

**Università di Roma “La Sapienza”**



Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali e delle Materie Prime

XXV Ciclo

Tesi di Dottorato

**Caratterizzazione microstrutturale e meccanica di rivestimenti colorati innovativi ottenuti tramite bagni di zincatura con l'aggiunta di Titanio.**

Tutor

Prof Stefano Natali

Dottoranda

Ing. Laura Zortea

Coordinatore

Prof. Giuseppe Bonifazi

Los colores, como los lineamientos, siguen los cambios de las emociones.  
*(Pablo Picasso)*

## Indice

1 Introduzione .....	5
2 Stato dell'arte .....	6
2.1 Generalità .....	6
2.1.1 Protezione passiva.....	7
2.1.2 Protezione attiva .....	7
2.2 Resistenza alla corrosione dell'acciaio zincato a caldo .....	8
2.3 Metallurgia della zincatura a caldo .....	12
2.4 Effetto del titanio sui rivestimenti zincati .....	17
3 Materiali e metodi .....	21
3.1 Materiali .....	21
3.2 Metodi .....	23
3.2.1 Valutazione del colore.....	23
3.2.1.1 Fenomeno: colore di interferenza.....	23
3.2.1.2 Misura del colore.....	24
3.2.2 Caratterizzazione strutturale.....	28
3.2.3 Caratterizzazione meccanica .....	29
3.2.3.1 Prove di impatto.....	29
3.2.3.2 Prove di imbutitura statica .....	30
3.2.3.3 Prova di piegatura .....	31
3.2.3.4 Prove di indentazione Vickers .....	33
4 Risultati e discussione .....	34
4.1 Il colore .....	34
4.1.1 Test Kesternich .....	34
4.1.2 Test ambiente urbano .....	37
4.1.3 Test ambiente rurale .....	41
4.1.4 Test ambiente marino .....	45
4.1.5 Test ambiente marino-industriale.....	49
4.1.6 Esposizione indoor .....	53
4.1.7 Misure spettroradiometriche.....	54
4.2 La caratterizzazione strutturale.....	57
4.2.1 Zinco con lo 0.5% di titanio in peso.....	57
4.2.2 Zinco con lo 0.2% di titanio in peso.....	60
4.2.3 Diffrazione di raggi X .....	63

---

4.2.4 Osservazioni sul rivestimento dopo le prove in camera Kesternich .....	66
4.3 Le caratterizzazioni meccaniche dinamiche .....	69
4.4 Le caratterizzazioni meccaniche statiche .....	73
4.4.1 Prove di imbutitura statica .....	74
4.4.2 Prove di flessione a momento costante .....	78
4.4.3 Prove di microdurezza .....	87
5 Colori .....	90
5.1 I colori ottenuti con la zincatura .....	90
5.2 Parallelo con i colori del titanio passivato .....	92
6 Ulteriore ricerca sull'ottimizzazione della lega .....	96
6.1 Il problema della scoria prodotta dalla lega zinco titanio .....	96
6.2 Scelta degli elementi da alligare per migliorare la finitura .....	97
6.3 Aggiunta del rame .....	98
6.4 Aggiunta dell'argento .....	101
7 Conclusioni .....	105
Bibliografia .....	108

## 1 Introduzione

L'oro e il rame sono i soli metalli propriamente colorati, gli altri metalli presentano una colorazione che va dal grigio al bianco, ma sotto alcune condizioni, reagendo con atmosfere o con ambienti aggressivi, questi si ricoprono di uno strato di prodotti di corrosione e assumono una colorazione superficiale [1].

Anche zinco, piombo e cromo possono produrre, se sottoposti a processi di invecchiamento, molteplici effetti cromatici.

Queste colorazioni possono essere apprezzate in alcune applicazioni, ad esempio architettoniche o decorative. Il colore è infatti capace di cambiare radicalmente l'aspetto di un'opera e modificare le sensazioni che trasmette.

I rivestimenti metallici sono applicati per diversi scopi. Possono essere utilizzati per ottenere una maggiore resistenza alla corrosione, un'adeguata resistenza all'usura o per migliorare l'aspetto di un manufatto. Di primaria importanza è la resistenza alla corrosione; fornendo una barriera tra il substrato e l'ambiente o proteggendolo catodicamente, i rivestimenti metallici lo preservano dalla corrosione [2].

L'uso di rivestimenti in zinco e leghe di zinco sugli acciai è una delle tecniche commercialmente più importanti usate per proteggere i componenti esposti all'ambiente esterno.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare l'effetto del titanio sui rivestimenti zincati, in quanto l'aggiunta di questo elemento comporta una colorazione della superficie.

Si è cercato così di unire l'effetto protettivo della zincatura alla bellezza di una colorazione resa solida al ricoprimento grazie alla formazione di ossidi superficiali, e ovviare così ai problemi dei sistemi duplex zincatura-verniciatura.

I rivestimenti così ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale e meccanico, per poterne valutare l'affidabilità e il campo di applicazioni.

## 2 Stato dell'arte

### 2.1 Generalità

L'acciaio esposto all'ambiente esterno, senza una opportuna protezione, subisce una degradazione che causa nel tempo una progressiva perdita delle sue caratteristiche.

Il progressivo attacco arrecato dalla corrosione ai manufatti d'acciaio determina una diminuzione graduale delle resistenze meccaniche e dei carichi sostenibili, a causa della riduzione delle sezioni resistenti. Oltre ad un peggioramento della resistenza strutturale, la corrosione determina anche un sensibile danno alla qualità estetica dei manufatti [3].

La zincatura si ottiene per immersione in un bagno alla temperatura di circa 450 °C. Il rivestimento che si forma sull'acciaio non è semplicemente deposto, come avviene con le vernici o i rivestimenti elettrolitici, in quanto, durante l'immersione, si formano una serie di intermetallici che uniscono con continuità substrato e rivestimento.

Questo protegge in modo efficace l'acciaio esposto a diverse atmosfere. La protezione avviene con un duplice meccanismo: per effetto barriera, frapponendosi tra la superficie dell'acciaio e l'atmosfera aggressiva e per protezione catodica, corrodendosi al posto dell'acciaio a causa della differenza di potenziale elettrochimico tra i due metalli. Questa protezione attiva fa sì che in caso di graffi e piccole aree scoperte, lo zinco circostante protegga l'acciaio corrodendosi al suo posto.

I prodotti della corrosione tendono, inoltre, ad impedire all'ossigeno e alle specie aggressive di venire a contatto con la superficie scoperta dell'acciaio.

Inoltre lo zinco riesce a penetrare e a rivestire manufatti dalle forme complesse, ricoprendo tutte le superfici.

La zincatura consente anche un facile monitoraggio della corrosione in quanto è esente da fenomeni che causano la mimetizzazione della corrosione, come può accadere al di sotto di uno strato di verniciatura invecchiato.

La fase di progettazione deve prevedere un corretto sistema preventivo per poter preservare la durata nel tempo delle caratteristiche strutturali di un manufatto di acciaio.

La corrosione deve essere affrontata con soluzioni affidabili nei differenti ambienti di esposizione, efficienti e praticabili dal punto di vista tecnico ma anche compatibili dal punto di vista economico e gradevoli dal punto di vista estetico.

### 2.1.1 Protezione passiva

L'impiego dei rivestimenti metallici costituisce uno dei metodi più comuni di prevenzione della corrosione [4]. Fra le qualità più importanti che deve possedere un rivestimento metallico, vi sono la continuità, l'uniformità superficiale e l'assenza di porosità del deposito.

Se il rivestimento è continuo e non poroso, la protezione nei confronti del metallo-base è completa in quanto l'attacco corrosivo interessa solo il metallo che costituisce il rivestimento.

Quindi uno strato di rivestimento metallico continuo ed uniforme offre una protezione di tipo passivo, poiché è impermeabile alle specie aggressive.

La zincatura a caldo realizza un rivestimento impermeabile di zinco sulla superficie dell'acciaio e la sua efficacia anti-corrosiva è rafforzata in modo determinante dagli effetti aggiuntivi dell'accoppiamento tra i due metalli.

I metalli utilizzati come rivestimento anticorrosivo si caratterizzano per velocità di corrosione molto basse. In queste condizioni, il metallo, come nel caso dell'accoppiamento zinco-ferro, è in grado di proteggere durevolmente l'acciaio sottostante.

Questo tipo di protezione presenta dei limiti. I rivestimenti funzionano solo se si riesce ad assicurare nel tempo il perfetto isolamento della superficie dell'acciaio dall'ambiente.

Durante le fasi di movimentazione, stoccaggio, trasporto, montaggio ed utilizzo dei manufatti in acciaio, si possono originare piccole crepe o distacchi nel rivestimento, a causa di urti, incisioni, abrasioni. Nel caso del rivestimento zincato però si viene a formare una cella galvanica e lo zinco, attorno al punto del danno, si corrode. I prodotti della corrosione formati da ossidi e carbonati di zinco precipitano sulla superficie dell'acciaio e lo proteggono. In questo caso si parlerà di protezione attiva.

### 2.1.2 Protezione attiva

Il meccanismo alla base della protezione attiva è la protezione catodica. La corrosione non è altro che il consumo degli elettroni del metallo di base durante il processo ossidativo. Una contromisura efficace per bloccare tale processo consiste nel fornire continuamente elettroni, in modo che esso si presenti perennemente nella sua forma ridotta. Ciò si può ottenere generando una corrente, cioè un sistema di trasporto di elettroni verso il metallo da

proteggere, mediante l'applicazione di tensioni elettriche. In alternativa, molto più semplicemente, lo stesso risultato si raggiunge attraverso il contatto con un altro metallo che effettui la cessione dei suoi elettroni, ossidandosi. Questo è ciò che realizza efficacemente l'accoppiamento tra l'acciaio e lo zinco, in cui lo zinco si ossida a favore dell'acciaio.

In termini di potenziale, ciò equivale a dire che la protezione catodica, si ottiene imponendo al metallo da proteggere un valore del potenziale tale da portarlo nella condizione di catodo, sede della riduzione nella reazione di ossido-riduzione propria dei fenomeni corrosivi [3].

Il contatto con conduzione elettrica tra due metalli con differenti potenziali elettrochimici, in presenza di condensa conduttiva, ha come conseguenza l'accelerazione della corrosione per il metallo che presenta il potenziale elettrochimico minore (meno nobile), che cede elettroni al metallo con potenziale elettrochimico maggiore (più nobile).

Per la differenza dei potenziali standard dei due metalli, nel contatto tra loro, lo zinco si comporta da anodo corrodendosi in luogo dell'acciaio che si porta nelle condizioni di potenziale di protezione.

La protezione catodica dello zinco interviene a preservare dalla corrosione anche le piccole aree non ricoperte perfettamente, nel caso di difetti quali graffiature o scalfitture superficiali che interrompono la continuità del rivestimento. La corrosione dell'acciaio in quelle zone o non si innesca del tutto o avviene con velocità molto bassa. Questo effetto protettivo è tanto più evidente quanto più umida è l'atmosfera e quanto più conduttiva è la condensa che si forma sui pezzi.

In linea di principio, ogni metallo con potenziale elettrochimico più basso del ferro potrebbe essere utilizzato per conferire la protezione catodica. Soltanto alcuni metalli, però, se sottoposti a processi metallurgici, sono in grado di formare, come lo zinco, composti intermetallici con il ferro dell'acciaio di base, garantendo al rivestimento uniformità e adesione.

## 2.2 Resistenza alla corrosione dell'acciaio zincato a caldo

La zincatura a caldo offre, come si è visto, una protezione molto efficace alle normali condizioni ambientali. Bisogna però tener conto del fatto che la resistenza del rivestimento alla corrosione è influenzata da numerosi fattori (inquinamento, acidità, composizione dell'acqua, temperatura, ecc.) che spesso agiscono in maniera concomitante [3].



La norma UNI EN ISO 14713 fornisce indicazioni sulla perdita annuale media di spessore del rivestimento zincato, in base all'aggressività dell'ambiente (secondo la norma ISO 9223). In questo modo si può prevedere la velocità di corrosione dello strato zincato e quindi la durata della protezione che offre.

Codici	Categoria di corrosività	Rischio di corrosione	Perdita media spessore di zinco ( $\mu\text{m}/\text{anno}$ )
C1	Interno: asciutto	Molto basso	<0.1
C2	Interno: condensa occasionale Esterno: area entroterra urbana o costiera temperata	Basso	da 0.1 a 0.7
C3	Interno: alta umidità, leggero inquinamento dell'aria Esterno: area entroterra urbana o costiera temperata	Medio	da 0.7 a 2
C4	Interno: piscine, impianti chimici, ecc. Esterno: area industriale entroterra o costiera urbana	Alto	da 2 a 4
C5	Esterno: area industriale con alta umidità o area costiera ad alta salinità	Molto alto	Da 4 a 8
Im2	Acqua marina in regioni temperate	Molto alto	da 10 a 20

Figura 1 Categorie di corrosività secondo UNI EN ISO 14713 [3]

L'agente principale nella corrosione atmosferica dello zinco è il biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) che risulta essere determinante per l'ordine di grandezza della velocità di corrosione dello strato di rivestimento. In condizioni normali, cioè in presenza di umidità relativa all'incirca del 70% o superiore, la velocità di corrosione del metallo è proporzionale alla concentrazione di  $\text{SO}_2$ . Il contributo di altri inquinanti, quali sali,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  ecc. è meno rilevante.

Per durata in servizio fino alla prima manutenzione si intende l'intervallo di tempo che trascorre dal momento in cui si applica il rivestimento iniziale fino al momento in cui il deterioramento (la consumazione) del rivestimento stesso rende necessarie operazioni di manutenzione per il ripristino della protezione del metallo base. Nella norma UNI EN ISO 14713 si trova una

previsione di tale durata, effettuata sulla base di dati di composizione dell'aria, rilevati tra il 1990 e il 1995, quando i valori di concentrazione di SO<sub>2</sub> in atmosfera erano sensibilmente più elevati di quelli attuali.

Tabella 1 Durata di un rivestimento zincato di 70µm fino alla prima manutenzione

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

Ne consegue che, seguendo le indicazioni della UNI EN ISO 14713, il progettista dell'anti-corrosione risulta ampiamente tutelato.

La mappatura continua della qualità dell'aria in Italia conferma un trend di riduzione dell'inquinamento da SO<sub>2</sub> consistente e progressivo, dovuto all'applicazione di leggi nazionali e direttive comunitarie.

In area costiera urbana (con apprezzabile tasso di inquinamento) un rivestimento di 100 µm svolge la sua azione all'incirca per 25 anni, ben oltre la durata di qualsiasi antiruggine o verniciatura. Infatti, secondo gli standard di riferimento per costruzioni realizzate in acciaio, le previsioni di durata alla prima manutenzione dei sistemi anti-corrosivi polimerici e delle vernici in genere non superano i 10 anni.

Non si dovrebbe mai usare la zincatura da sola per proteggere l'acciaio, quando si è in presenza di:

- soluzioni acide
- soluzioni alcaline forti

L'acidità è il principale aggressore dei rivestimenti di zinco. Infatti, per valori di pH al di sotto di 5,5, il grado di corrosione avanza molto rapidamente. Esempi di acidità riguardano le cosiddette "piogge acide" prodotte dal passaggio di precipitazioni attraverso atmosfere inquinate, nelle quali, dilavando i gas a base di zolfo presenti, si arricchiscono di ioni H<sup>+</sup>.

Negli ambienti particolarmente inquinati, come quelli urbani e industriali, lo zolfo e i suoi ossidi, in presenza di umidità, riescono a distruggere parzialmente il rivestimento superficiale di zinco, intaccando gli strati metallici sottostanti e favorendo, quindi, l'avanzamento della corrosione.

Alcuni paesi europei dispongono di “carte geografiche della corrosione”, stabilite sulla base delle precipitazioni acide, che indicano la durata prevista della zincatura negli ambienti esposti prima che si esaurisca tutto il rivestimento [5].

I rivestimenti di zinco tollerano in maniera maggiore le sostanze alcaline, riuscendo a resistere fino a valori di pH pari a 12,5.

Nelle zone costiere la resistenza della zincatura dipende dalla presenza di cloruri nell'atmosfera (ad esempio cloruro di sodio), anche se questi ultimi aggrediscono la superficie zincata in modo più leggero di quanto non facciano con l'acciaio.

Gli acciai zincati a caldo, ad esempio, resistono abbastanza bene all'aggressività dell'acqua di mare per la presenza di ioni calcio e magnesio che, inibendo l'azione dei cloruri, favoriscono la formazione di strati protettivi. Analogo fenomeno si riscontra nelle acque dolci dove, la presenza degli stessi elementi (calcio e magnesio), favorisce la passivazione dello zinco superficiale, ossia la formazione di uno strato di ossido di zinco inerte e insolubile che protegge lo zinco stesso dal contatto con l'acqua.

Una stima grafica della durata in esercizio dei manufatti zincati a caldo nei vari ambienti, si può osservare nella figura 2, dove si può notare ad esempio l'eccellente protezione offerta da questo tipo di rivestimenti nelle zone rurali.

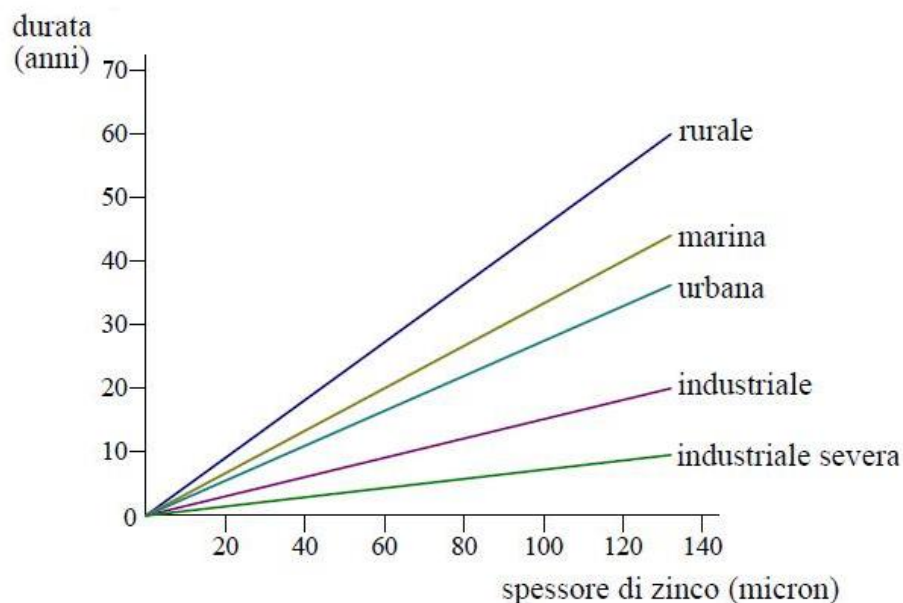


Figura 2 Durata in anni del rivestimento di zinco in diverse condizioni ambientali [6]

## 2.3 Metallurgia della zincatura a caldo

Il rivestimento che si ottiene dal processo di zincatura a caldo è caratterizzato da una serie di composti intermetallici ( $\Gamma$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ ) che sono il risultato di differenti reazioni che avvengono tra il ferro dell'acciaio e lo zinco del bagno fuso.

L'acciaio, gli strati di lega e lo zinco più esterno determinano una struttura molto complessa, con una gamma di diverse proprietà.

In effetti, i composti intermetallici presentano struttura cristallina e composizione chimica differente.

Per descrivere la morfologia ed il campo di esistenza dei vari composti si utilizza il diagramma ferro-zinco (riportato in figura 3) [7] [8].

Le fasi intermedie sono quattro, con contenuto in ferro via via crescente dall'esterno verso l'interno:

- Fase eta ( $\eta$ ): è la più superficiale, contiene una concentrazione di ferro  $< 0,008\%$  in peso; si può affermare che sia costituita da zinco quasi puro, saturo in ferro, la cui struttura cristallina è quella esagonale compatta (tipica dello zinco);
- Fase zeta ( $\zeta$ ): corrisponde al composto  $\text{FeZn}_{13}$  con struttura monoclinica e concentrazione in ferro oscillante fra il 5% e il 6% in peso. La fase zeta  $\zeta$  presenta una struttura lamellare nella zona a contatto con la fase  $\eta$  sovrastante, mentre, la zona a contatto con la fase sottostante  $\delta$  è caratterizzata da una struttura più compatta;
- Fase delta ( $\delta$ ): contiene una concentrazione in ferro fra il 7% e l'11,5% in peso di composizione  $\text{FeZn}_{10}$ , a struttura esagonale compatta. Si presenta come una fase dall'aspetto colonnare.
- Fase gamma ( $\Gamma$ ): corrisponde al composto  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  con struttura cubica a corpo centrato ed è caratterizzata da una concentrazione di ferro compresa tra il 21% e il 28% in peso. Questa fase presenta uno spessore estremamente ridotto (circa  $1\mu\text{m}$ ) e ciò rende difficile la sua individuazione e caratterizzazione. Per tempi di immersione del pezzo da zincare molto lunghi, alla temperatura di  $450^\circ\text{C}$ , all'interfaccia fra la fase gamma e la fase delta può formarsi un composto intermetallico di composizione  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  con struttura cubica a corpo centrato (CCC) che sul diagramma Fe-Zn viene indicata come fase  $\Gamma_1$ .

