b) equilibrium

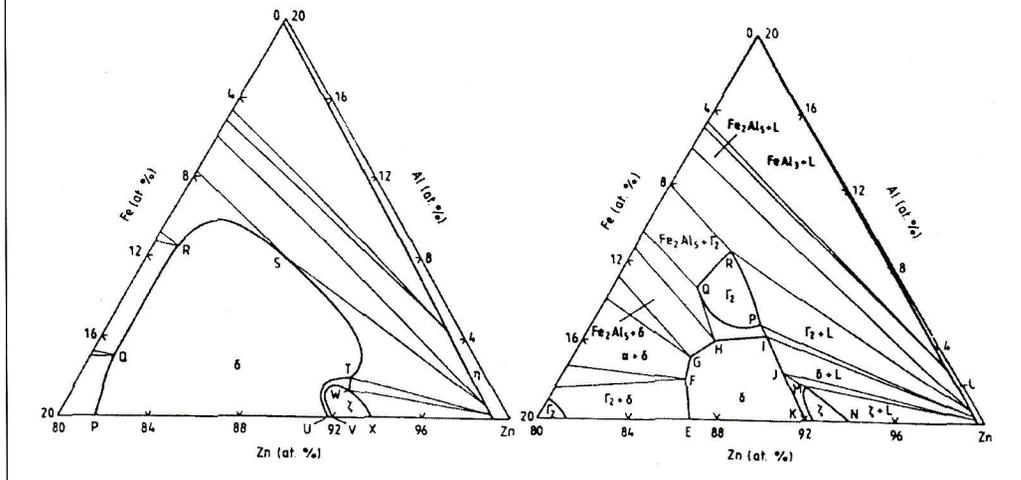


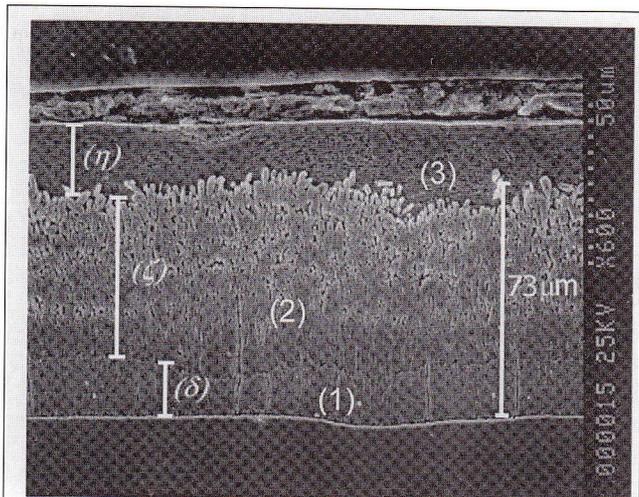
Figura 5 - Diagramma ternario Fe-Al-Zn a 450°C. Composizione delle fasi intermetalliche presenti nel rivestimento a 450°C. Condizioni metastabile (tempo di diffusione < 30 min) di equilibrio (tempo di diffusione  $\geq 1000$  h) [7].

Figure 5 - The Fe-Al-Zn ternary diagram at 450°C. Composition of intermetallic phases present in coatings at 450°C. Metastable (diffusion time < 30 min) and equilibrium (diffusion time  $\geq 1000$  h) conditions [7].

Risulta nota infatti una azione destabilizzante sull'interfaccia svolta dall'Al in tale tenore, che provoca una velocità di crescita anomala dei composti Fe-Zn. Il fenomeno risulta più chiaramente visibile nella figura 4 dove si osserva, per il tenore 0,09% di Al, un aumento di reattività che diviene più evidente all'aumentare del tempo di zincatura. Tale discontinuità si trova all'interno di un intervallo di composizione che va dallo 0,07% allo 0,2% di Al [7], in cui si genera un'instabilità interfacciale che altera la velocità di crescita delle fasi. La valutazione morfologica e composizionale delle sezioni metallografiche, riportata nel seguito di questo lavoro, mostra che al di sotto di tale intervallo si ha sempre formazione di fasi Fe/Zn, mentre al di sopra risulta privilegiata la formazione di fasi Fe/Al. All'interno di tale intervallo di composizione avviene quindi una transizione progressiva da un'interfaccia Fe-Zn ad una Fe-Zn-Al, legata alla elevata affinità dell'alluminio con il ferro.

Il passaggio da un tipo di composto interfacciale all'altro

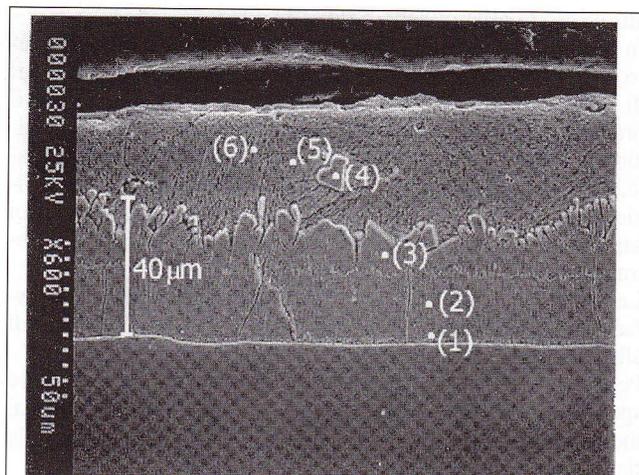
avviene gradualmente e lo stabilizzarsi delle fasi ternarie contenenti Al avviene, al crescere dell'alluminio nel fuso, passando per un intervallo di composizione in cui i composti formati, ancora binari, presentano cinetiche di crescita alterate, il cui esatto meccanismo di formazione rimane tuttavia fonte di controversie. In figura 6 è riportata la micrografia di un rivestimento ottenuto su un campione pretrattato con Cu, e zincato per immersione a caldo in lega di Zn puro a 450°C per un tempo di immersione di 9 min. La struttura è quella tipica di un acciaio non reattivo con presenza delle tipiche fasi  $\delta$ ,  $\zeta$ , e  $\eta$  aventi uno spessore totale di circa 70 mm. Le analisi EDS, nei vari punti, sono riportate nella tabella allegata alla figura stessa, e permettono di confermare il riconoscimento delle fasi formate all'interfaccia acciaio-zinco. Per i tenori di Al 0,005% (Fig. 7) e 0,05% (Fig. 8) si nota ancora la presenza distinta della fasi  $\delta$ ,  $\zeta$ , e  $\eta$ , con spessore totale ridotto rispetto al rivestimento ottenuto in Zn puro, con una riduzione proporzionale all'incremento di alluminio nel fuso



wt%	(1)	(2)	(3)
Fe	10.1	6.3	0.47
Cu	0.6	0.6	0.32
Zn	89.3	93.1	99.21

Figura 6 - Sezione metallografica dell'acciaio trattato con flash di Cu e zincato per 9 min. a 450°C in bagno di Zn puro.

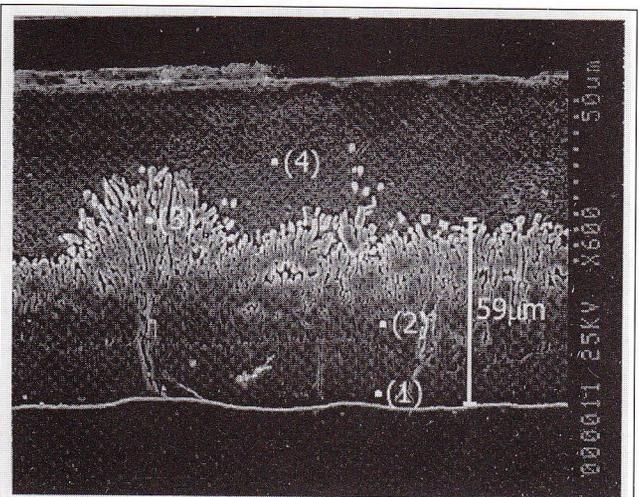
Figure 6 - Metallographic section of Cu-plated surface steel, pure zinc bath hot-dipped for 9 min. at 450°C.