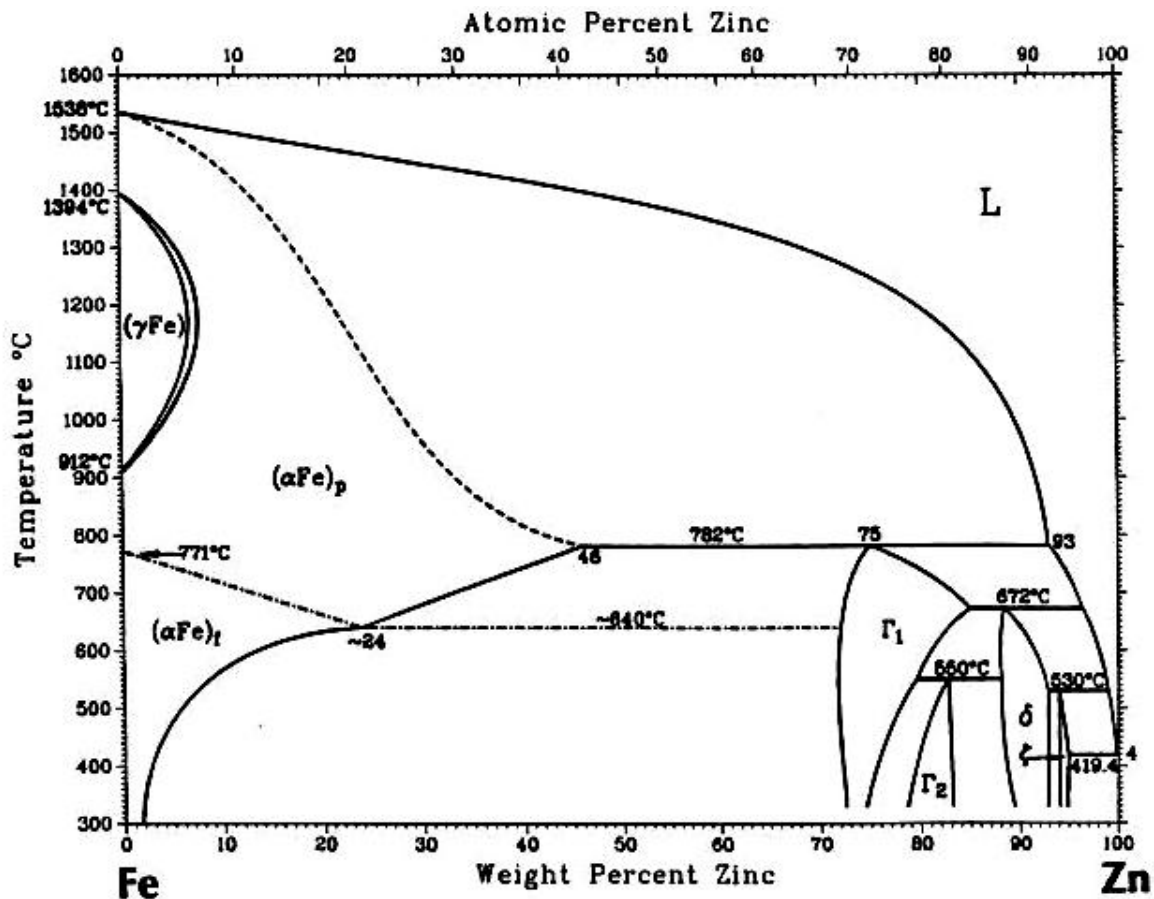


Figura 3 Diagramma Ferro-Zinco

Durante l'immersione del manufatto si ha la formazione delle seguenti fasi, a partire dal substrato di acciaio: fase gamma, fase gamma1, fase delta, fase zeta e fase eta.

L'enucleazione delle fasi ferro-zinco avviene all'interfaccia fra i due metalli, iniziando con la fase zeta ( $\zeta$ ) a cui segue immediatamente la fase delta ( $\delta$ ) e dopo un certo tempo di incubazione la fase gamma ( $\Gamma$ ). Quest'ultima fase, osservata ad un microscopio ottico, appare come uno strato di spessore piccolissimo, tanto che si considera contenente entrambi le fasi  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$  [9].

Osservando il diagramma ferro-zinco (figura 3) e un suo ingrandimento nella zona compresa tra il 70% ed il 100% in peso di zinco (figura 4), si possono individuare le zone di esistenza delle varie fasi intermetalliche ed i composti intermetallici a loro corrispondenti.

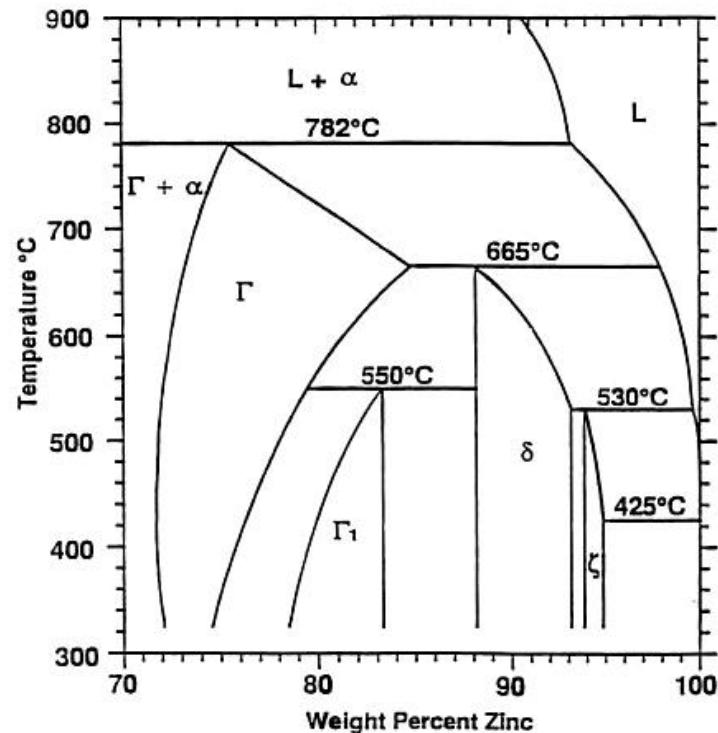


Figura 4 dettaglio del diagramma ferro-zinco

La lega ferro-zinco che si crea è formata da diversi strati: innumerevoli studi sono stati condotti mediante parametri (come ad esempio, la temperatura del bagno e la composizione dell'acciaio [10] [11]) nel tentativo di controllare gli spessori delle fasi intermedie e dei loro composti intermetallici.

Le differenze della composizione dell'acciaio, per l'aggiunta tecnologica di metalli o altri elementi oltre al ferro e carbonio in lega, comportano una maggiore o minore crescita dello spessore o, come si dice comunemente, una maggiore o minore reattività.

Anche l'aggiunta di elementi al bagno di zincatura [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18], come componenti tecnologici della lega, o impurezze presenti nello zinco, possono influenzare la crescita, l'uniformità e la resistenza a corrosione del rivestimento.

Tutte le fasi descritte presentano una certa durezza, determinata dal diverso contenuto in ferro del composto intermetallico.

Come si può osservare dalla tabella 2 [9] maggiore è tale contenuto, maggiore è la durezza della fase.

Tabella 2 Rapporto tra contenuto in ferro e durezza delle varie fasi

fase	composto intermetallico	struttura cristallina	% ferro in peso	durezza (HV) [19]
$\eta$	Zn (Fe)	Esagonale	< 0,008	41
$\zeta$	FeZn <sub>13</sub>	Monoclino	5 – 6	208
$\delta$	FeZn <sub>10</sub>	Esagonale	7 – 11.5	358
$\Gamma$	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	CCC	21 – 28	326
$\Gamma_1$	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	CFC	17 – 19.5	505

Dalla micrografia della sezione, sono perfettamente riconoscibili i vari strati della lega:

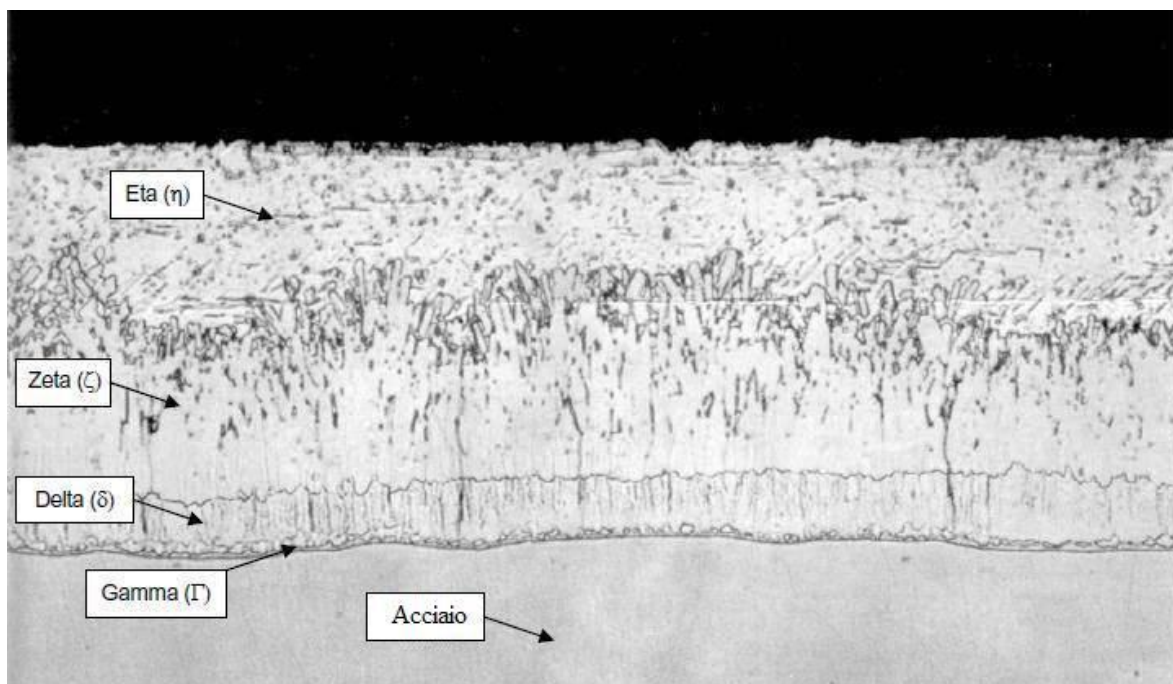


Figura 5 Morfologia di un tipico rivestimento zincato

Lo sviluppo dei vari strati di fase è dovuto alla diversa velocità di diffusione dello zinco nel ferro. Tale meccanismo di formazione è schematicamente mostrato in figura 6 dove è cronologicamente mostrata la sequenza della reazione per successivi intervalli di tempo.

La nucleazione delle fasi avviene all'interfaccia, a partire dalla  $\zeta$ . Successivamente, in maniera analoga, si sviluppano le fasi delta ( $\delta$ ) e gamma ( $\Gamma$ ). Quest'ultima compare dopo un periodo di incubazione.



Al microscopio ottico lo spessore della fase  $\Gamma$  è così piccolo, dell'ordine di  $1 \mu\text{m}$  [9], che si considera contenga entrambe le fasi  $\Gamma$ , ovvero  $\Gamma_1$  e  $\Gamma$ .

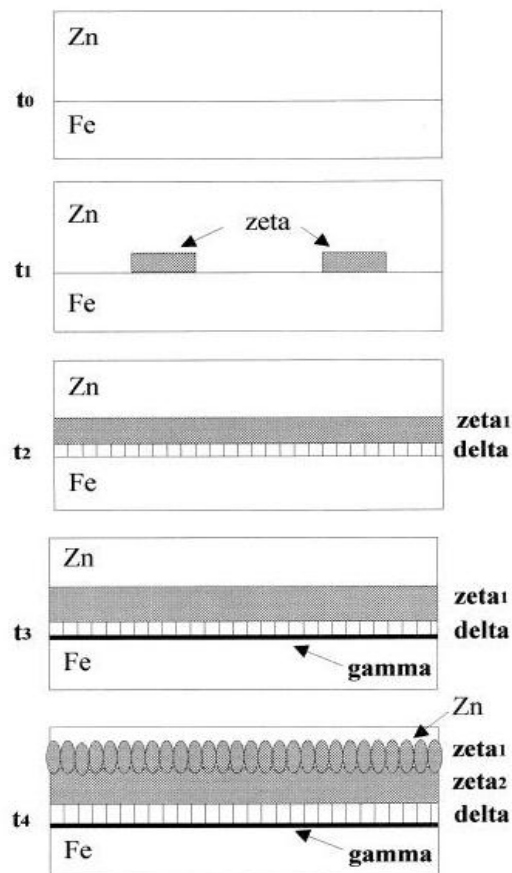


Figura 6 Cinetica di formazione delle fasi

Come si vede dalla figura 6 la formazione di  $\zeta$  è immediatamente seguita da quella di  $\delta$  al tempo  $t_2$  all'interfaccia ferro  $\alpha$ /fase  $\zeta$ . Entrambe le fasi si riscontrano dopo un periodo di immersione di 5s. Successivamente avviene la formazione della fase  $\Gamma$  dopo un periodo di incubazione di 30s al tempo  $t_3$  [20]. Dalla micrografia di figura 5 si può osservare la morfologia colonnare della fase  $\delta$ , in quanto viene favorita una crescita ortogonale all'interfaccia in una direzione lungo il piano basale (0001) della struttura esagonale. Al tempo  $t_4$ , figura 6, la fase  $\zeta$  presenta due strati a causa della sovrassaturazione del ferro Fe nello zinco Zn. La  $\zeta_2$ , che è quella sovrassatura di ferro, adiacente alla  $\delta$ , cresce con morfologia colonnare. I cristalli di  $\zeta$  che si formano e si accrescono, resteranno distaccati l'uno dall'altro dalla fase  $\eta$  di zinco solidificata, durante l'estrazione.

Il processo di enucleazione delle fasi non è una semplice solidificazione isoterma; in effetti la cinetica di crescita del rivestimento segue un equilibrio diffusionale, secondo la seguente legge di dissoluzione dell'acciaio [21].



$$\frac{dC}{dt} = k(C_s - C) + k_0$$

Dove:

- C è la concentrazione di ferro nel bagno
- $C_s$  è il valore di saturazione
- $K_0$  e  $K_1$  sono le costanti con le quali si tiene conto del fatto che l'enucleazione non ha termine quando il bagno di zinco si satura in ferro.

A saturazione avvenuta il processo rallenta ma non si arresta. A partire dalla temperatura di fusione dello zinco verso valori crescenti della temperatura del bagno, si ha un intervallo in cui la zincatura può essere ottenuta con successo. Una scelta ponderata porta in genere a scegliere condizioni operative comprese tra 440 e 460 °C, il che consente variazioni della temperatura all'interno del bagno, senza effetti rilevanti sulla crescita dello strato.

In condizioni differenti, si possono avere delle anomalie nella composizione e struttura cristallina.

Sono possibili, tuttavia, anche impieghi tecnologici di bagni ad alta temperatura. In tal caso, vengono raggiunti i 550 °C; non ha più luogo la formazione della fase zeta e, pertanto, il rivestimento è composto da una miscela di cristalli della fase delta e zinco. Difficilmente a tali temperature si ottengono rivestimenti di spessore superiore a 100 µm.

## 2.4 Effetto del titanio sui rivestimenti zincati

Le zincature effettuate in bagni con presenza di titanio sono state studiate in passato [22] [23] data la possibilità di ottenere rivestimenti colorati superficialmente.

Le problematiche di tipo diffusivo tra acciaio e bagni di zinco-titanio e il diagramma di stato Zn-Ti (figura 7) [24] [25] non sono però ancora ben noti. La differenza tra il punto di fusione del titanio (1668°C) e il punto di ebollizione dello zinco (907°C) impedisce la determinazione di un diagramma completo, ad eccezione delle composizioni ricche di zinco [26].

Nonostante questo, il sistema Zn-Ti è stato l'oggetto di numerose ricerche.

Si osserva che esistono delle contraddizioni fra i diversi autori per quanto riguarda il lato ricco di zinco del diagramma. Per esempio, Murray [24] e Massalsky [7] hanno assunto che la fase più ricca di zinco è  $TiZn_{15}$ , mentre altri autori [27] hanno trovato che la sua formula è  $TiZn_{16}$ .

Chen et al. [27] hanno studiato la struttura cristallografica della fase  $Ti_3Zn_{22}$  e non hanno osservato l'esistenza di altre fasi tra  $TiZn_3$  e la fase eta (Zn).

Comunque, diversi autori hanno supposto l'esistenza di altre fasi in questo intervallo, come  $TiZn_{10}$  e  $TiZn_5$ . Inoltre, Gloriant et al. [28] hanno trovato che un altro composto ( $TiZn_7$ ) è l'unica fase tra  $TiZn_{15}$  e  $TiZn_3$ .

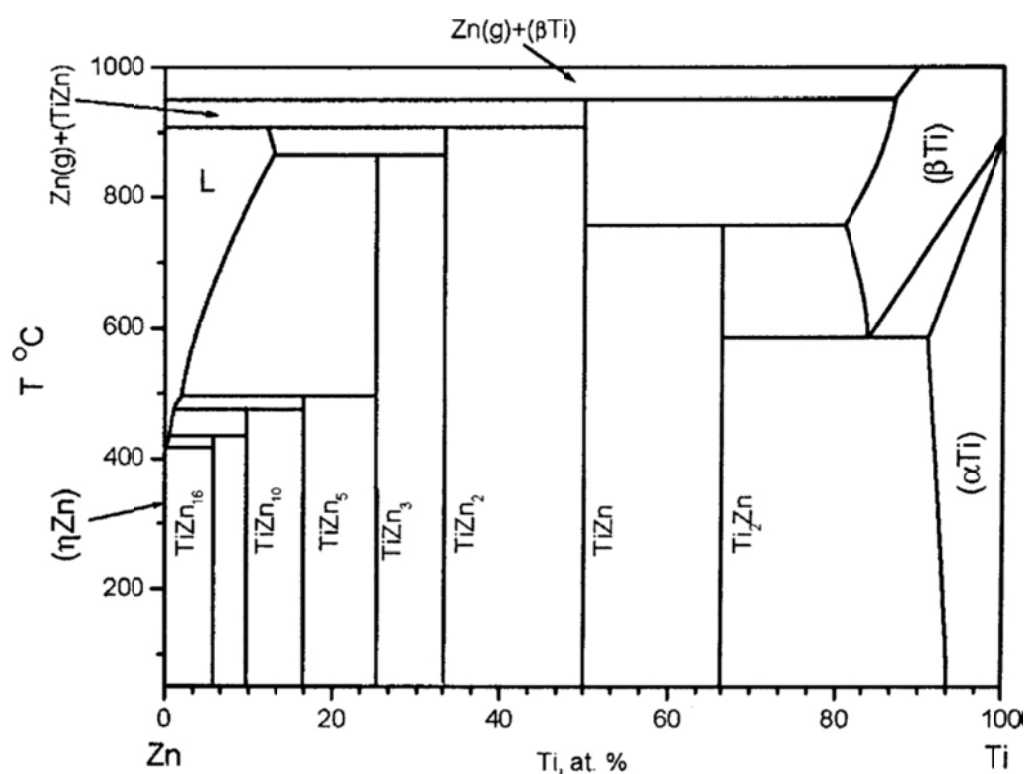


Figura 7 Diagramma di stato zinco-titanio

Vengono riportate di seguito (Figura 8) le fasi intermedie evidenziate finora dagli studi sull'argomento [26].

Phase	Approx. concentration interval
( $\eta$ Zn)	$\approx 100$ at.% Zn
( $\alpha$ Ti)	$\approx 100$ at.% Ti
( $\beta$ Ti) <sup>a</sup>	$\approx 100-80$ at.% Ti
TiZn <sub>16</sub> <sup>b</sup>	94.12 at.% Zn
TiZn <sub>15</sub> <sup>b</sup>	93.75 at.% Zn
TiZn <sub>10</sub>	90.91 at.% Zn
TiZn <sub>8</sub>	88.89 at.% Zn
Ti <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub> <sup>c</sup>	88.6 at.% Zn
TiZn <sub>7</sub>	87.50 at.% Zn
TiZn <sub>5</sub>	83.33 at.% Zn
TiZn <sub>3</sub>	25.0 at.% Ti
Ti <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> <sup>d</sup>	40 at.% Zn
TiZn <sub>2</sub>	33.3 at.% Ti
TiZn	50.0 at.% Ti
Ti <sub>2</sub> Zn	66.7 at.% Ti

Figura 8 Descrizione delle principali fasi intermedie del diagramma Zn-Ti

Come già detto la zincatura trova applicazione nei campi più disparati per l'eccellente protezione che offre all'acciaio dalla corrosione. L'aggiunta di titanio al bagno di zincatura permette di ottenere una gradevole colorazione superficiale del rivestimento data da colori di interferenza. Questi sono dovuti al film di ossido che si viene a formare durante l'estrazione del manufatto dal bagno.

I componenti appena zincati, con una lega tradizionale, hanno un colore argenteo lucido che sbianca a causa dell'ossidazione dopo circa un mese, per poi stabilizzarsi come grigio scuro in due o tre anni. Sugawara [29] riporta diverse opinioni di clienti al riguardo. Secondo alcuni l'aspetto lucido della zincatura è troppo invadente, altri vorrebbero che il rivestimento non sbiancasse ossidandosi e altri ancora hanno chiesto se fosse possibile realizzare un rivestimento di zincatura che assuma fin da subito una colorazione sul grigio scuro.

Il metodo tradizionale per l'ottenimento di componenti zincati colorati è quello di utilizzare la verniciatura, ma tale metodo presenta l'inconveniente del distacco dello strato di vernice con il passare del tempo. La ricerca di una colorazione differente può essere un aspetto premiante per il mercato in tutti quei casi in cui i rivestimenti devono garantire non solo una ottima efficienza contro la corrosione, ma anche una funzione "decorativa" in grado di eliminare i processi di verniciatura, per loro natura dispendiosi in termini di tempo e di preparazione delle superfici.

Appare quindi evidente l'interesse nell'ottenere dei rivestimenti colorati direttamente in fase di zincatura.

Diverse tecnologie sono state proposte in passato per l'ottenimento di rivestimenti di zincatura colorati, tra cui l'aggiunta al bagno di titanio, vanadio e altri elementi [29]. Tomita et al. [23] hanno osservato che l'aggiunta in piccole percentuali in peso di titanio permette di ottenere diversi colori, in dipendenza dalla temperatura del bagno e dalle condizioni di raffreddamento del componente zincato una volta estratto dal bagno.

In questo lavoro sono stati studiati i parametri di processo che influenzano i colori ottenibili, si è verificata la riproducibilità e si sono analizzati gli eventuali effetti sulle caratteristiche del rivestimento.

Ciò è stato fatto attraverso una caratterizzazione strutturale mediante analisi metallografiche al microscopio ottico, al microscopio a scansione elettronica (SEM) e analisi ai raggi x, e attraverso una caratterizzare meccanica dinamica e statica.

## 3 Materiali e metodi

### 3.1 Materiali

Come altri processi di protezione superficiale, la zincatura a caldo consta di due fasi principali: la preparazione della superficie da trattare e il processo di rivestimento vero e proprio. Per l'ottenimento di una zincatura di qualità, occorre che la superficie dell'acciaio sia perfettamente pulita, in modo che nessuna presenza di ossido e altri contaminanti possa frapporsi nel contatto del ferro con la lega fusa del bagno al momento dell'immersione.

Il bagno di zinco di solito può contenere anche una piccolissima quantità di altri metalli (da normativa, UNI EN ISO 1461 [30], per essere definito "zincatura a caldo", il bagno può contenere non oltre il 2% di altri metalli) che sono aggiunti come componenti tecnologici della lega.

In questo lavoro è indagata l'influenza dell'alligazione del titanio allo 0.2% e allo 0,5% in peso. Quindi si può parlare propriamente di zincatura a caldo e non di ricoprimento a base zinco.

La zincatura è stata eseguita su dei lamierini di lunghezza pari a 50 mm, larghezza 20 mm e spessore 2 mm, ottenuti da un acciaio con la composizione riportata in tabella 3:

Tabella 3 Composizione dell'acciaio utilizzato per la realizzazione dei provini (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,0549	0,0138	0,332	0,005	0,005	0,0254	0,0064	0,0186	0,0309

I campioni sottoposti ad analisi spettro radiometriche sono stati realizzati di misura maggiore (100x100x3 mm) per consentire una corretta esecuzione della misura.

Le fasi del processo sono state le seguenti:

**Decapaggio:** fase atta a rimuovere incrostazioni, ossidi e ruggine eventualmente presenti sui pezzi da sottoporre a zincatura. Come agente di decapaggio è stata utilizzata una soluzione al 15% di acido cloridrico (HCl) in acqua distillata a temperatura ambiente. Dopo il decapaggio i campioni sono stati risciacquati in acqua di rete.

**Flussaggio:** come agente flussante si è utilizzata una soluzione di acqua distillata contenente 250 g/l di cloruro di zinco e cloruro di ammonio ( $ZnCl_2$  e  $NH_4Cl$ ), a temperatura ambiente. I campioni sono stati immersi in tale soluzione per 1–2 minuti.

**Zincatura:** i campioni sono stati zincati per 3 e per 5 minuti a temperature variabili fra i 520°C e i 650°C.

**Asciugatura:** alcuni campioni sono stati temprati in acqua di rete alla temperatura di circa 18°C, altri sono stati fatti raffreddare in aria.

Il colore del rivestimento è influenzato dalla temperatura del bagno, per questo motivo i campioni sono stati zincati a diverse temperature nel range 520–650°C. Ciò ha permesso di ottenere rivestimenti di vari colori.

In particolare i colori giallo, viola e azzurro sono stati quelli caratterizzati da una migliore ripetitività. Per questo motivo sono stati scelti proprio questi colori per effettuare le diverse caratterizzazioni.

Per i campioni di misura 50x20x2 mm, il giallo è stato prodotto con temperature del bagno nel range 520–550 °C, il viola nel range 550–580 °C e l'azzurro nel range 580–600 °C.

Anche la durata e le modalità con cui vengono raffreddati i lamierini dopo l'estrazione dal bagno di zincatura sono stati di fondamentale importanza per l'ottenimento di rivestimenti colorati.

Il colore, infatti, è dovuto alla formazione di un sottile strato di ossido di titanio e quindi varia in relazione alle modalità di ossidazione, che a loro volta dipendono dalla temperatura e dal tipo di raffreddamento (in aria o tempra).

Se i provini vengono lasciati raffreddare in aria, la reazione di ossidazione del titanio permane per un certo tempo e quindi si hanno delle variazioni nel colore del rivestimento. Se, invece, i provini vengono temprati in acqua, la reazione di ossidazione del titanio viene interrotta e in questo modo è possibile stabilizzare il colore. Per questo motivo, quasi tutti i provini zincati sono stati temprati in acqua dopo pochi secondi dall'estrazione dal bagno.

## 3.2 Metodi

### 3.2.1 Valutazione del colore

L'aggiunta del titanio al bagno di zincatura permette di ottenere dei rivestimenti colorati. Questo effetto è dovuto alla formazione di un sottile strato di ossido di titanio sulla superficie del rivestimento che, nella fase di raffreddamento in aria dei lamierini dopo l'estrazione dal bagno di zincatura, assume diverse colorazioni, in dipendenza dalla temperatura del bagno e dalla durata stessa del raffreddamento. Appare quindi evidente la necessità di valutare in modo oggettivo il colore dei rivestimenti ottenuti.

#### 3.2.1.1 Fenomeno: colore di interferenza

Un raggio di luce (figura 9) emesso da una sorgente incidente sulla superficie del metallo ricoperto dal film di ossido, ad esempio nel punto A, viene in parte riflesso (raggio 1) e in parte rifratto nella direzione AF. A sua volta il raggio rifratto pervenuto in F alla superficie di separazione ossido/metallo viene in piccola parte rifratto verso H, e quindi assorbito dal metallo, ed in larga parte riflesso verso B [1].

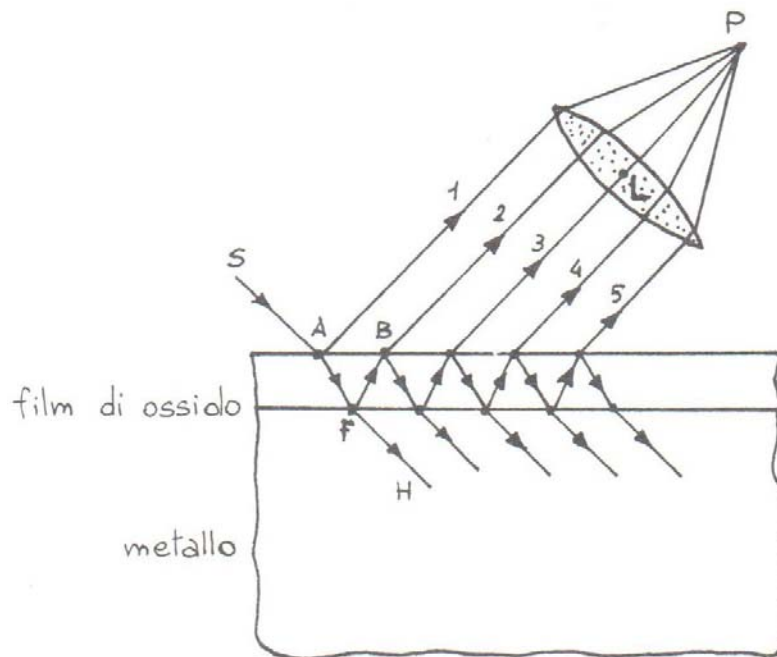


Figura 9 Riflessioni multiple in un film sottile alla superficie di un metallo [1]

In B il raggio FB subisce un'ulteriore divisione. Continuando in questo modo si ha la formazione di una serie di raggi paralleli (1, 2, 3, 4, 5, ecc.) la cui intensità diminuisce rapidamente passando da un raggio al successivo.

Se il fascio di raggi viene focalizzato con una lente L nel punto P, i vari raggi avranno effettuato percorsi diversi per raggiungere P e quindi risulteranno sfasati in misura diversa a seconda dello spessore dell'ossido (se la lente L è costituita dal cristallino dell'occhio, il punto P giace sulla retina). In particolare se lo spessore dell'ossido è tale che i raggi riflessi dalla superficie interna e rispettivamente da quella esterna risultano sfasati di mezza lunghezza d'onda  $\lambda/2$ , si produrrà una totale o parziale eliminazione del colore corrispondente e pertanto alla superficie illuminata in luce bianca apparirà il colore complementare di quello eliminato.

Lo stesso colore apparirà ogni volta che il film avrà raggiunto spessori tali da produrre sfasamenti corrispondenti ad un numero dispari di mezza lunghezze d'onda. In pratica l'interferenza non ha luogo solo per una certa lunghezza d'onda ma per una o più bande di lunghezza d'onda alcune delle quali vengono eliminate o indebolite (bande scure e minimi di intensità nello spettro) altre rafforzate. Queste bande, man mano che lo spessore del film cresce, si spostano verso lunghezze d'onda maggiori [1].

### **3.2.1.2 Misura del colore**

Non è semplice descrivere un colore in modo oggettivo. È praticamente impossibile comunicare a voce, in modo univoco, un determinato colore. Dire “giallo” vuol dire descrivere una classe di colore; porgli davanti un aggettivo (“giallo paglierino”) vuol dire restringere la classe di appartenenza ma, per quanto si voglia specificare a voce, tramite aggettivi, la classe di appartenenza, la sua valutazione esatta non è assolutamente realizzabile [31]. Per raggiungere questo obiettivo, occorre associare al colore degli appropriati valori numerici.

Non è semplice comunicare un colore particolare a qualcuno se non si ha a disposizione un riferimento o se non ci si accorda precedentemente sul modo di esprimerlo. Una volta definito uno standard, ci deve essere un modo per confrontare con precisione un colore con l'altro; è necessario quindi uno strumento che identifichi esplicitamente un colore, ovvero che lo differenzi da tutti gli altri e gli conferisca un valore numerico.

Quando una radiazione policromatica (tra i 400 e i 700 nm) investe un oggetto, questo, per le sue proprie caratteristiche atomiche e molecolari, è in grado di rifletterne una parte e di



assorbirne un'altra in funzione della lunghezza d'onda. La curva che descrive la percentuale di luce riflessa in funzione della frequenza (o della lunghezza d'onda) è detta *curva di riflettanza*.

Lo strumento più comunemente usato per misurare il colore è lo *spettrofotometro*.

In corrispondenza ad ogni valore delle lunghezze d'onda comprese tra 400 e 700 nanometri, lo spettrofotometro legge ad intervalli di 10 nm la percentuale di luce riflessa [32].

La misura del colore è stata presa su una circonferenza di 4mm di diametro. Per ciascun campione è stata effettuata una media eseguita su sei misurazioni.

In particolare sono state eseguite delle misure spettrofotometriche in modalità SPIN (componente speculare inclusa) ed i risultati sono stati espressi come valori CIE  $L^*a^*b^*$  riferiti ad un illuminante D65 ed osservatore standard  $10^\circ$ .

La CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ha realizzato il primo spazio colore, in grado di descrivere, indipendente dal particolare dispositivo utilizzato, tutti i colori visibili all'occhio umano. Nel 1976 nasce lo spazio  $L^*a^*b^*$ , dove  $L^*$  rappresenta la luminosità e  $a^*$  e  $b^*$  sono le coordinate cromatiche ( $a^*$  il valore rosso/verde e  $b^*$  il giallo/blu) (figura 10). L'asse  $a^*$  è diretto da sinistra verso destra. Uno spostamento della misurazione di un colore in direzione  $-a^*$  descrive un avvicinamento al verde; uno spostamento verso  $+a^*$  descrive un avvicinamento al rosso. Lungo l'asse  $b^*$ , uno spostamento in direzione  $-b^*$  rappresenta un avvicinamento al blu, mentre uno spostamento in direzione  $+b^*$  rappresenta un avvicinamento al giallo. L'asse centrale  $L^*$  (perpendicolare al piano degli assi  $a^*$   $b^*$  mostra  $L^*=100$  (bianco totale o riflessione) alla sua sommità e  $L^*=0$  (nero o totale assorbimento) alla base. L'asse  $L^*$  rappresenta quindi la scala dei grigi.

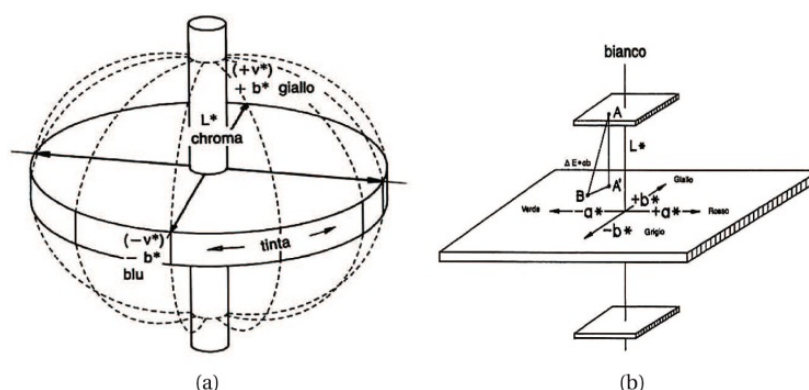


Figura 10 (a) Spazio di colore CIE  $L^*a^*b^*$  (b) Calcolo della distanza: A è il colore campione, B è il colore misurato e A' è il colore campione allo stesso livello di luminosità di quello misurato.

Il colore dei campioni è stato valutato in seguito ad esposizione ad ambienti per i quali la zincatura manifesta una certa sensibilità.

Per alcuni campioni si è analizzato il comportamento a corrosione (camera Kesternich) e la conseguente modifica del colore superficiale. La prova (Kesternich-norma UNI EN ISO 6988-98 [33]) prevede l'esposizione dei provini per diversi cicli wet and dry in ambiente a 40°C saturo di vapore acqueo e contenente SO<sub>2</sub>. Un ciclo di prova è costituito da una permanenza dei campioni in camera chiusa per 8 ore, seguita da una esposizione in camera aperta per 16 ore. Sono stati presi in considerazione sei campioni, due per ognuna delle tre classi di colore ottenute (giallo, viola e azzurro). La raccolta dei dati è stata effettuata prima dell'inizio delle prove di corrosione e al termine delle stesse.

Per altri si è effettuata una valutazione della variazione del colore in seguito all'esposizione in ambiente urbano, rurale, marino e marino-inquinato. Sono stati valutati 6 campioni per ciascun ambiente, 2 per ogni colore.

Come ambiente urbano si è scelto il tetto della facoltà di ingegneria "Sapienza Università di Roma" (41° 53' 34.7" N, 12° 29' 36.1" E) (figura 11).

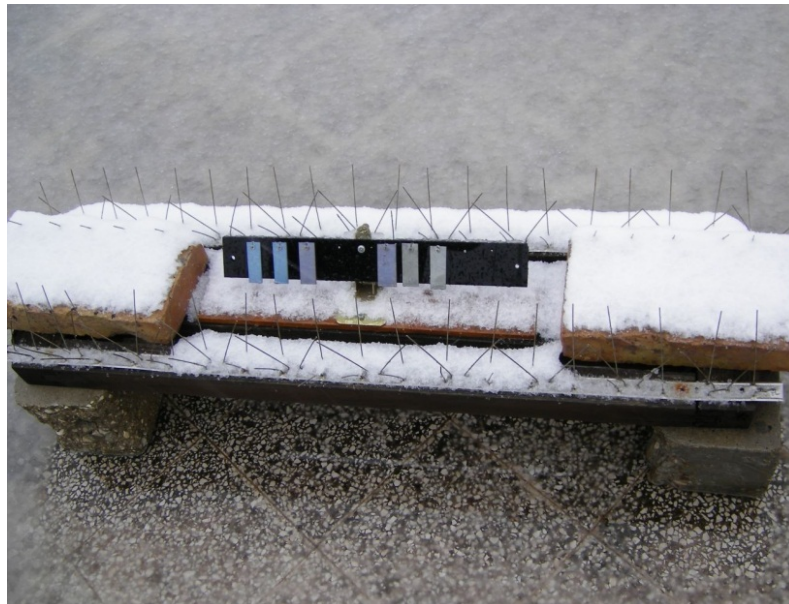


Figura 11 Espositore presso "Sapienza Università di Roma"

Le coordinate degli altri ambienti considerati sono le seguenti: ambiente rurale (41° 57' 28.3"N, 12°09' 41.9" E), ambiente marino (42° 04' 40.5" N, 11° 48' 43,21" E), ambiente marino-industriale (42° 06' 21.2" N, 11° 46' 55,4" E).

Le misure per i campioni in ambiente urbano sono state effettuate a cadenza giornaliera per la prima settimana, settimanale per i primi 2 mesi, ogni 2 e poi ogni 3 settimane per i successivi mesi. Per gli altri ambienti le misure sono state fatte ogni settimana per i primi 2 mesi e successivamente ogni 2 e poi 3 settimane. Per tutti i campioni il periodo di monitoraggio totale è durato un anno.

Gli espositori sono stati orientati verso sud e inclinati di  $45^\circ$  secondo gli standard ISO 9223 [34]. Alcuni campioni sono stati esposti in ambiente indoor, uno per ciascuna classe di colore, per verificare l'eventuale decadimento del colore.

Le misure del colore sono state prese sui campioni dopo poche ore dalla zincatura, dopo 6 mesi e dopo un anno.

Come ulteriore approfondimento del fenomeno, per caratterizzare le variazioni cromatiche dei campioni al momento dell'estrazione dal bagno, sono state effettuate delle misure spettroradiometriche le quali hanno permesso di valutare le modifiche delle coordinate cromatiche sulla superficie del materiale.

Lo strumento ha permesso così la valutazione del colore senza un contatto diretto con il campione [35] [36], valutazione altrimenti impossibile da realizzare con uno spettrofotometro.

Le misure verranno riportate su diagrammi di cromaticità X, Y.

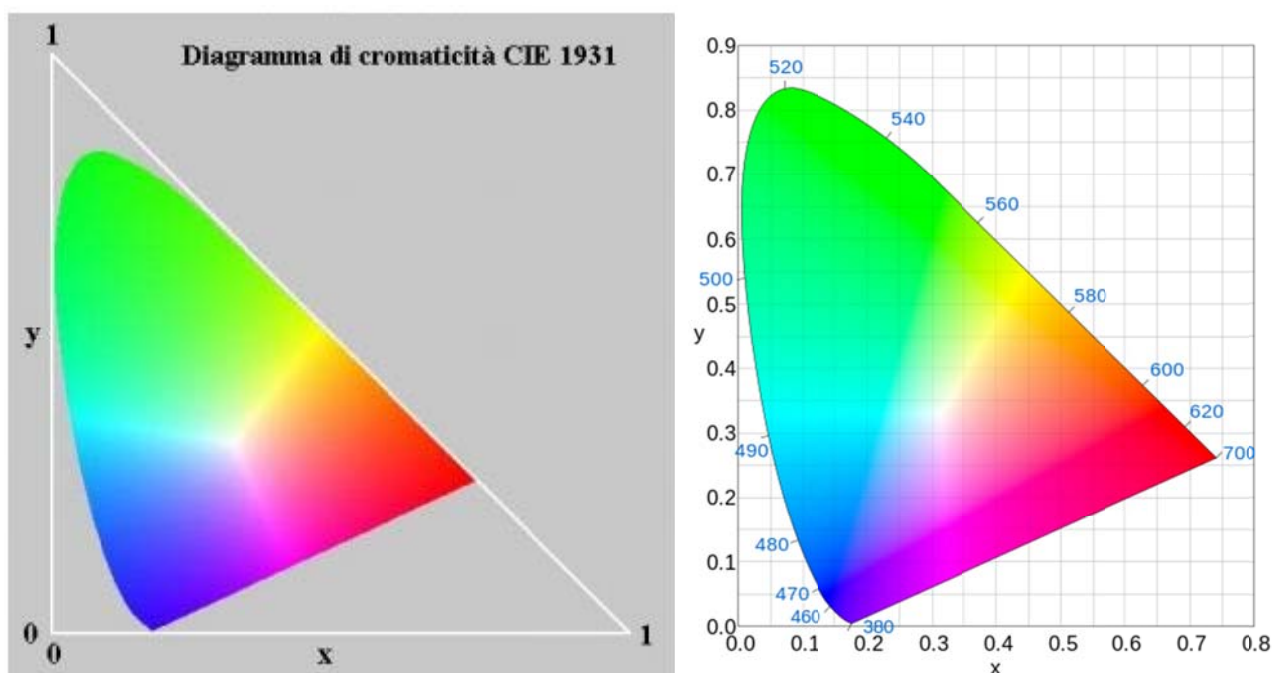


Figura 12 a e b Diagramma di cromaticità CIE 1931

Qui sono riportati tutti i colori generabili e questi giacciono dentro il triangolo rettangolo delineato in figura 12a. All'interno di questo triangolo è tracciato il diagramma CIE dei colori reali, a forma di campana, che racchiude tutte le tinte possibili. Al di fuori della campana ma dentro al triangolo ci sono tutti i colori non visibili.

Al centro del diagramma CIE è presente un punto detto "Illuminante CIE" assunto come riferimento e corrispondente alla radiazione emessa da una superficie bianca illuminata da luce diurna media. Lungo il perimetro della campana si trovano tutte le tinte spettrali alla loro massima saturazione.

Le misure spettroradiometriche hanno mirato a recepire la variazione di colore, e quindi di coordinate cromatiche, della superficie del materiale man mano che procede il suo raffreddamento. Per svolgere la misura è stato puntato il target dello spettroradiometro, di apertura pari a due gradi, sulla parete dove il campione si posiziona circa 1,5 s dopo essere uscito dal bagno di zincatura: questo perché non è possibile seguire in tempo reale il campione con lo spettroradiometro, spostando la presa in quanto il target non può essere tenuto acceso durante la misura.

L'uscita del campione dal bagno di zincatura è stata controllata attraverso un piccolo carroponete che ha permesso di stabilizzare la posizione dello stesso immediatamente fuori dal crogiolo fusorio.

Le prime tre misure (denominate Muro 1, Muro 2, Muro 3), avendo preso in proporzione variabile (al salire del campione) sia il muro che il campione in movimento, non sono risultate attendibili.

Le misure sono state fatte in riflessione, utilizzando come sorgente di riferimento delle lampade a incandescenza.

### 3.2.2 Caratterizzazione strutturale

Dopo la misurazione del colore e l'osservazione della superficie del rivestimento, al fine di procedere alla corretta osservazione dei campioni si è provveduto a tagliare i provini zincati secondo una sezione trasversale.

Un'osservazione sommaria dei provini tramite microscopio ottico ha suggerito l'opportunità di sottoporre gli stessi a un leggero attacco chimico per far risaltare al meglio le fasi. I campioni sono dunque stati immersi per circa 8 secondi nel Nital 2.