wt%	(1) %	(2) %	(3) %	(4) %	(5) %	(6) %
Al	0.23	0.20	0.10	0.19	0.18	0.39
Fe	11.16	8.01	6.41	5.61	0.66	0.58
Cu	0.74	0.54	0.68	0.62	0.67	0.52
Zn	87.88	91.24	92.81	93.58	98.48	98.52

Figura 8 - Sezione metallografica dell'acciaio trattato con flash di Cu e zincato per 9 min. a 450°C in bagno Zn+Al(0.05%)

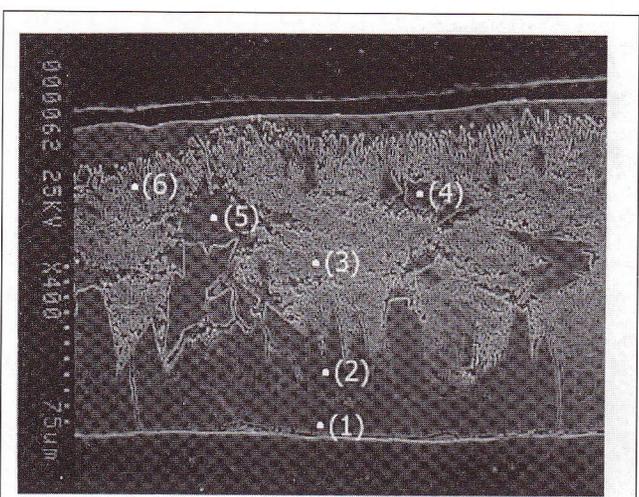
Figure 8 - Metallographic section of Cu-plated surface steel, Zn+Al(0.05%) hot-dipped for 9 min. at 450°C.



wt%	(1)	(2)	(3)	(4)
Al	0.05	0.23	0.17	0.38
Fe	10.26	6.73	5.98	0.41
Cu	0.79	0.55	0.88	0.54
Zn	88.90	92.48	92.98	98.67

Figura 7 - Sezione metallografica dell'acciaio trattato con flash di Cu e zincato per 9 min. a 450°C in bagno Zn+Al(0.005%)

Figure 7 - Metallographic section of Cu-plated surface steel, Zn+Al(0.005%) hot-dipped for 9 min. at 450°C.



wt%	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Al	0	0.39	0.61	0.47	0.18	0.32
Fe	9.22	6.43	5.87	5.85	0.68	5.97
Cu	0	0	0	0	0	0
Zn	90.78	93.19	93.52	93.68	99.14	93.71

Figura 9 - Sezione metallografica dell'acciaio trattato con flash di Cu e zincato per 9 min. a 450°C in bagno Zn+Al(0.09%)

Figure 9 - Metallographic section of Cu-plated surface steel, Zn+Al(0.09%) hot-dipped for 9 min. at 450°C.

Per i campioni zincati nel fuso contenente 0,09% di Al l'interfaccia risulta ancora costituita da fasi Fe/Zn. L'osservazione metallografica conferma inoltre i valori elevati di spessore interfaciale già anticipati dalle perdite di peso (Fig. 9). Le analisi EDS mostrano che le fasi formate sono ancora fasi Zn-Fe, con l'alluminio presente in tracce, ma non in tenori tali da far ipotizzare la formazione di una fase ternaria.

Quando il contenuto di Al è di 0,35% lo spessore della lega

interfaciale risulta notevolmente ridotto rispetto ai casi precedenti (Fig. 10). L'analisi EDS mostra che il rivestimento è costituito da un'interfaccia Fe-Al-Zn e da uno strato esterno di Zn puro.