In seguito i campioni sono stati osservati al SEM-EDS e sottoposti a diffrazione di raggi X per analizzare la composizione delle fasi.

Gli spettri di diffrazione sono stati realizzati utilizzando la radiazione  $K\alpha$  del rame con un monocromatore e receiving slit 0,20 mm. Le diffrazioni sono state effettuate su un intervallo di scansione  $35^\circ < 2\theta < 50^\circ$  con passo di scansione  $0,020^\circ$  e tempo di scansione 4s.

Le fasi di una lega possono essere differenziate in base a morfologia, colore e composizione chimica. In molti casi, i risultati ottenuti al SEM-EDS sono sufficienti per la loro identificazione. Tuttavia, per stabilire la reale identità delle fasi si è ritenuto opportuno confermare le analisi di composizione mediante lo studio delle diffrazioni.

### 3.2.3 Caratterizzazione meccanica

Per valutare la resistenza del rivestimento sono state effettuate diverse caratterizzazioni meccaniche dinamiche e statiche.

#### 3.2.3.1 Prove di impatto

Le prove di impatto sono state realizzate con una macchina per questo tipo di prova (figura 13) costituita da un basamento e da una guida cilindrica all'interno della quale viene fatto scorrere un grave del peso di 10 N. Sul basamento sono posti due morsetti per fissare il provino. L'impatto è stato realizzato con una sfera di acciaio del diametro di 10 mm.

Le prove sono state effettuate facendo variare la quota di caduta, il cui zero è stato fissato sulla superficie del provino.

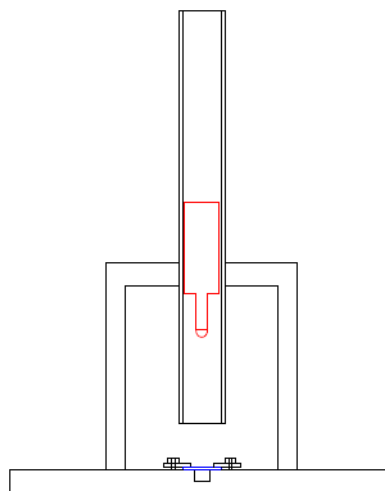


Figura 13 Schematizzazione della macchina utilizzata per la prova d'impatto.

L'energia di impatto  $E$  (J) è pari all'energia potenziale posseduta dal grave.

In questo modo si è potuto osservare l'entità del danno subito dal rivestimento ed in particolare le cricche che si sono formate nelle fasi intermetalliche per poterne valutare l'estensione, la posizione e l'eventuale orientamento.

### *3.2.3.2 Prove di imbutitura statica*

Le prove sono state effettuate con una macchina per la realizzazione di prove statiche di trazione e di compressione.

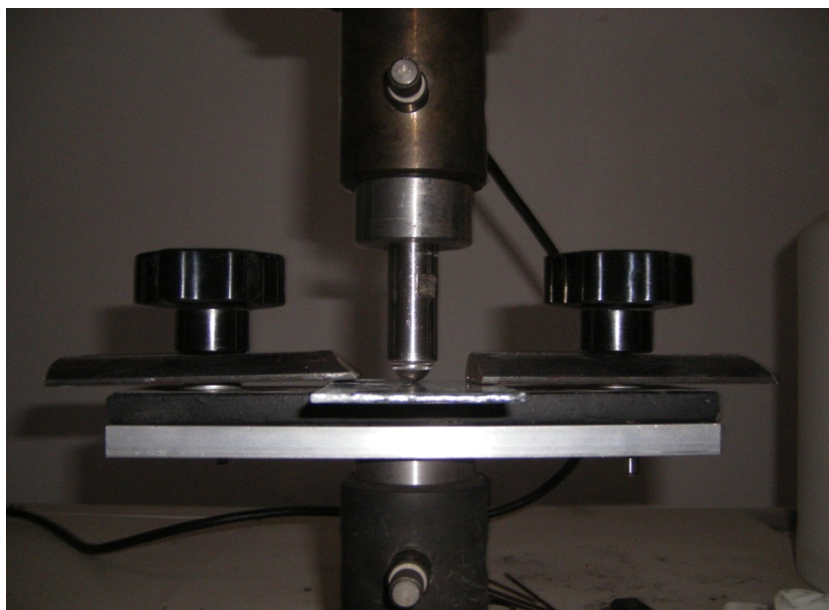


Figura 14 Particolare della macchina per le prove statiche

Si è cercato di simulare la deformazione impressa sul lamierino con la prova d'urto per mezzo di un'imbutitura eseguita dalla macchina opportunamente modificata (figura 14). Sono stati smontati i morsetti di afferraggio e sono stati montati gli stessi pezzi della macchina utilizzati per la prova d'urto. Sulla parte inferiore è stato posto il basamento, solidale ad un appoggio appositamente forgiato, su cui sono stati montati due morsetti laterali per fissare il provino. Sulla parte superiore è stato montato il supporto contenente la sfera da 10 mm di diametro che è stato utilizzato per imbutire il lamierino.



Questo tipo di test si può ritenere una particolare prova di resistenza a flessione vincolata. Nel basamento inferiore, infatti, vi è un foro circolare in cui può estendersi la deformazione del provino, e quindi tutta la circonferenza funge da vincolo.

Lo scopo delle prove statiche è quello di cercare un'eventuale similitudine di risultati con quelle d'urto, dato che non è semplice descrivere il comportamento dei materiali in regime dinamico. Infatti si dovrebbe tenere conto degli effetti, sulla resistenza del materiale, dati dalla deformazione, dalla velocità di deformazione, dalla temperatura e dal danneggiamento. Per rendere simili le impronte dei due tipi di prove si è utilizzato lo stesso tipo di vincolo e lo stesso penetratore. Per confrontare i risultati sono stati presi come riferimento la freccia massima di deformazione e l'energia assorbita dai provini.

### 3.2.3.3 Prova di piegatura

La caratterizzazione meccanica è stata eseguita utilizzando un meccanismo di piegatura non standard [37] che ha permesso di determinare la curva "momento flettente-semiangolo di deformazione" a flessione dei provini.

Con tale meccanismo si possono ottenere sollecitazioni di flessione costanti su tutto l'arco deformato e si possono eliminare gli inconvenienti riscontrabili nelle prove di flessione classiche quali lo slittamento e l'indeterminazione dei punti di contatto ([38] [39] [40]).

I semiangoli di flessione scelti sono  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $25^\circ$  e  $30^\circ$ .



Figura 15 Inizio prova

Figura 16 Piegatura a  $30^\circ$

L'attrezzatura, riportata in figura 17, può essere utilizzata adattandola ad una macchina per le prove di trazione (figure 15 e 16) dotata di un sistema di registrazione carico-corsa della

traversa, con una luce tra le traverse che permetta sia di alloggiare il sistema che di movimentarlo.

L'equipaggio è costituito da quattro aste (5) collegate, tramite coppie rotoidali, alle traverse (4) (superiore o inferiore) e ai due bracci ruotanti (3). Per evitare il potenziale scorrimento dei provini (1), sono stati ricavati due fori in corrispondenza di due perni posizionati sui morsetti di afferraggio (2). L'angolo relativo tra il braccio e il morsetto è di  $30^\circ$  (figura 17).

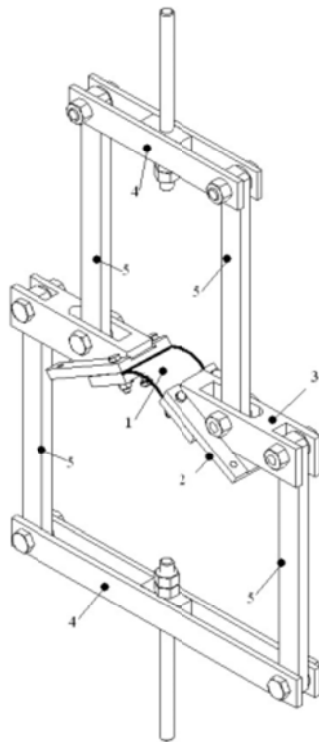


Figura 17 Sistema di afferraggio per prova di flessione

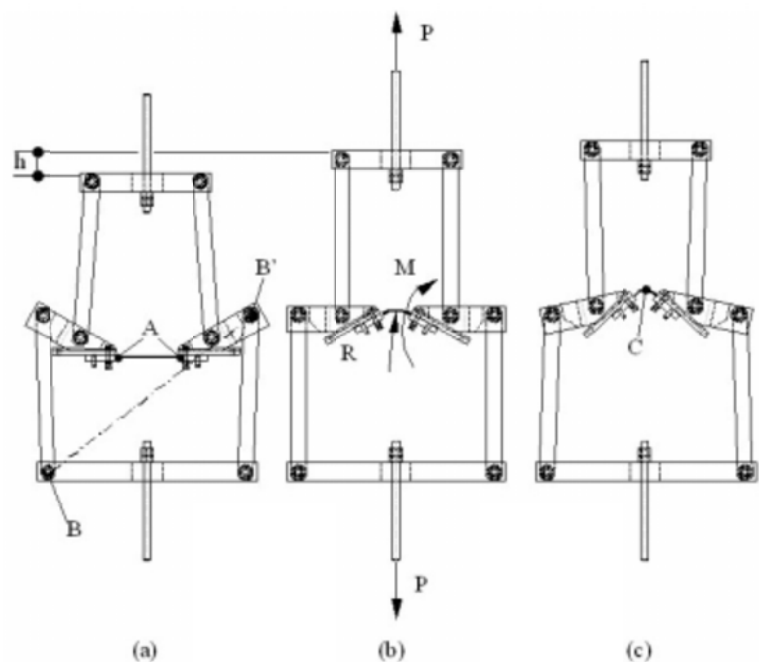


Figura 18 Differenti configurazioni del sistema di afferraggio. a) Inizio prova; b) Momento puro applicato al provino; c) Configurazione generica

All'inizio della prova il provino viene afferrato con i morsetti in posizione orizzontale (figura 18a). Durante la prova il sistema varia la sua geometria, di conseguenza la legge fra il carico applicato dalla macchina ed il momento a cui è sottoposto il provino non è lineare, in quanto, quando le aste non sono tutte perfettamente verticali, si generano delle coppie secondarie, dovute alle componenti orizzontali delle forze prettamente normali all'asse delle aste.

La piccolissima inclinazione che le aste raggiungono, durante la prova, permette di trascurare questi momenti secondari rispetto al momento delle componenti verticali delle forze che agiscono lungo l'asse delle bielle.



Quindi il valore del momento lungo le sezioni del campione non è “rigorosamente” costante tra la sua mezzeria (punto C, figura 18c) e i suoi estremi (punti A, figura 18a), ma varia in funzione della configurazione geometrica assunta dall’attrezzatura durante la prova.

Il meccanismo può conferire al provino una sollecitazione di momento flettente puro e costante in ogni sezione solo nelle configurazioni in cui tutte le aste sono perfettamente verticali (incapaci di trasmettere carichi orizzontali). Per le particolari quote costruttive definite in fase di progettazione, il meccanismo in esame può raggiungere un’unica configurazione a momento flettente puro e costante (figura 18b), corrispondente ad un angolo di piegatura di 30°.

Tale configurazione viene definita come “configurazione in condizioni di momento puro”.

La prova viene eseguita imponendo alla traversa una velocità di spostamento di 1 mm/min fino a raggiungere una corsa di 35 mm. Durante il movimento vengono registrati sia il carico applicato P che il corrispondente spostamento h, con una frequenza di campionamento pari a 1 Hz. Raggiunto il valore prefissato dello spostamento della traversa, il movimento viene invertito e la prova viene interrotta quando il carico P si annulla.

#### ***3.2.3.4 Prove di indentazione Vickers***

Le prove di microdurezza Vickers sono state effettuate sia per determinare la durezza delle fasi sia per avere indicazioni sulla durezza superficiale media dei rivestimenti in zinco-titanio.

Le indentazioni sono state ottenute utilizzando un peso da 200 g. Lo scopo è quello di avere una valutazione della durezza media del rivestimento per poterla confrontare con quella di uno zincato tradizionale.

## 4 Risultati e discussione

### 4.1 Il colore

La durata e le modalità con cui vengono raffreddati i lamierini sono di fondamentale importanza per l'ottenimento di rivestimenti colorati.

Il colore, infatti, è dovuto alla formazione di un sottile strato di ossido di titanio e quindi varia in relazione alle modalità di ossidazione, che a loro volta dipendono dalla temperatura e dal tipo di raffreddamento (in aria o tempra).

Se i provini vengono lasciati raffreddare in aria, la reazione di ossidazione del titanio permane per un certo tempo e quindi si hanno delle variazioni nel colore del rivestimento. Se, invece, i provini vengono temprati in acqua, la reazione di ossidazione del titanio viene interrotta e in questo modo è possibile stabilizzare il colore.

Per questo motivo, i provini zincati sono stati temprati in acqua dopo pochi secondi dall'estrazione dal bagno.

Per effettuare la sperimentazione sono stati ricavati per ciascuna delle tre classi di colore ottenute (giallo, viola e blu) una serie di campioni.

La colorazione che è possibile ricavare dipende in modo prevalente dalla temperatura del bagno e dal tempo che intercorre tra l'estrazione del pezzo e la tempra. La colorazione risulta più marcata se la percentuale in peso di titanio aggiunta è più consistente, anche se questo comporta un aumento della rugosità superficiale.

Ciò è dovuto ad un sensibile aumento della densità del bagno e alla forte reattività che il titanio conferisce alla lega.

Sono state testate diverse percentuali di titanio nel bagno e alla fine si è deciso di preparare la serie di campioni da sottoporre a test colorimetrici con una lega allo 0.2% in peso nel bagno, in quanto si è ottenuto un buon compromesso fra omogeneità del colore e finitura superficiale.

#### 4.1.1 Test Kesternich

Di seguito vengono riportati i valori CieLab (tabella 4) e le curve di riflettanza (figure 19-24) relative alle misurazioni prese sui campioni tali e quali e su gli stessi campioni dopo 14 cicli.

Tabella 4 Valori CIELAB prima e dopo i cicli Kesternich

Campione	Tali e quali			Dopo 14 cicli			$\Delta L^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T2 giallo	71,99	1,57	6,06	56,75	-1,04	2,73	-21.17%
T3 giallo	71,11	1,41	6,48	56,66	-1,02	1,90	-20.32%
T8 viola	66,21	-3,81	-22,08	48,03	-0,24	-5,54	-27.46%
T9 viola	65,50	-1,58	-20,41	50,23	-0,06	-4,81	-23.31%
T1 azzurro	77,64	-7,94	-11,60	55,65	-3,93	-7,76	-28.32%
T5 azzurro	76,30	-9,33	-12,53	51,27	-2,84	-5,06	-32.8%

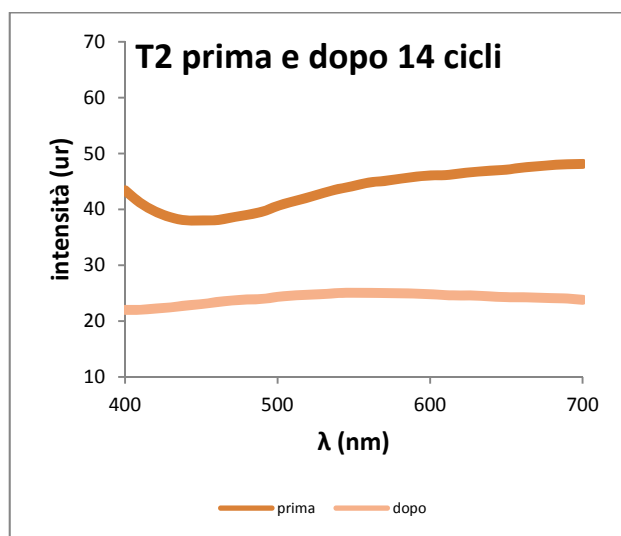


Figura 19 Campione T2 prima e dopo i cicli Kesternich

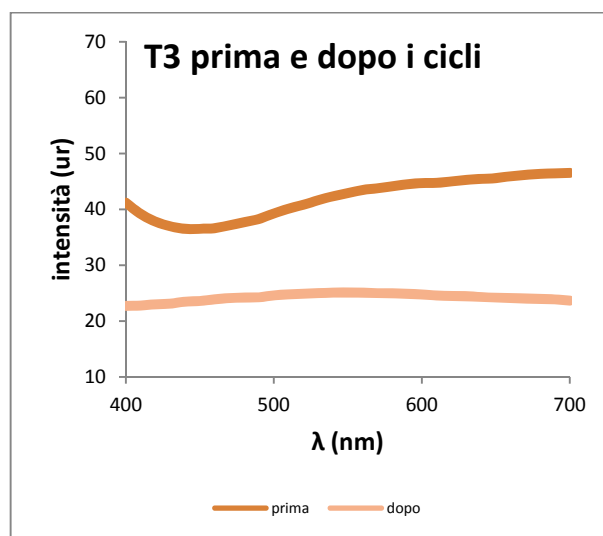


Figura 20 Campione T3 prima e dopo i cicli Kesternich

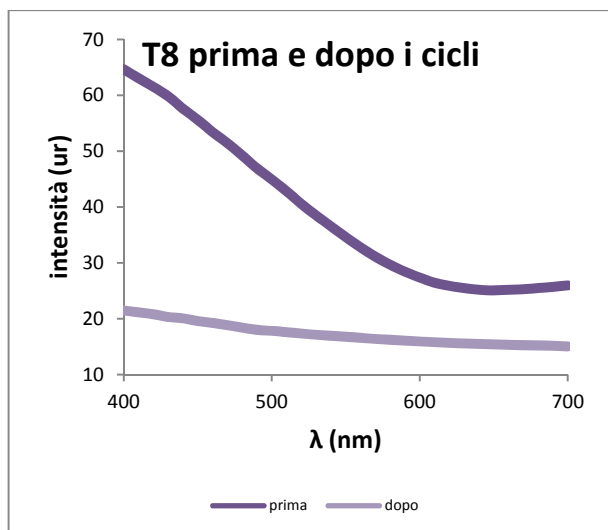


Figura 21 Campione T8 prima e dopo i cicli Kesternich

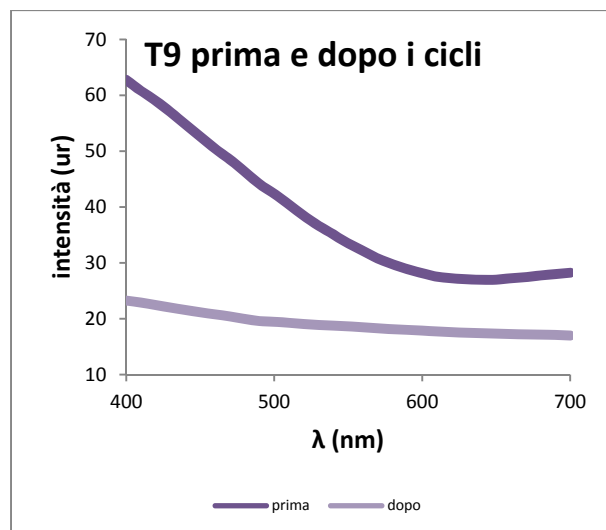


Figura 22 Campione T9 prima e dopo i cicli Kesternich

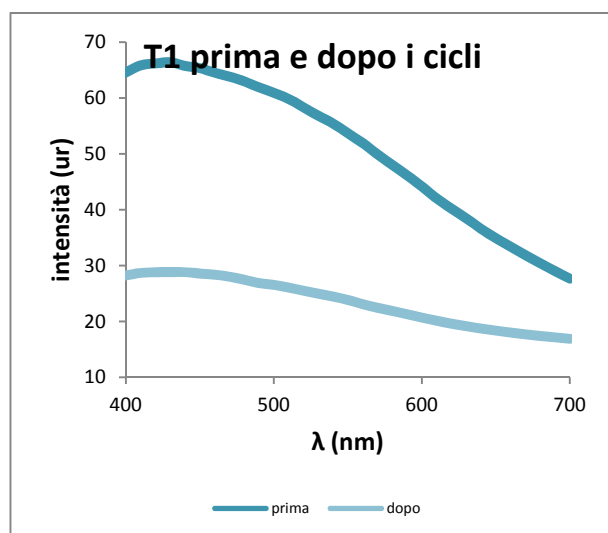


Figura 23 Campione T1 prima e dopo i cicli Kesternich

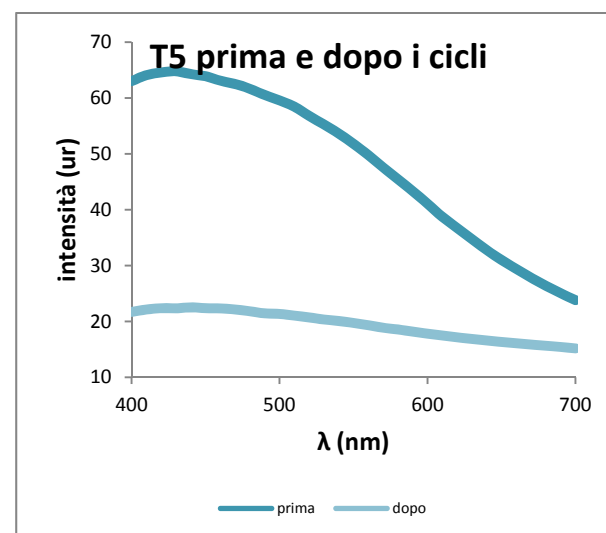


Figura 24 Campione T5 prima e dopo i cicli Kesternich

Sia le curve di riflettanza, sia le variazioni dei valori  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  evidenziano chiaramente una modifica del colore. In particolare entrambe mostrano una marcata variazione della riflettività rilevata da un notevole abbassamento della  $R(\lambda)$  e da una marcata diminuzione del parametro  $L^*$ .