La morfologia del rivestimento risulta pertanto radicalmente mutata, e denota la scomparsa delle tipiche fasi presenti in zincatura a favore di una fase ternaria contenente alluminio. In figura 5 sono riportati i diagrammi di fase ternari stabile (tempo di diffusione  $\geq 1000$  h) e metastabile (tempo di diffu-

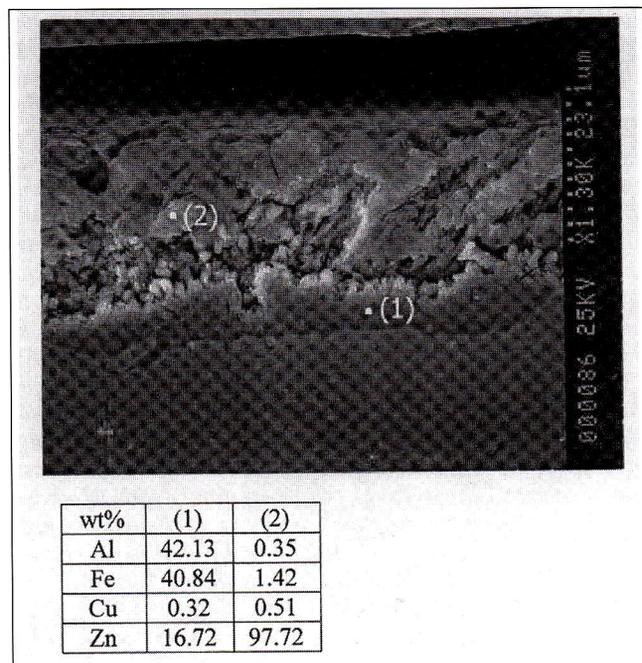


Figura 10 - Sezione metallografica dell'acciaio trattato con flash di Cu e zincato per 9 min. a 450°C in bagno Zn+Al(0.35%)

Figure 10 - Metallographic section of Cu-plated surface steel, Zn+Al(0.35%) hot-dipped for 9 min. at 450°C.

sione <30 min) relativi ai composti Zn-Fe-Al a 450°C. Studi recenti hanno mostrato che il campo d'esistenza delle fasi formate all'interfaccia acciaio/rivestimento, è più ampio nel campo metastabile che in condizioni d'equilibrio [7]. In particolare i valori di composizione ottenuti all'analisi EDS all'interfaccia permettono di ricondurre la fase evidenziata alla struttura metastabile Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Zn<sub>x</sub> (Figura 5). Riguardo la qualità del rivestimento, i campioni, per tutti i tempi d'immersione, sono completamente rivestiti e presentano un aspetto brillante.

CONCLUSIONI

E' stata verificata l'effettiva possibilità di zincare superfici di acciaio usando la deposizione di un film sottile di Cu, in

sostituzione al metodo tradizionale di flussaggio, prima dell'immersione in lega fusa di Zn - 0,35%Al. Il rivestimento ottenuto risulta continuo, aderente e brillante. L'eliminazione del flussante tradizionale permette di ottenere rivestimenti con leghe di Zn contenenti tenori di Al tradizionalmente non utilizzabili nella zincatura discontinua. All'aumentare del tenore di alluminio la cinetica di crescita delle fasi interfacciali Zn-Fe viene progressivamente inibita, fino alla loro completa eliminazione a partire da un tenore di Al dello 0,35%, dove sono sostituite dalla formazione di uno strato sottile di fase Fe-Al-Zn. Oltre all'azione inibente dell'alluminio, il pretrattamento con flash di rame permette anche di eliminare l'emissione di fumi durante l'immersione dei pezzi, e riduce drasticamente la formazione di scorie e ceneri sulla superficie del fuso, che risultano invece cospicue nella zincatura tradizionale a causa dell'interazione chimica tra il flussante e lo zinco fuso.

BIBLIOGRAFIA

[1] N. Dreulle "Zinc Alloy and Galvanization Process", U.S. Patent 4,238,532 1980

[2] 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

[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] M.Guttman "Diffusive phase transformation in hot dip galvanising" Mat. Sci. F., Vols 155-156. 1994, pagg. 527-548.