Tuttavia, non è da escludere che i colori, modificatesi dopo 14 cicli di aggressione in camera Kesternich, rimangano inalterati nel corso delle successive esposizioni. Difatti è tipico dei rivestimenti zincati la formazione di patine superficiali che si formano nei primi giorni di

esposizione e si mantengono inalterate per molto tempo. In particolare, tutti i campioni esaminati dopo i 14 cicli mostrano un andamento simile delle curve di riflettanza. L'andamento pressoché costante di tali curve evidenzia una tonalità tendente al grigio con dei lievi incrementi di intensità in corrispondenza delle  $\lambda$  caratterizzanti i colori originali [41].

Riguardo alla riproducibilità del colore, le curve di riflettanza, relative alle tre classi di colore ottenute (giallo, viola e azzurro), evidenziano una sostanziale riproducibilità confermata dai rispettivi valori CIELab.

#### 4.1.2 Test ambiente urbano

Le misure sono state effettuate a cadenza giornaliera per la prima settimana, settimanale per i primi 2 mesi, successivamente ogni 2 settimane e poi ogni 3. In totale il periodo di valutazione è durato un anno.

Di seguito si riportano le curve di riflettanza, relative alle 3 classi di colore ottenute, di tutte le misure effettuate in un anno (figure 25-30), e i valori CIELab (tabella 5) e le curve di riflettanza (figure 31-36) relative alla prima misura effettuata e a quella effettuata ad un anno dal primo giorno di esposizione.

#### Curve misurate in un anno

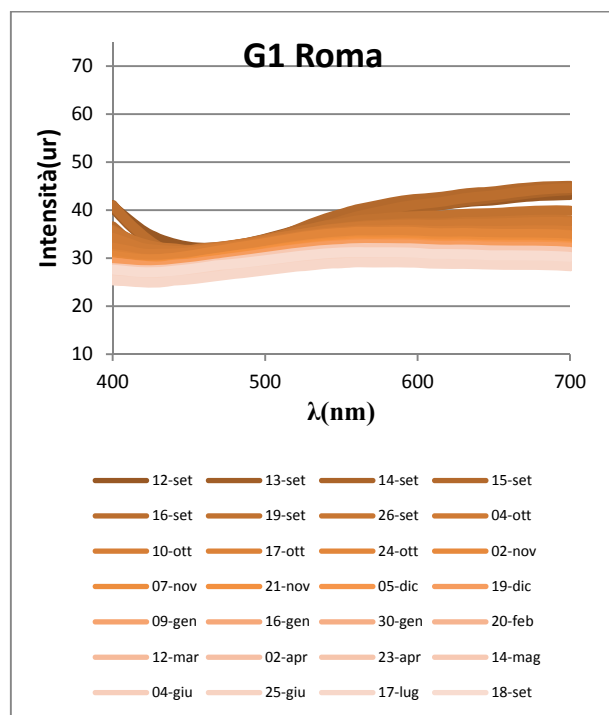


Figura 25

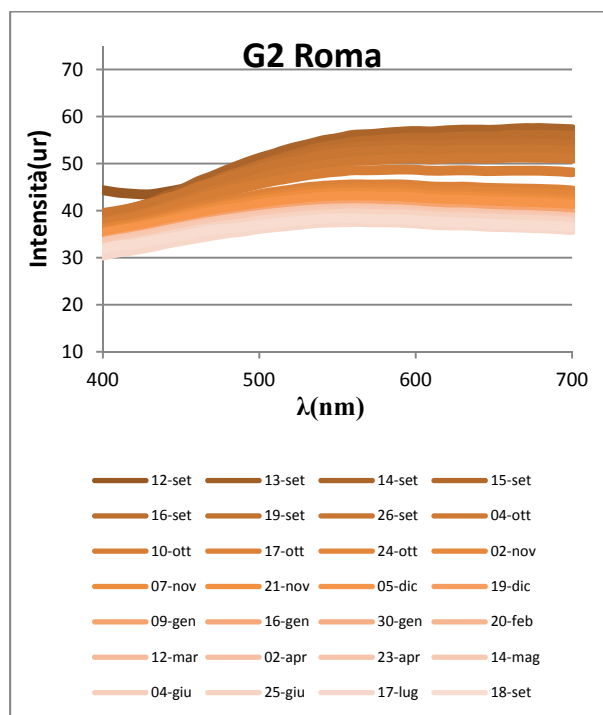


Figura 26

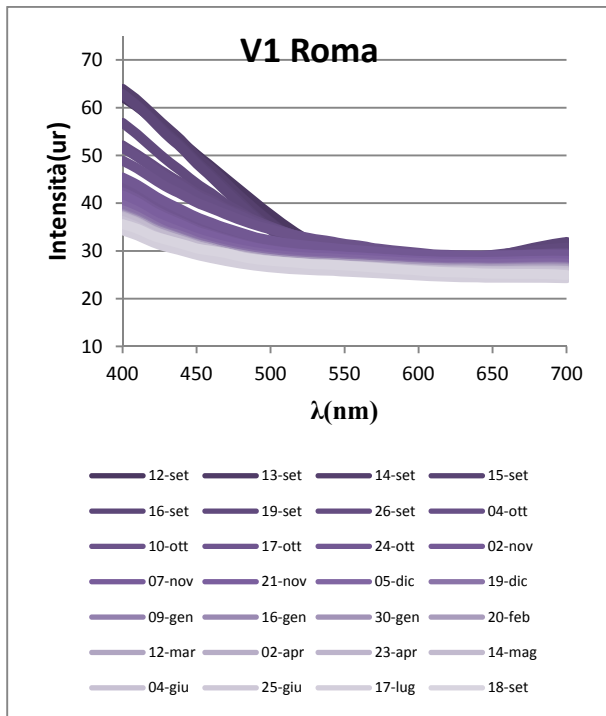


Figura 27

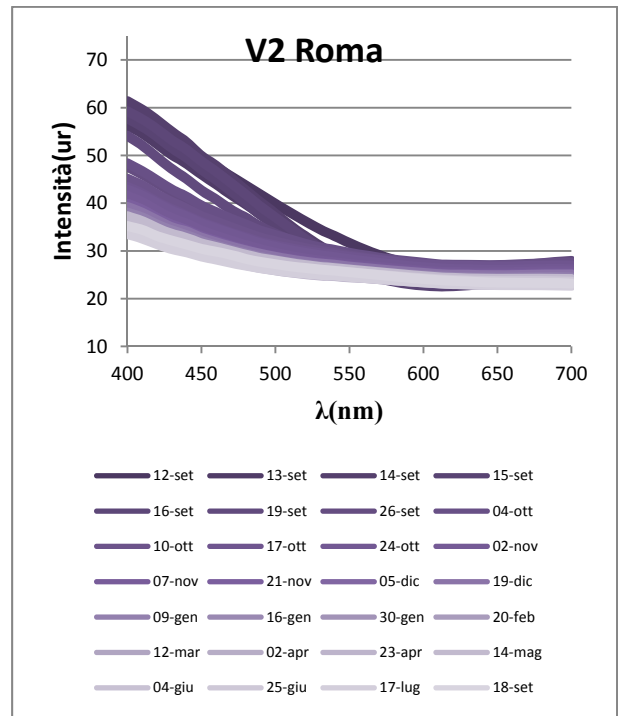


Figura 28

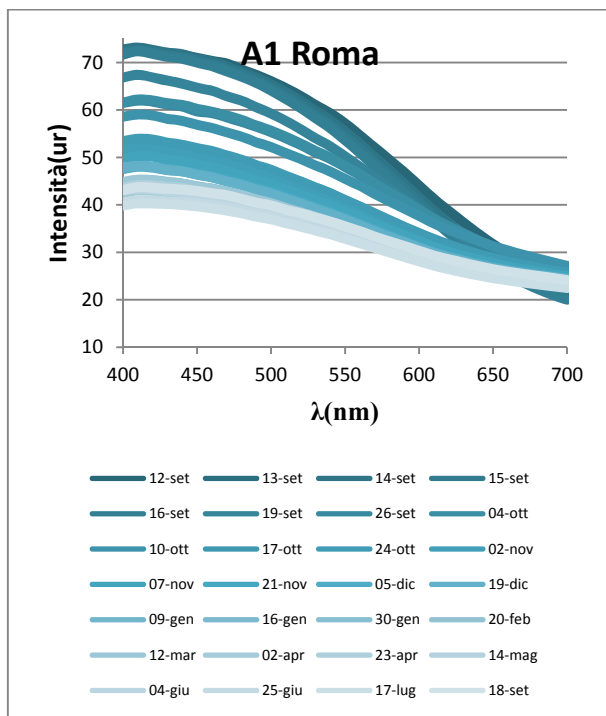


Figura 29

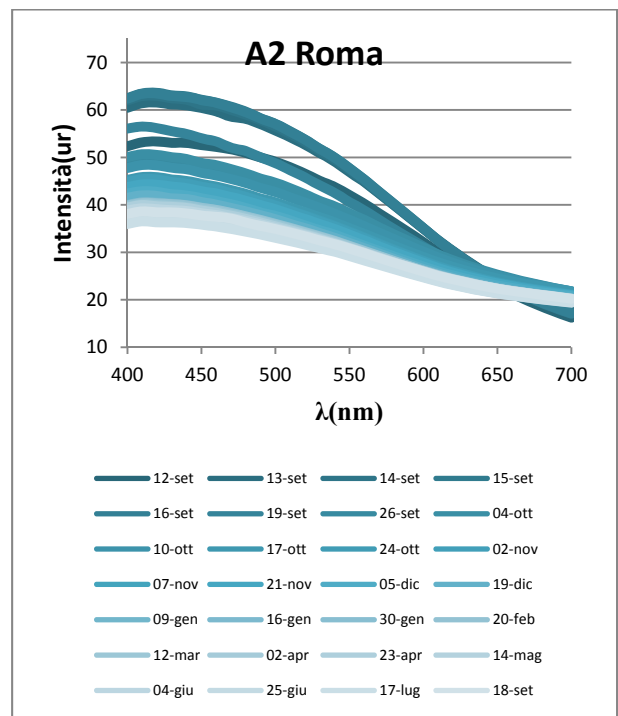


Figura 30

## Prima e ultima misura misurata

Tabella 5 Valori CIELAB prima e ultima misura effettuata ambiente urbano

Campione	Tali e quali 12 sett 2011			Dopo un anno 18 sett 2012			$\Delta L^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
<b>G1 giallo</b>	67.94	2.95	6.29	62.16	-0.82	4.11	-8.52%
<b>G2 giallo</b>	76.61	0.03	6.78	67.75	-1.40	3.9	-11.56%
<b>V1 viola</b>	62.09	2.01	-23.55	58.93	0.33	-5.65	-5.08%
<b>V2 viola</b>	63.94	-1.59	-19.84	57.72	0.033	-7.41	-9.72%
<b>A1 azzurro</b>	79.25	-10.65	-13.78	65.83	-5.07	-9.35	-16.94%
<b>A2 azzurro</b>	70	-10.08	-12.75	62.02	-5.2	-9.73	-11.4%

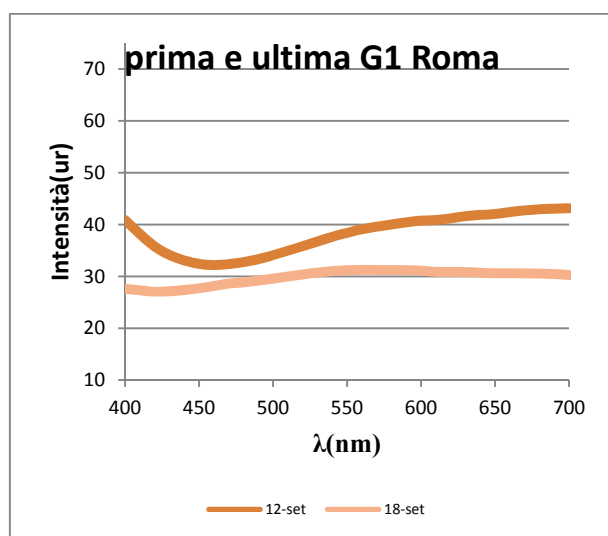


Figura 31

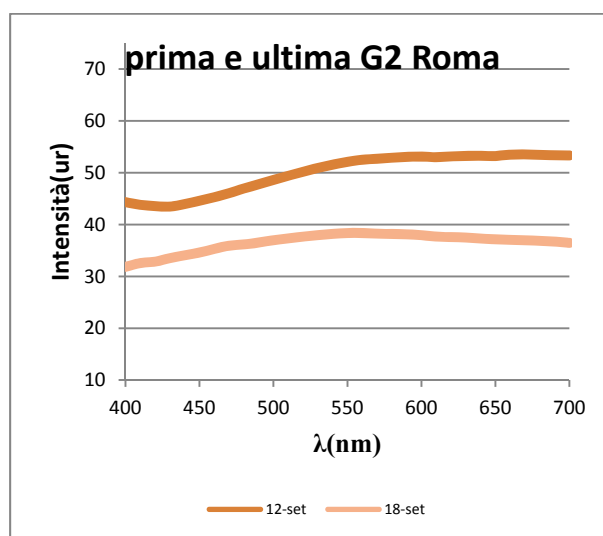


Figura 32

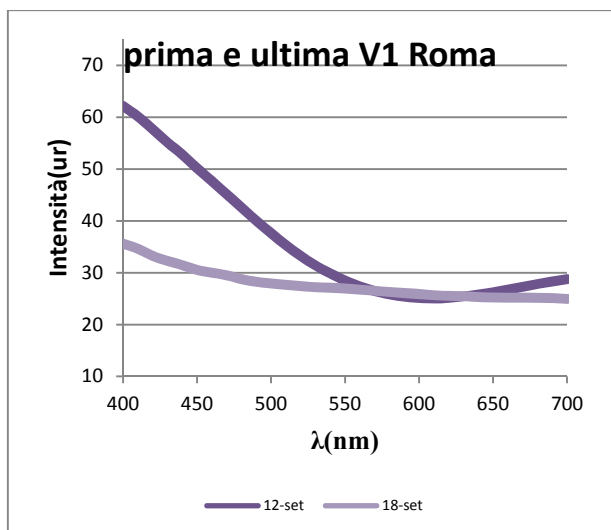


Figura 33

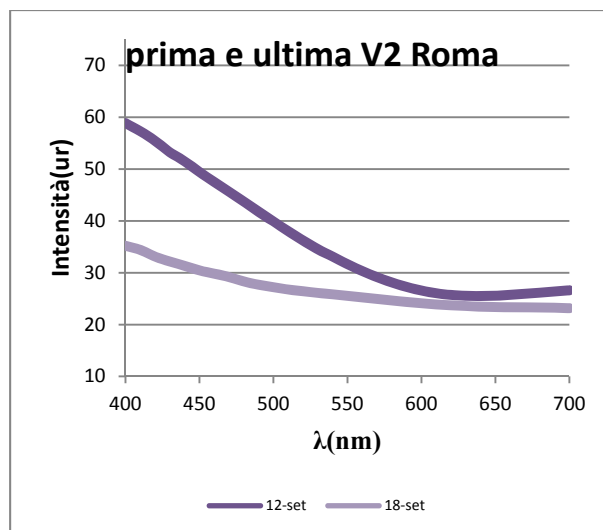


Figura 34

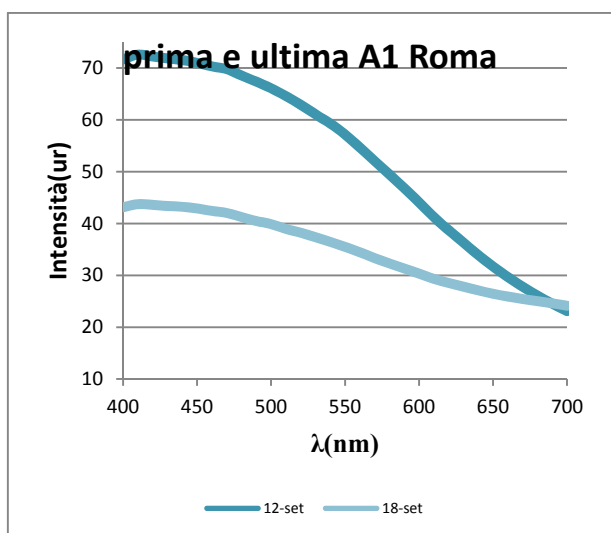


Figura 35

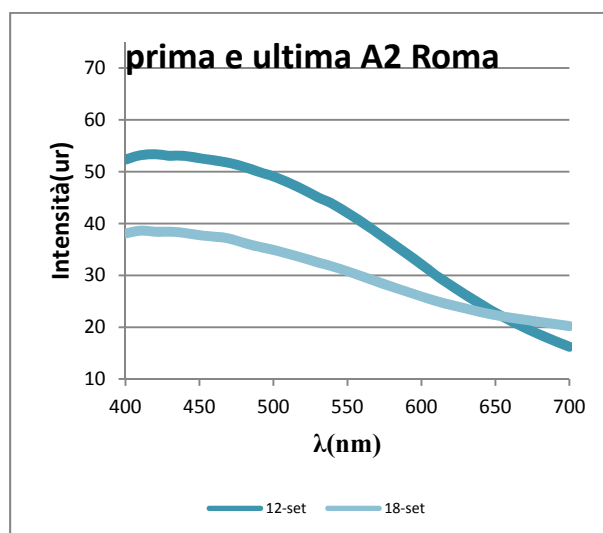


Figura 36

La riflettanza diminuisce nel tempo per la formazione di carbonati, ossidi e idrossisolfati [42], composti che tendono a formare uno strato protettivo e che normalmente tendono ad opacizzare la zincatura classica. Da osservazioni al SEM non si rilevano particolari differenze nella composizione superficiale del campione. Per tutti i campioni si evidenzia una tendenza al grigio con dei lievi incrementi di intensità in corrispondenza delle  $\lambda$  caratterizzanti i colori originali. Si nota quindi un abbassamento di  $L^*$  per tutti i campioni variabile, ma inferiore rispetto a quello verificatosi con le prove Kesternich .



### 4.1.3 Test ambiente rurale

Le misure sono state fatte ogni settimana per i primi 2 mesi e successivamente ogni 2 e poi 3 settimane. Per tutti i campioni il periodo di monitoraggio totale è durato un anno.

Di seguito si riportano le curve di riflettanza, relative alle 3 classi di colore ottenute, di tutte le misure effettuate in un anno (figure 37-42), e i valori CIELab (tabella 6) e le curve di riflettanza (figure 43-48) relative alla prima misura effettuata e a quella effettuata ad un anno dal primo giorno di esposizione.

#### Curve misurate in un anno

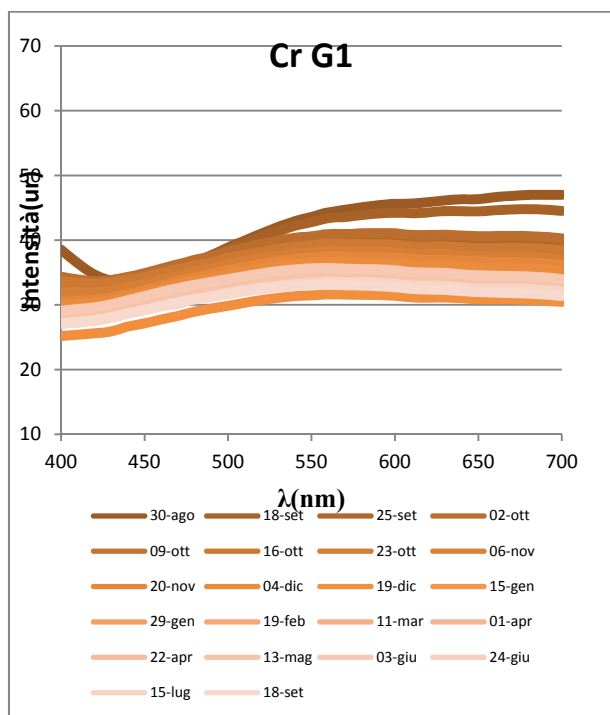


Figura 37

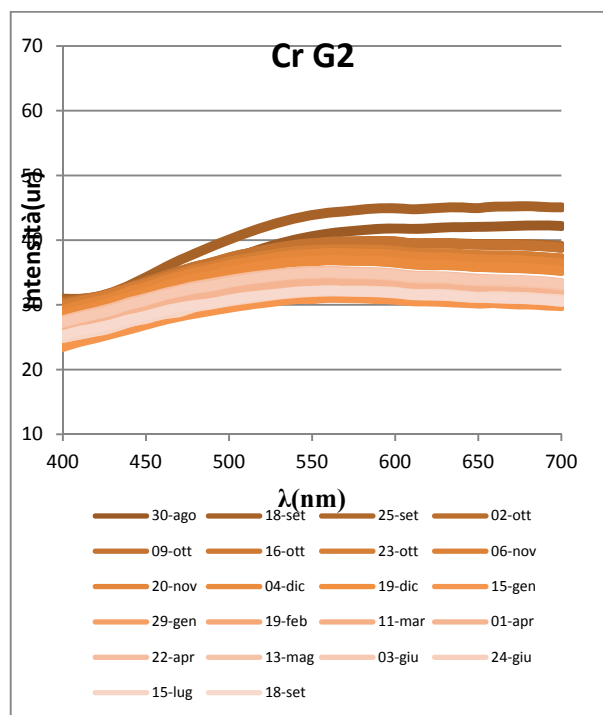


Figura 38

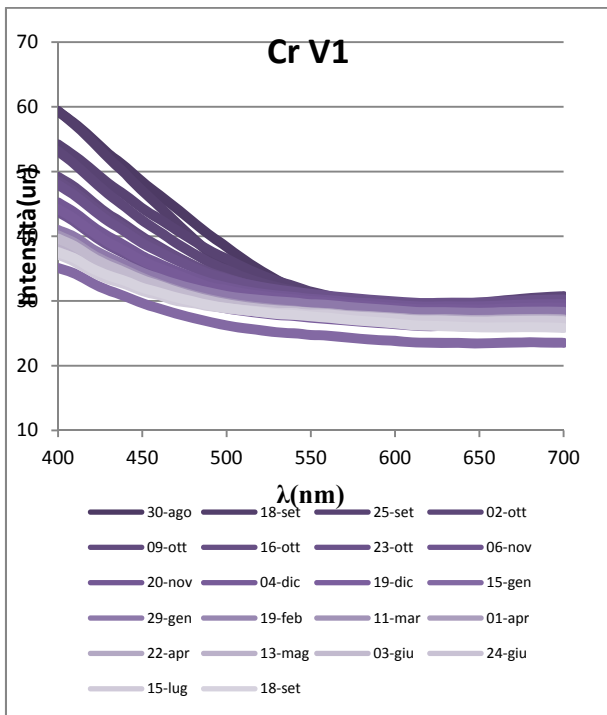


Figura 39

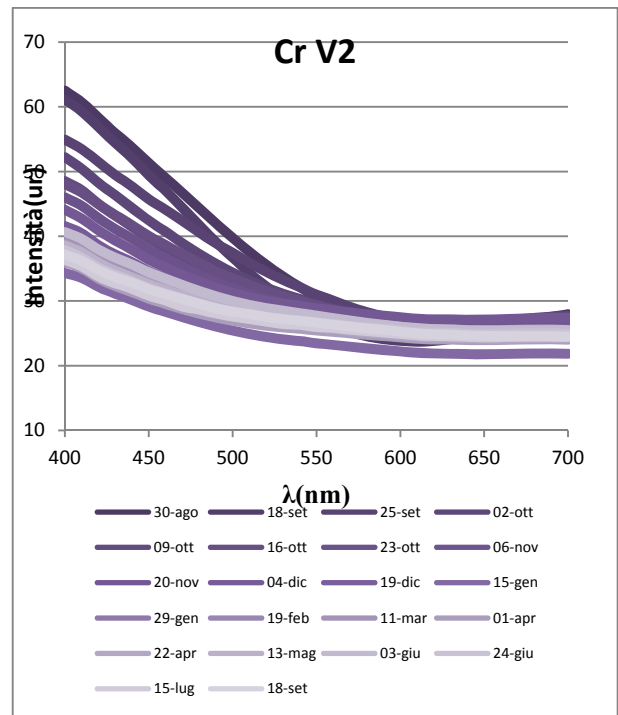


Figura 40

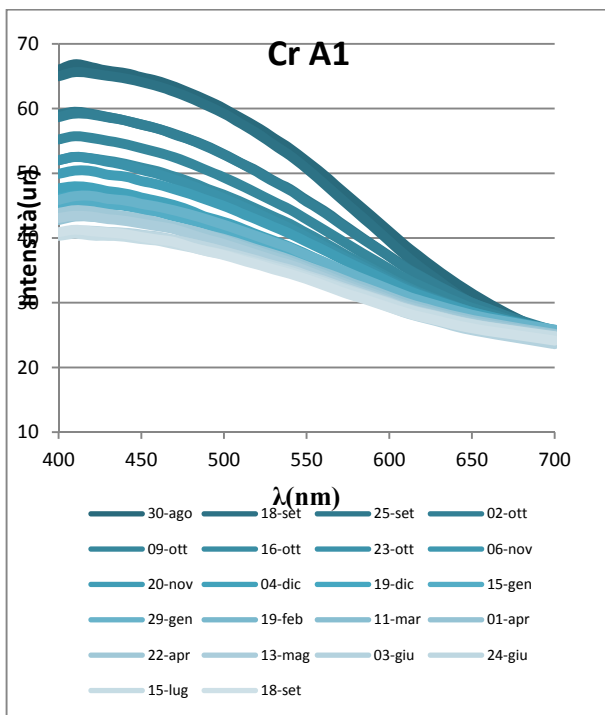


Figura 41

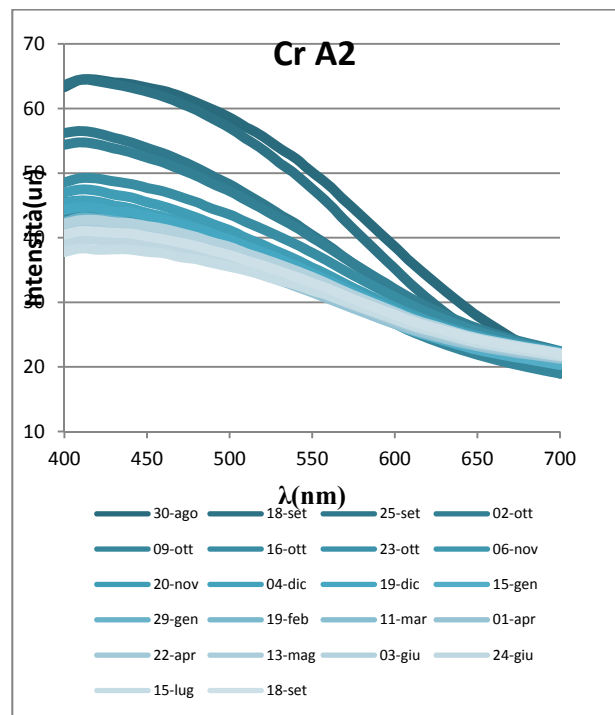


Figura 42

## Prima e ultima curva misurata

Tabella 6 Valori CIELAB prima e ultima misura effettuata ambiente rurale

Campione	Tali e quali 30 ago 2011			Dopo un anno 18 sett 2012			$\Delta L^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
CR G1 giallo	71.38	0.86	9.93	63.7	-1.52	4.49	-10.76%
CR G2 giallo	69.26	-0.52	9.88	62.91	-1.59	4.6	-9.16%
CR V1 viola	63.33	0.33	-19.86	59.65	0.49	-6.48	-5.81%
CR V2 viola	63.52	-0.05	-22.44	58.79	0.24	-7.53	-7.45%
CR A1 azzurro	76.45	-9.08	-13.3	64.41	-4.24	-8.6	-15.74%
CR A2 azzurro	75.25	-10.24	-13.88	63.88	-5.14	-9.5	-15.11%

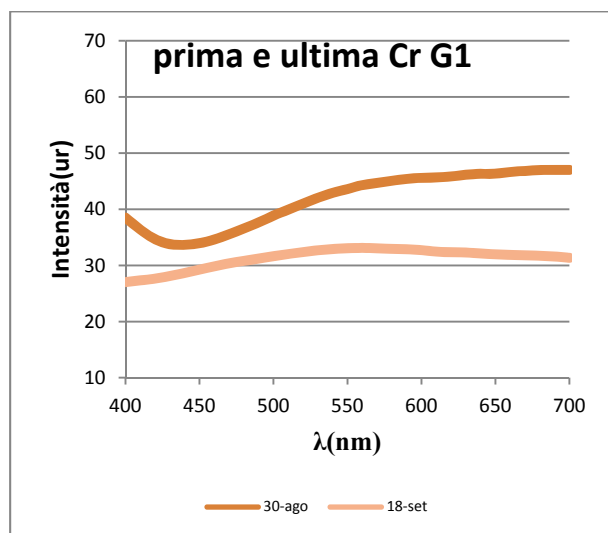


Figura 43

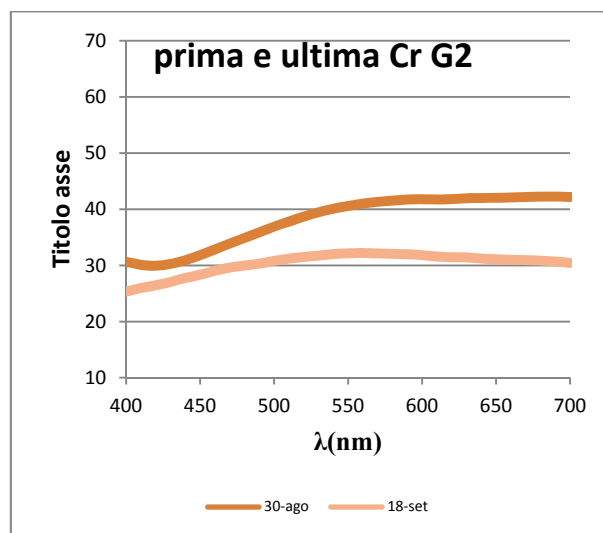


Figura 44

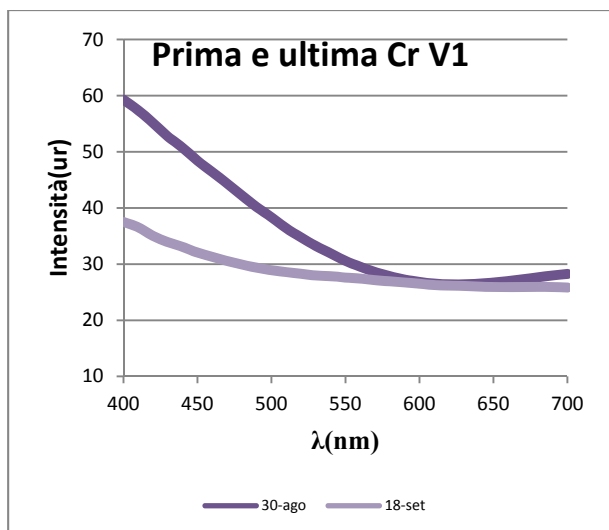


Figura 45

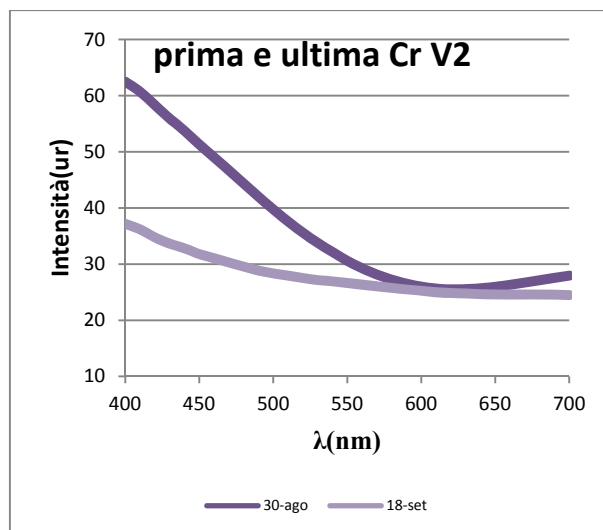


Figura 46

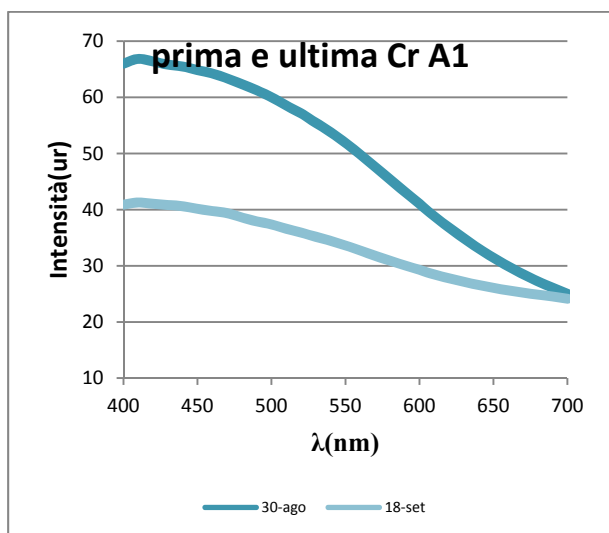


Figura 47

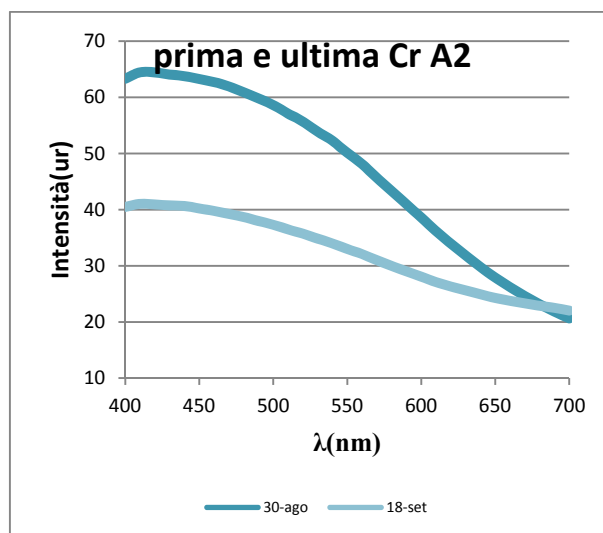


Figura 48

Si nota una sensibile diminuzione della riflettanza dopo i primi 15 giorni di esposizione. In seguito la riflettanza tende a diminuire nel tempo in modo graduale come nel caso nell'ambiente urbano. I campioni evidenziano una tendenza al grigio con dei lievi incrementi di intensità in corrispondenza delle  $\lambda$  caratterizzanti i colori originali. Si nota quindi un abbassamento di  $L^*$  per tutti i campioni, più marcato nei campioni azzurri e meno in quelli gialli. Da osservazioni al SEM non si rilevano formazioni di prodotti di corrosione.

#### 4.1.4 Test ambiente marino

Le misure sono state fatte ogni settimana per i primi 2 mesi e successivamente ogni 2 e poi 3 settimane. Per tutti i campioni il periodo di monitoraggio totale è durato un anno.

Di seguito si riportano le curve di riflettanza, relative alle 3 classi di colore ottenute, di tutte le misure effettuate in un anno (figure 49-54), e i valori CIELab (tabella 7) e le curve di riflettanza (figure 55-60) relative alla prima misura effettuata e a quella effettuata ad un anno dal primo giorno di esposizione.

#### Curve misurate in un anno

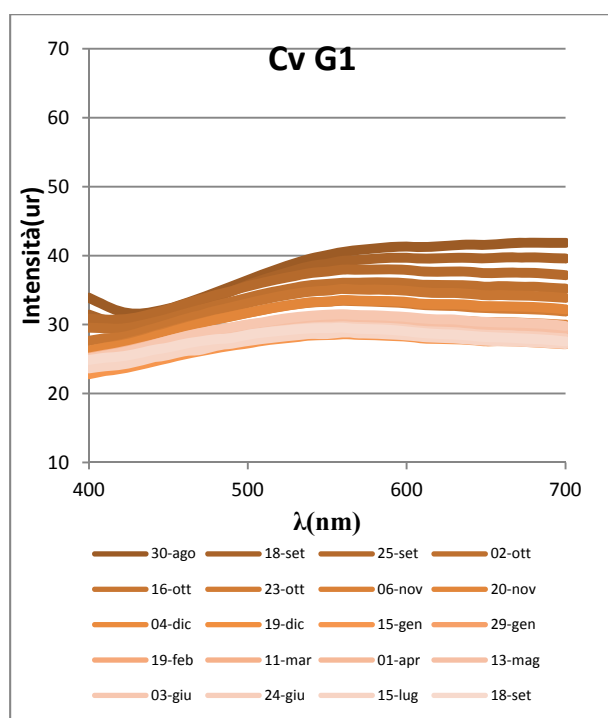


Figura 49

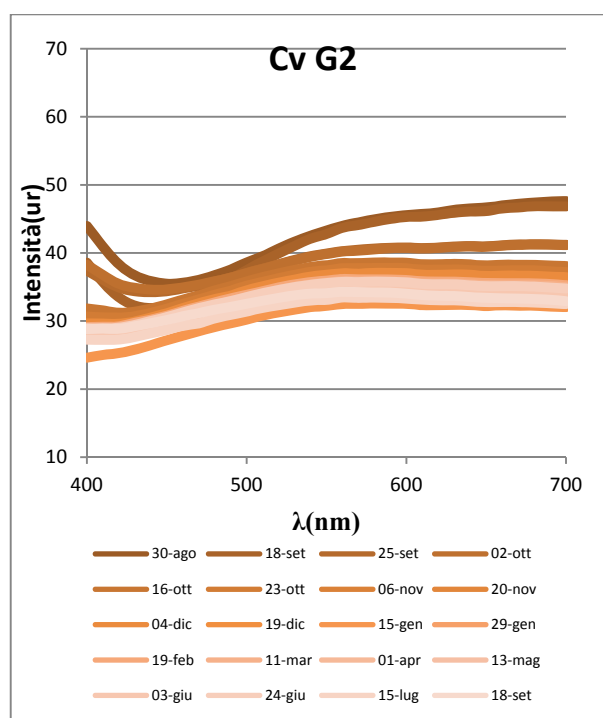


Figura 50

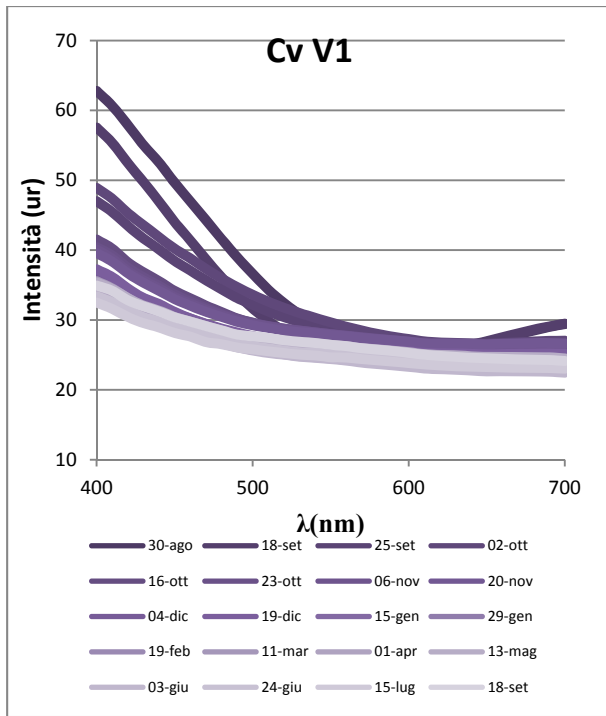


Figura 51

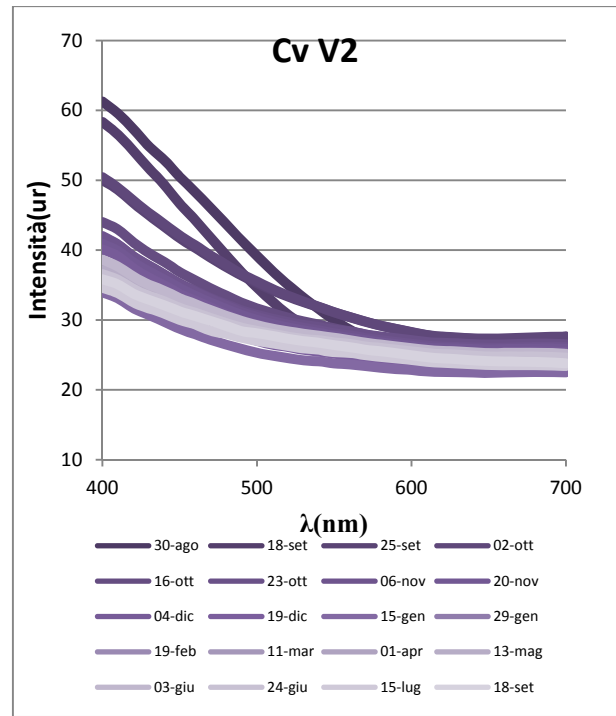


Figura 52

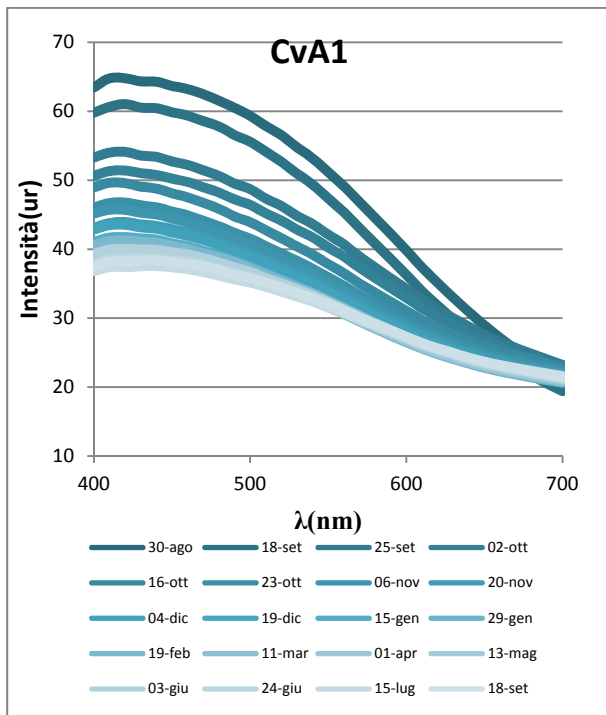


Figura 53

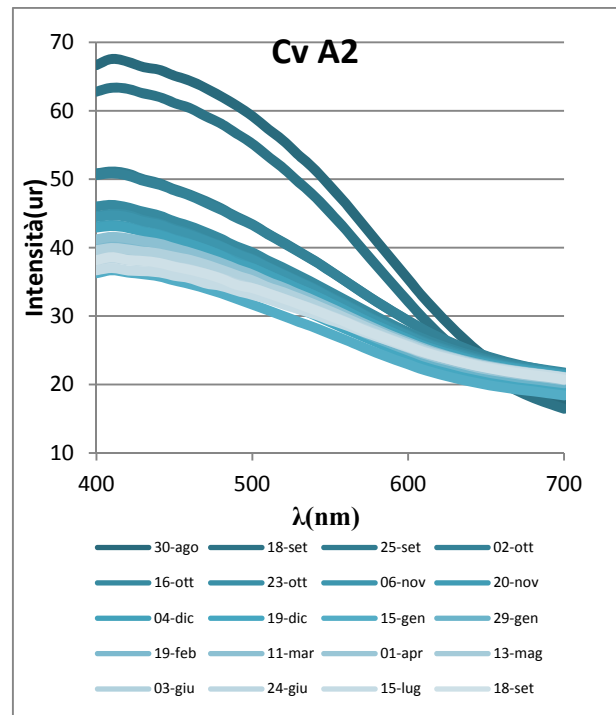


Figura 54

## Prima e ultima curva misurata

Tabella 7 Valori CIELAB prima e ultima misura effettuata ambiente marino

Campione	Tali e quali 30 ago 2011			Dopo un anno 18 sett 2012			$\Delta L^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
CV G1 giallo	68.95	0.063	8.38	60.75	-1.56	3.45	-11.9%
CV G2 giallo	71.27	2.14	7.54	64.59	-1.18	4.61	-9.37%
CV V1 viola	61.9	3.28	-23.47	58.51	0.057	-5.99	-5.48%
CV V2 viola	62.93	-0.49	-22.61	58.51	-0.11	-7.14	-7.03%
CV A1 azzurro	75.92	-10.04	-13.2	62.98	-5.23	-8.42	-17.04%
CV A2 azzurro	74.50	-11.87	-16.87	61.46	-4.53	-9.94	-17.51%