A B S T R A C T

THIN FILM COPPER PLATING AS STEELS PRETREATMENT FOR BATCH HOT DIP ZN-AL COATINGS

The works aims at verifying the possibility of substituting the traditional NH<sub>4</sub>Cl+2ZnCl<sub>2</sub> flux treatment with a Copper thin film plated on steel parts before batch hot dip galvanising.. The objective is to use Zinc alloyed with Aluminium at a level greater than that allowed by a traditional hot dip galvanising as its traditional inhibitory effect of the growth kinetics of Zn-Fe interfacial compound, is well known. By substituting the traditional flux with the copper it is, furthermore, possible to eliminate qualitative and environmental problems, due to the production of polluting gasses also in presence of low percentages of aluminium in the molten Zn

bath (1) (2). Experiments allowed, first of all, to verify the effective possibility of galvanising the steel by using this methodology, and to obtain coatings without coverage defects. Moreover, the coating growth kinetics was ascertained together with the identification and extension of the phases formed at the steel/coating interface. The chemical composition of the steel sheet used, may be found in table 1. Analysis show a low carbon steel, "hypo-sandelin" (3), (4), (5), (6), i.e. with low silicon and, therefore, scarcely reactive. Samples dimension was 70x50x1 mm. A iron saturated molten Zn bath (Fe = 0,04% at 450°) has been used, alloyed with increasing Al content, according to the following weight percentages: 0.005%; 0.05%; 0,09%; 0.35%. For Cu deposition an aqueous solution is used with the following

MEMORIE

composition:  $\text{CuSO}_4$  10g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10g/l. Hot dip galvanizing was performed as follows: immersion time: 30, 60, 180, 360, 540 seconds, molten bath temperature  $\approx 450^\circ\text{C}$ . In the first place results show (see figure 2 and figure 6) that the copper flash pre-treatment does not modify the kinetic growth and the morphology of the developed coating. On the other hand, figure 3 shows the relationship between the interface phases growth, measured as weight loss, and the Al content in the zinc bath. In case of 0,005% Al, the reduction of thickness of intermetallic phases can be considered insignificant; on the contrary, at 0,05% Al the decrease of the interfacial growth is evident. At 0.09% Al a clear inversion occurs, witnessed by a great interface growths, as already reported in the literature (7).

This phenomenon is even more clear in figure 4, where an increased reactivity may be observed approaching 0.1%Al, becoming more evident as hot dip immersion time increases. Such a discontinuity is observed within the composition range from 0.07% to 0.2%Al (7), within which an interfacial instability is generated that alters the interface growth velocity of the phases. At the lower end of the Al range, Zn-Fe interfacial phases are formed, while beyond the higher end

the formation of Al-Fe-Zn ternary phases occurs. When the content of Al is up to 0.35%, the thickness of the interfacial phases is highly reduced (figure 10). EDS analysis shows the presence of a Fe-Al-Zn ( $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{-Zn}_x$ ) the coating at the interface (figure 5) while the outer part is pure Zn. The morphology of the coating is therefore radically changed as the typical phases of the galvanising process are missing substituted by a ternary phase containing Al. Micrographs and EDS analysis of figures 6-10, show the coatings cross-sections obtained at different content of Al. Observing the coatings morphology and the composition it is possible to recognise the presence of traditional  $\delta$ ,  $\zeta$ ,  $\epsilon$   $\eta$  phases up to 0.09% Al and the formation of ternary phase at 0.35%Al. Furthermore indications concerning the evolution of reactivity vs. Al content, measured by weight loss, are confirmed. Coated samples are completely coated, with a shining surface at all immersion times. As a conclusion, Copper flash pre-treatment allows Zn-Al alloys coatings, with Al above the limit set by the traditional chemical flux. Increasing progressively the Al level the interface Zn-Fe phases may be reduced and eliminated eventually with the formation at 0.35%Al of a ternary Fe-Al-Zn phase.

11-12/2002