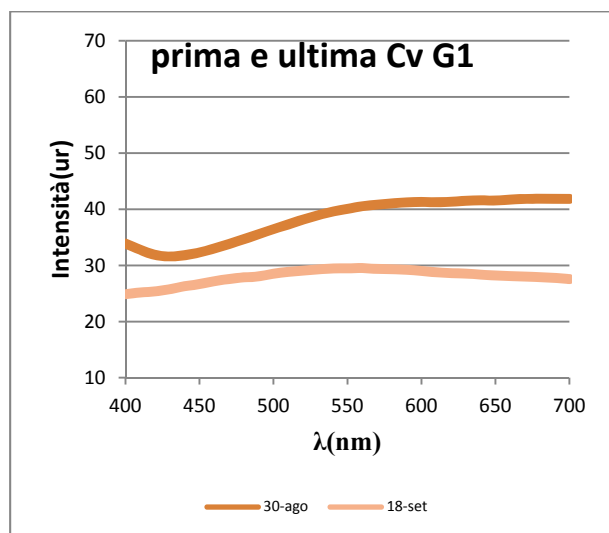


Figura 55

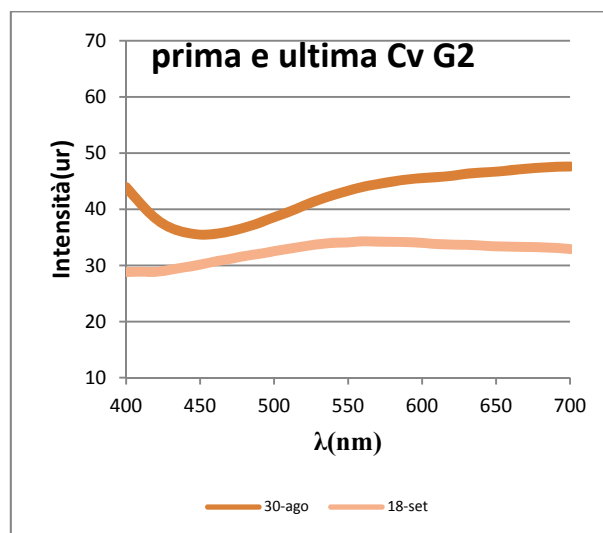


Figura 56

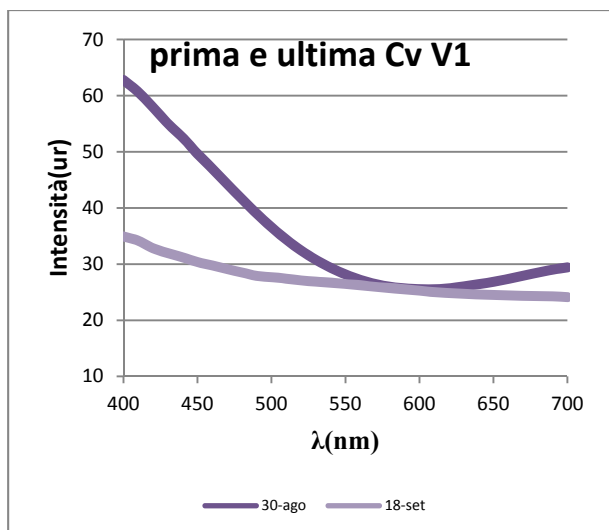


Figura 57

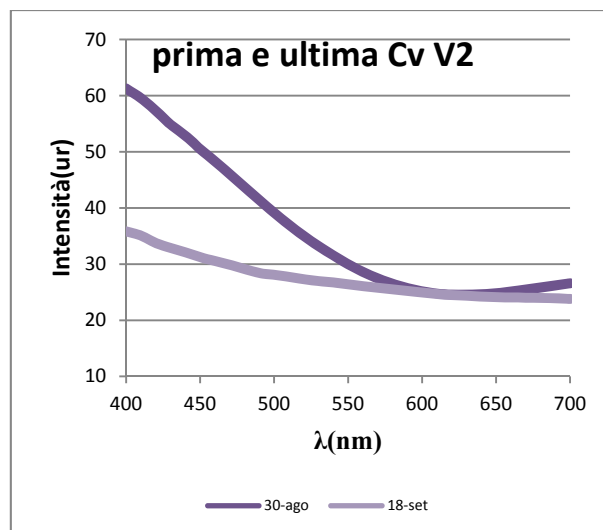


Figura 58

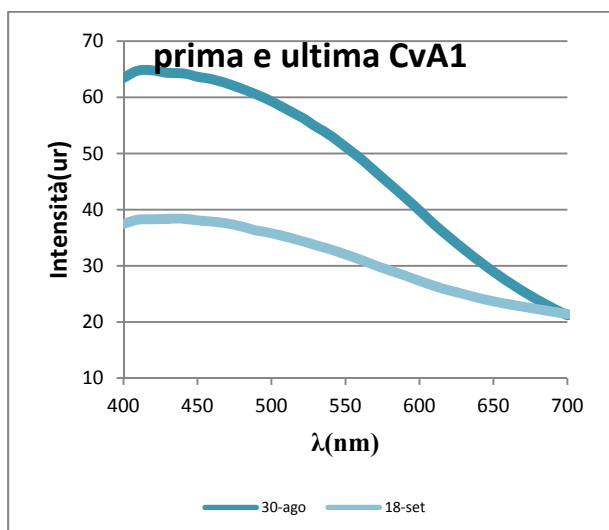


Figura 59

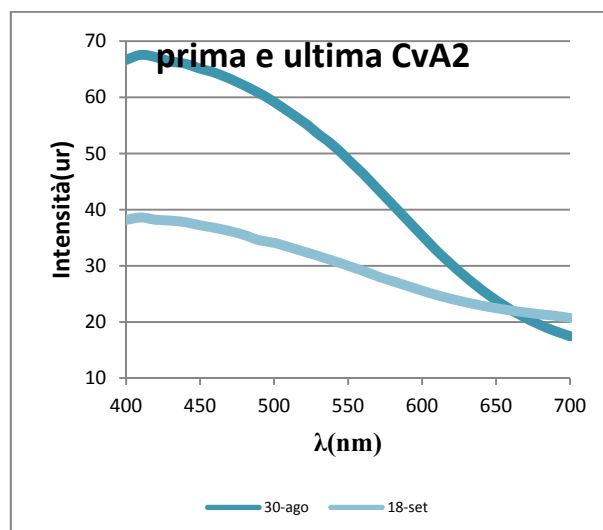


Figura 60

Anche nei campioni esposti ad atmosfera marina la diminuzione più significativa della riflettanza si ha dopo 2 settimane dalla prima esposizione, dopo la diminuzione diviene più graduale. I campioni azzurri manifestano una diminuzione della luminanza maggiore rispetto all'ambiente urbano e rurale. Da osservazioni al SEM non si rilevano sulla superficie composti contenenti cloro. I campioni al termine dell'esposizione tendono lievemente al grigio e continuano ad evidenziare un leggero incremento di intensità in corrispondenza delle  $\lambda$  caratterizzanti i colori originali.



### 4.1.5 Test ambiente marino-industriale

Le misure sono state fatte ogni settimana per i primi 2 mesi e successivamente ogni 2 e poi 3 settimane. Per tutti i campioni il periodo di monitoraggio totale è durato un anno.

Di seguito si riportano le curve di riflettanza, relative alle 3 classi di colore ottenute, di tutte le misure effettuate in un anno (figure 61-66), e i valori CIELab (tabella 87) e le curve di riflettanza (figure 67-72) relative alla prima misura effettuata e a quella effettuata ad un anno dal primo giorno di esposizione.

#### Curve misurate in un anno

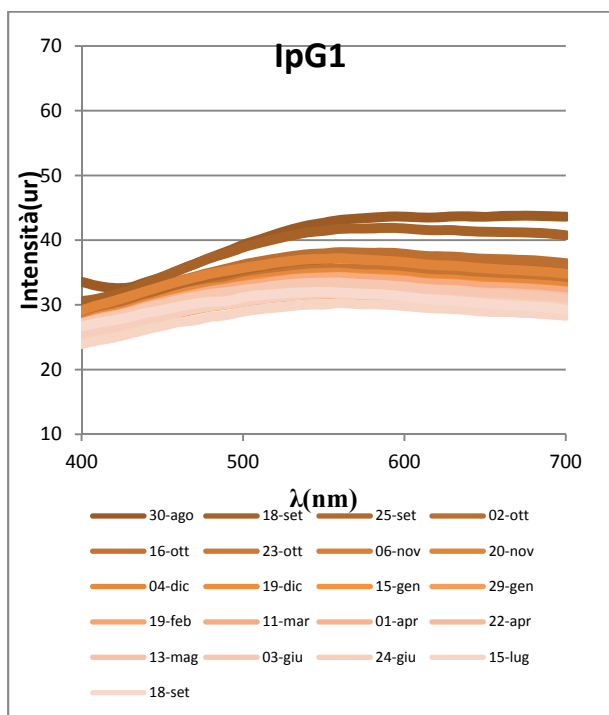


Figura 61

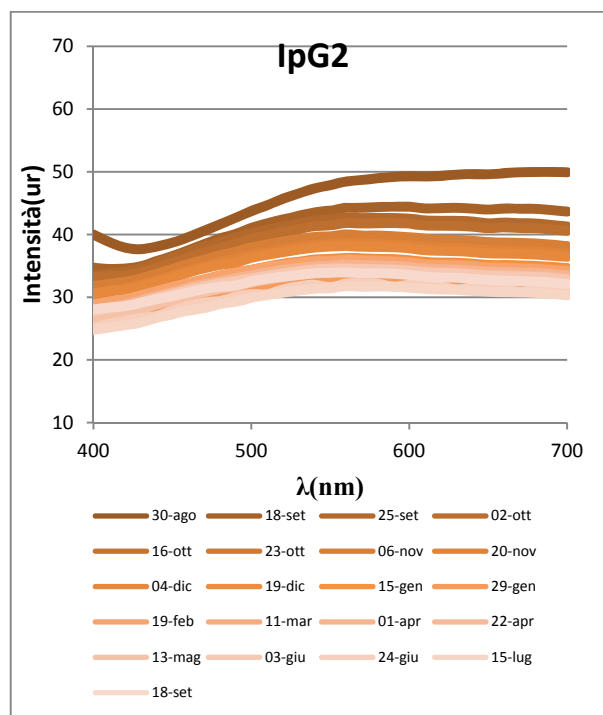


Figura 62

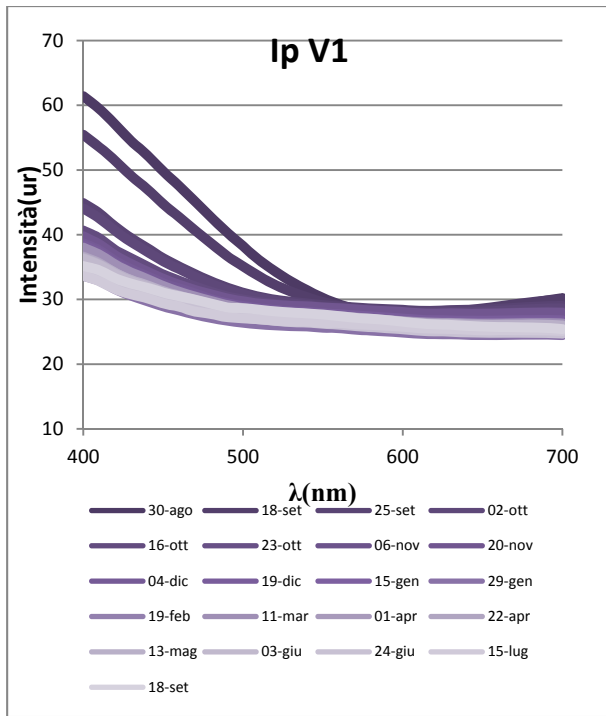


Figura 63

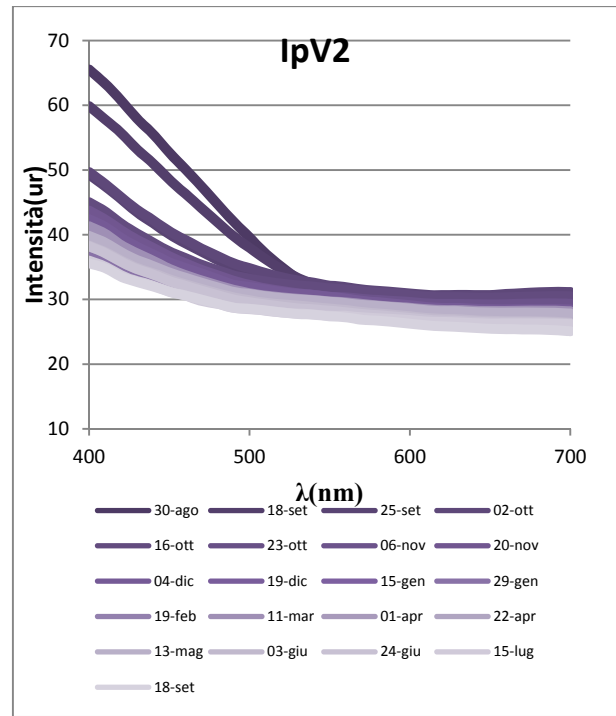


Figura 64

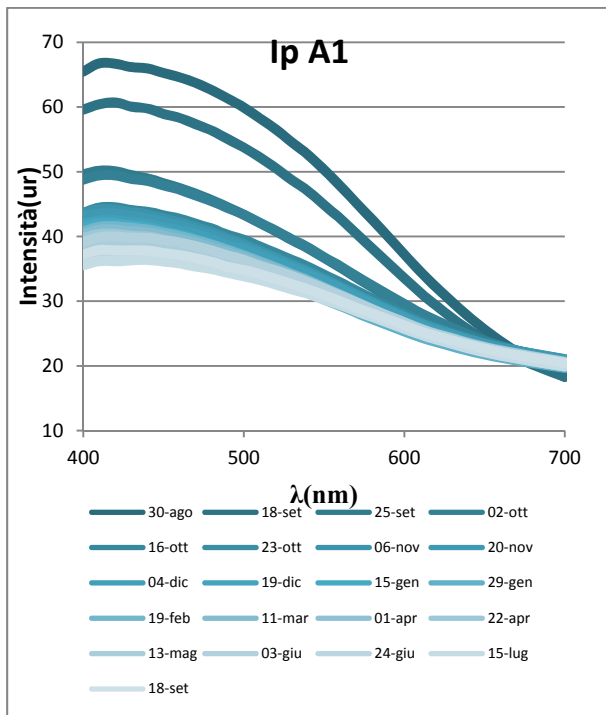


Figura 65

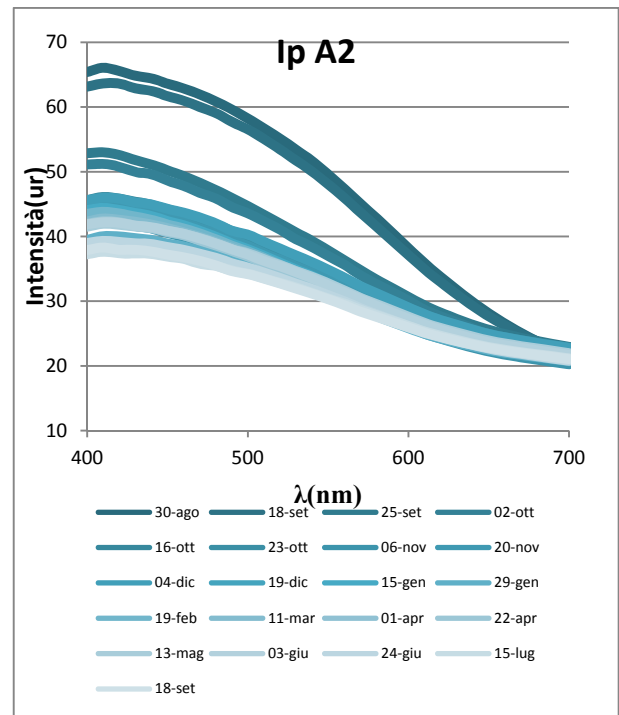


Figura 66

## Prima e ultima curva misurata

Tabella 8 Valori CIELAB prima e ultima misura effettuata ambiente marino-industriale

Campione	Tali e quali 30 ago 2011			Dopo un anno 18 sett 2012			$\Delta L^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
IP G1 giallo	70.73	-0.72	8.88	62.83	-1.9	3.20	-11.16%
IP G2 giallo	74.15	-0.03	8.92	64.37	-1.49	4.27	-13.18%
IP V1 viola	63.38	1.98	-21.12	59.52	0.04	-5.2	-6.10%
IP V2 viola	63.62	2.29	-23.64	59.39	0.09	-5.68	-6.65%
IP A1 azzurro	75.3	-11.45	-15.58	62.12	-5.15	-9.04	-17.5%
IP A2 azzurro	75.04	-9.7	-14.63	61.66	-4.52	-9.48	-17.83%

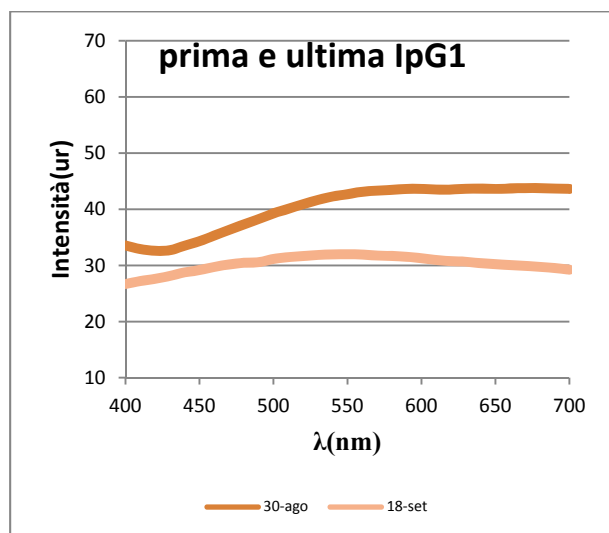


Figura 67

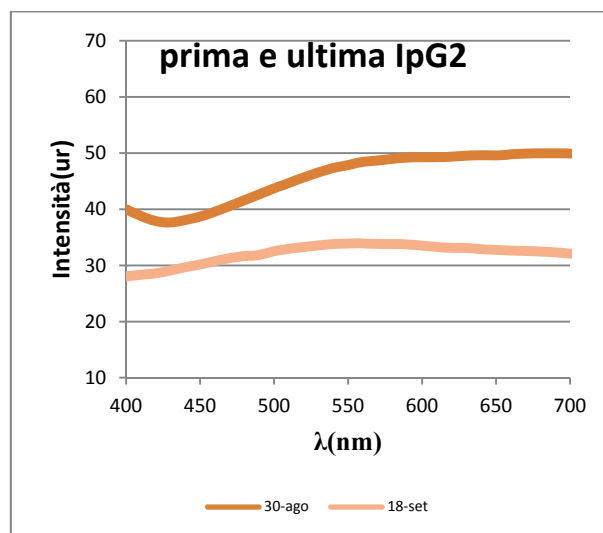


Figura 68

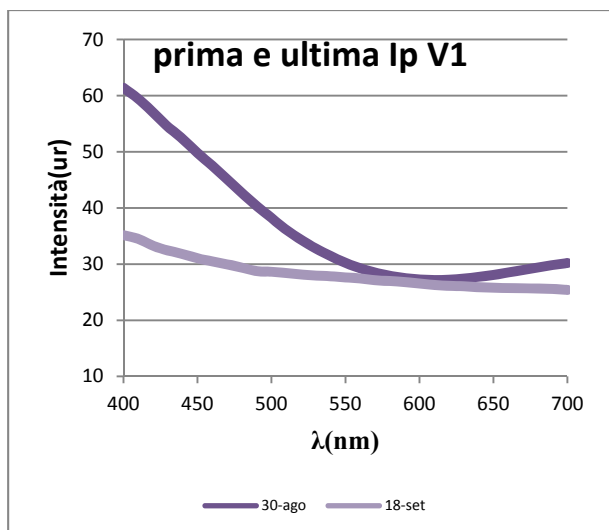


Figura 69

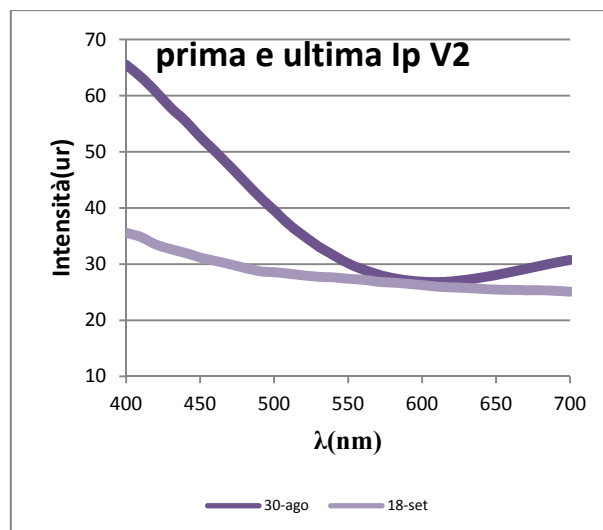


Figura 70

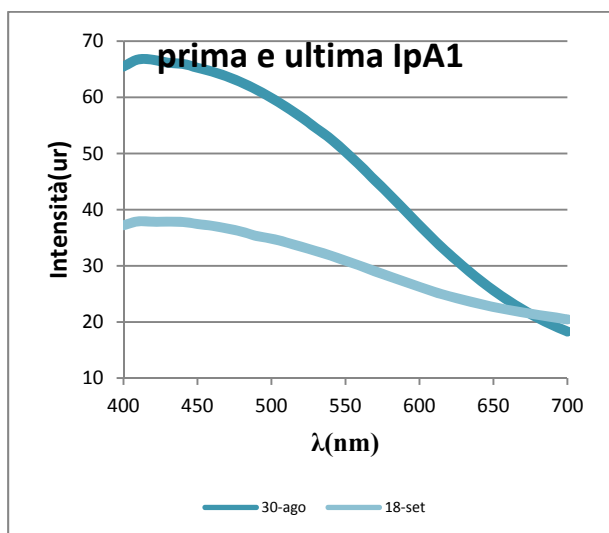


Figura 71

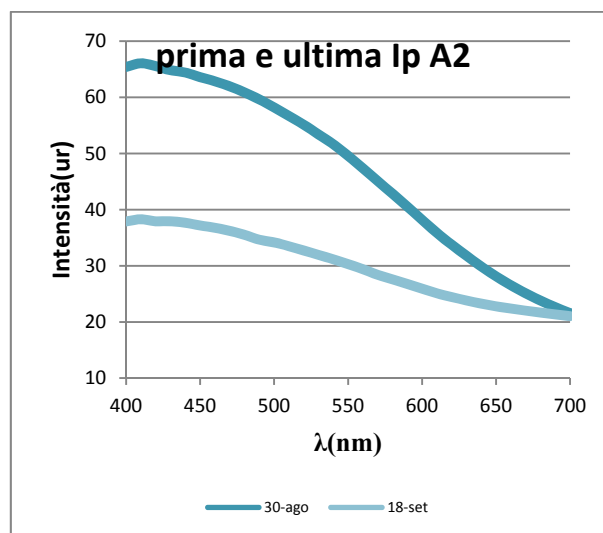


Figura 72

I campioni esposti ad atmosfera marina-industriale presentano una diminuzione della riflettanza più marcata dopo le prime 2 settimane, in seguito la diminuzione diviene più graduale. I campioni gialli e i campioni azzurri manifestano una diminuzione della luminanza maggiore rispetto all'ambiente urbano e rurale. Anche in questo caso Il SEM non ha rilevato prodotti di corrosione evidenti.

### 4.1.6 Esposizione indoor

Di seguito si riportano i valori CIE Lab (tabella 9) e le curve di riflettanza (figure 73-75).

I campioni sono stati misurati tali e quali, dopo 6 mesi e dopo 12 mesi.

Tabella 9 Valori CIE Lab dei campioni esposti "indoor" tali e quali, dopo 6 e dopo 12 mesi

Campione	Tale e quale			6 mesi			12 mesi		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
<b>giallo</b>	73,02	0,65	11,10	72,61	0,2	5,11	72,86	-0,32	3,99
<b>viola</b>	64,76	1,45	-19,26	65,02	-0,30	-10,97	62,05	2,20	-22,57
<b>azzurro</b>	71,87	-10,08	-20,08	71,75	-7,99	-12,30	71,44	-7,44	-11,61

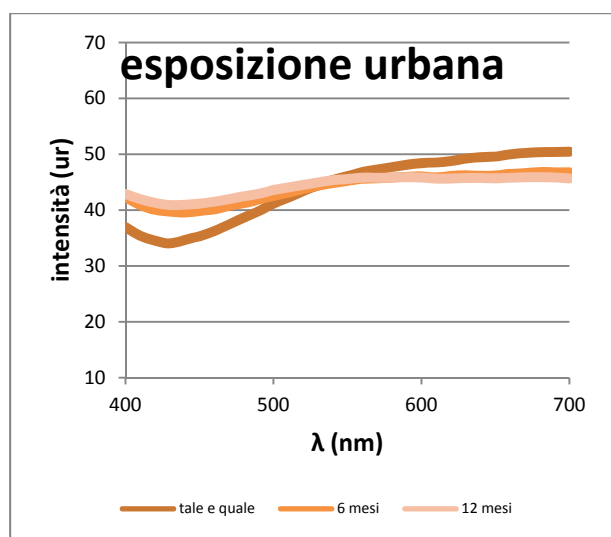


Figura 73

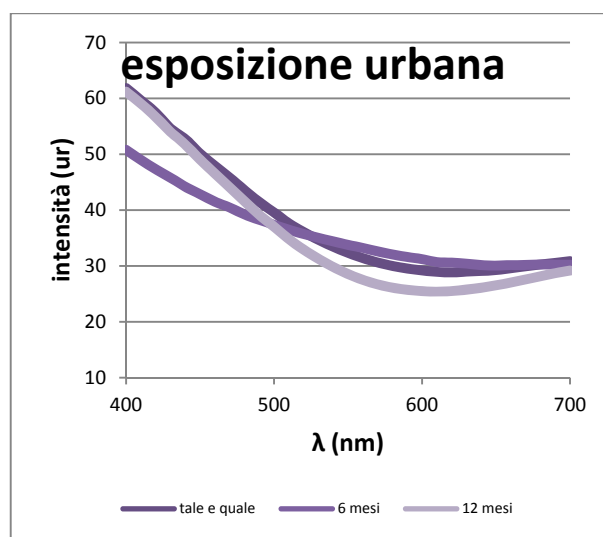


Figura 74

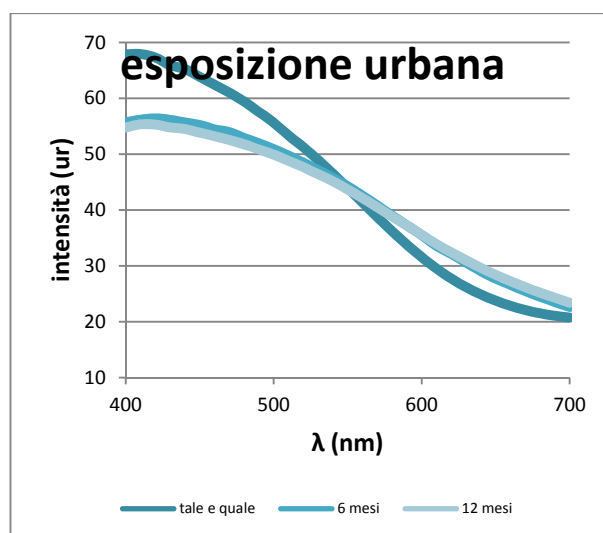


Figura 75

L'analisi del colore relativa ai tre campioni evidenzia una sensibile variazione iniziale tra le misure dei TQ a quelle prese dopo 6 e 12 mesi. Tale effetto è valutabile sia dalla modifica delle curve sia dai valori CIELab.

Il confronto tra le misure effettuate dopo 6 e 12 mesi, relative ai tre campioni, evidenziano una sostanziale "tenuta del colore". In particolare la "tenuta" del giallo e dell'azzurro è più evidente rispetto a quella del viola.

In generale da tutti i valori ricavati si evidenzia un'effettiva tendenza al colore scelto per rappresentare ciascuna categoria.

#### 4.1.7 Misure spettroradiometriche

Sono state effettuate delle misure di tipo spettroradiometriche su alcuni dei campioni zincati finalizzate ad indagare il rapporto tra l'andamento della temperatura del campione appena uscito dal bagno di zincatura ed il viraggio cromatico del campione durante il raffreddamento.

Il grafico in figura 76 mostra l'andamento dello spettro di riflessione del materiale al variare del tempo, evidenziando con la tonalità più scura gli spettri di riflessione delle misure iniziali e in bianco le ultime misure, a campione ormai stabilizzato.

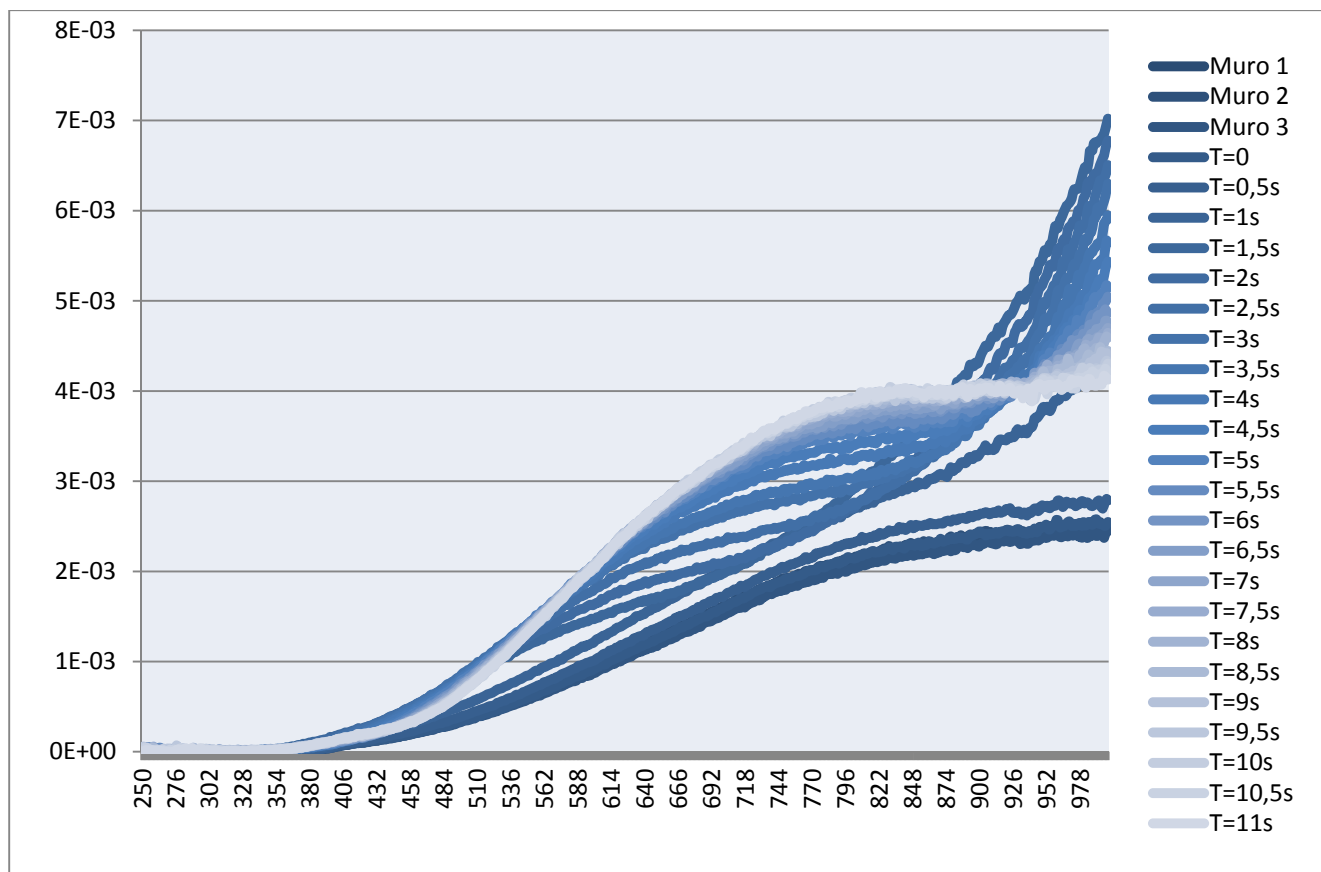


Figura 76 Variazione dello spettro di riflessione del materiale nel tempo

### Variazione di coordinate cromatiche

Contestualmente al rilevamento dello spettro di riflessione del campione, lo strumento misura anche le coordinate cromatiche CIE xy, di cui si riporta il diagramma in figura 77.

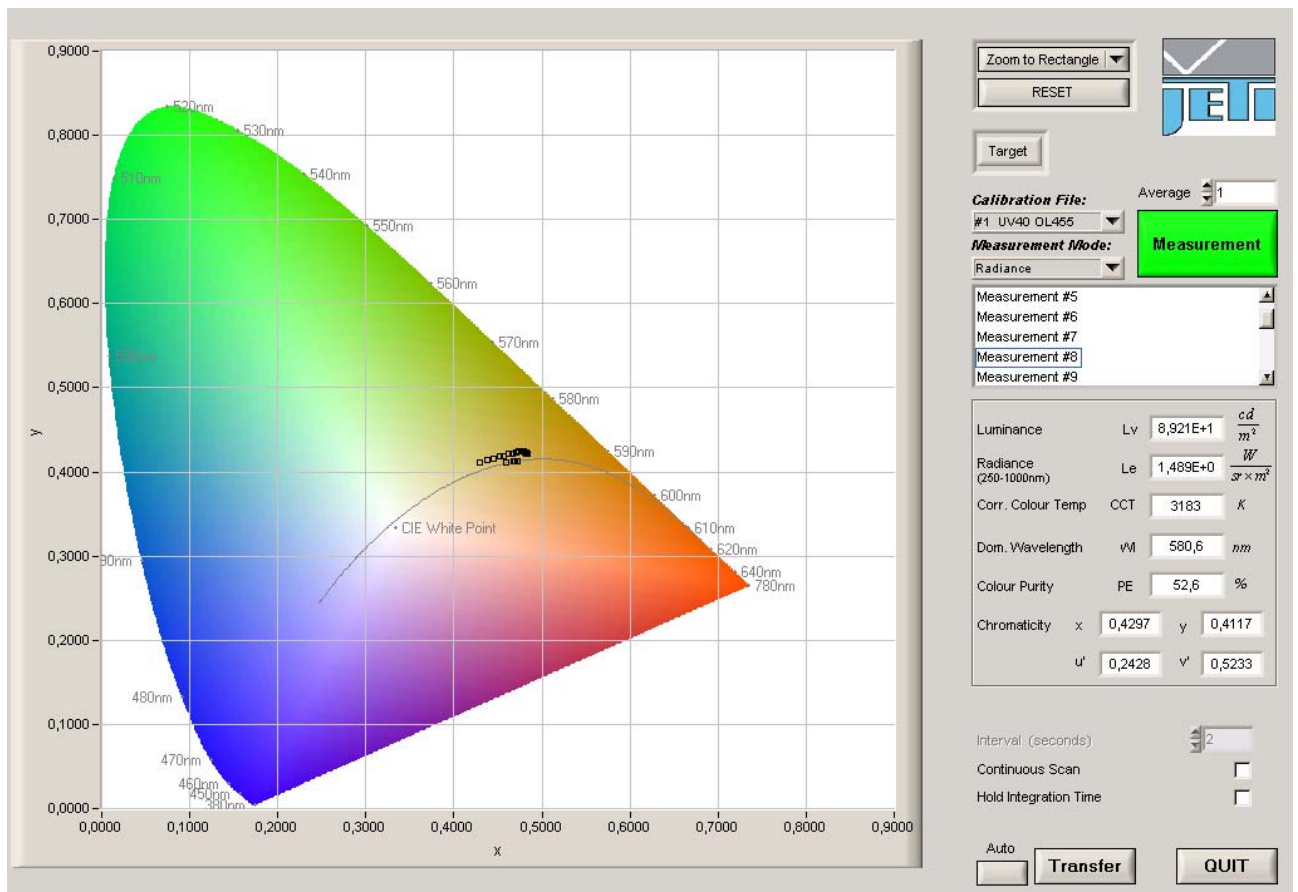


Figura 77 Variazione delle coordinate cromatiche del campione durante la misura.

In dettaglio (figura 78) si può vedere come ci sia un viraggio progressivo del colore fino alla stabilizzazione. La freccia rossa indica come le coordinate cromatiche varino a partire dai primi punti in basso a destra, le misure effettuate sul muro, scendendo progressivamente verso sinistra, per poi risalire in alto verso destra.

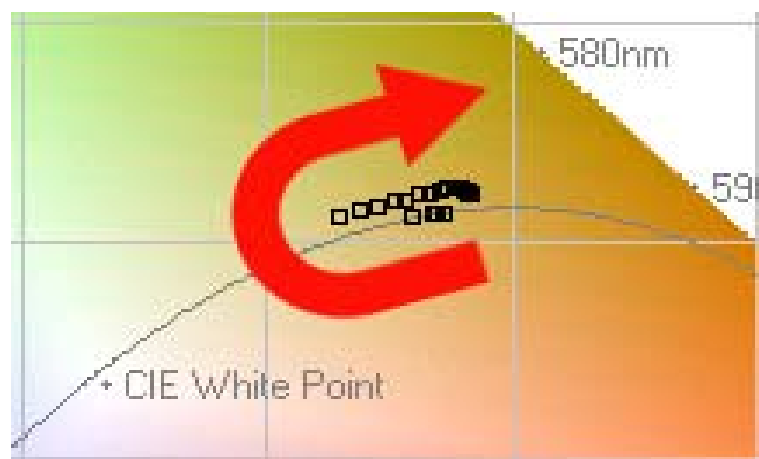


Figura 78 Dettaglio della variazione nel tempo delle coordinate cromatiche.



## 4.2 La caratterizzazione strutturale

Per effettuare la sperimentazione sono stati ricavati per ciascuna delle tre classi di colore ottenute (giallo, viola e blu) una serie di campioni. La colorazione che è possibile ricavare dipende in modo prevalente dalla temperatura del bagno e dal tempo che intercorre tra l'estrazione del pezzo e la tempra.

Poiché sono state osservate forti analogie all'interno di una stessa classe di colore, per la caratterizzazione strutturale, si è scelto di utilizzare un campione rappresentativo per ognuna di esse.

Di seguito sono riportate le prove effettuate sui campioni finalizzate all'indagine della morfologia e della composizione del rivestimento.

### 4.2.1 Zinco con lo 0.5% di titanio in peso

I primi campioni realizzati e studiati sono stati quelli con lo 0.5% di titanio aggiunto al bagno. Il tempo di immersione è stato di 5 minuti. Si riportano di seguito le considerazioni riguardanti 3 campioni rappresentativi dei tre colori ottenuti.

#### **Campione giallo**

Tale campione è stato zincato per 5 minuti a 540°C; la durata del flussaggio è stata di due minuti alla temperatura di 20°C.

Il rivestimento ottenuto presenta uno spessore medio di 216  $\mu\text{m}$  contro i 70–80  $\mu\text{m}$  ottenibili da bagni di zinco puro nelle medesime condizioni. Si osserva tuttavia che la finitura superficiale non è ottimale, a causa della presenza di numerose protuberanze che conferiscono alla superficie un aspetto rugoso. Ciò è dovuto essenzialmente al fatto che l'aggiunta del titanio aumenta considerevolmente la densità del bagno.

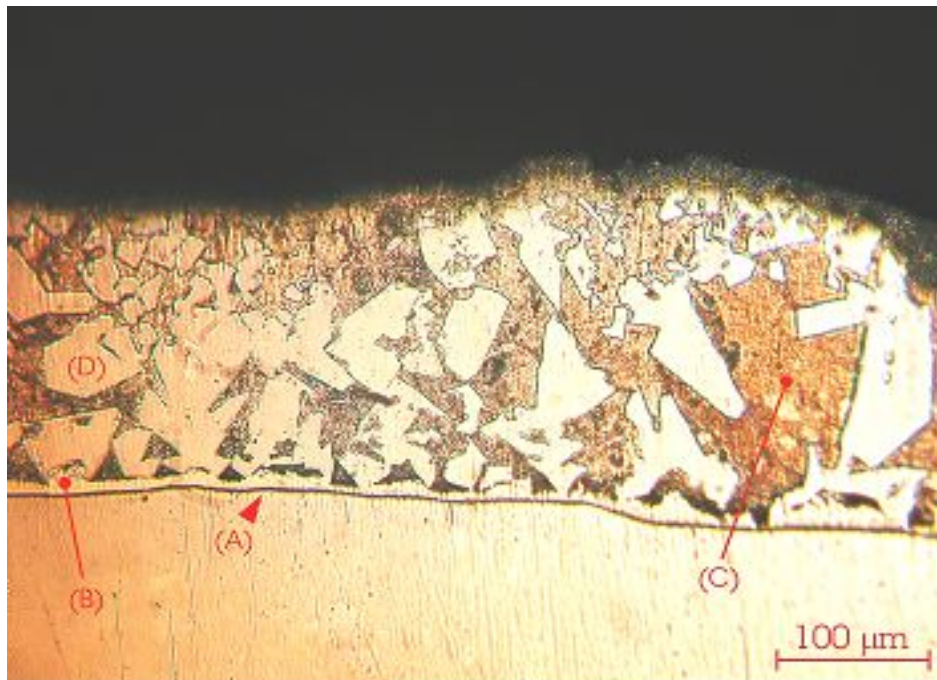


Figura 79 Campione giallo: (A), (B), (C) e (D) fasi che caratterizzano il rivestimento

Le metallografie effettuate evidenziano la presenza di quattro fasi intermedie (figura 79):

- A) Fase ad alto tenore di ferro e presenta uno spessore molto limitato; le analisi di composizione riportano un contenuto in ferro del 16–17 wt% e assenza di titanio, il che permette di identificare la fase come la  $\Gamma_1$  presente anche nella zincatura tradizionale.
- B) Questa è ancora una fase Fe-Zn con spessore dell'ordine dei 10–20  $\mu\text{m}$  e contenuto in ferro del 6–7 wt%, che corrisponde alla composizione della fase  $\delta$  della zincatura tradizionale.
- C) Di spessore considerevole, è costituita da zinco praticamente puro; si tratta quindi della fase  $\eta$ . Questa fase è compatta, molto duttile e costituisce la matrice dove sono dispersi i cristalli della fase (D).
- D) Fase è formata da cristalli regolari, con dimensioni variabili da alcune decine di micron fino anche a 100–120  $\mu\text{m}$ , dispersi nella fase (C). Le analisi confermano la presenza di zinco, ferro e titanio; si tratta quindi di una fase ternaria avente un contenuto di titanio del 3 wt% e un contenuto di ferro del 7 wt%. Tale composizione corrisponde con i dati riportati in letteratura [43] e consente di identificare la fase come T.

### Campione viola

Tale campione è stato zincato per 5 minuti a 580°C; la durata del flussaggio è stata di un minuto alla temperatura di 20°C.

L'analisi visiva al microscopio ottico (figura 80) evidenzia una struttura del tutto simile a quella vista per i campioni gialli e le fasi intermedie sono le stesse discusse precedentemente. Il rivestimento presenta uno spessore medio di 242  $\mu\text{m}$ .

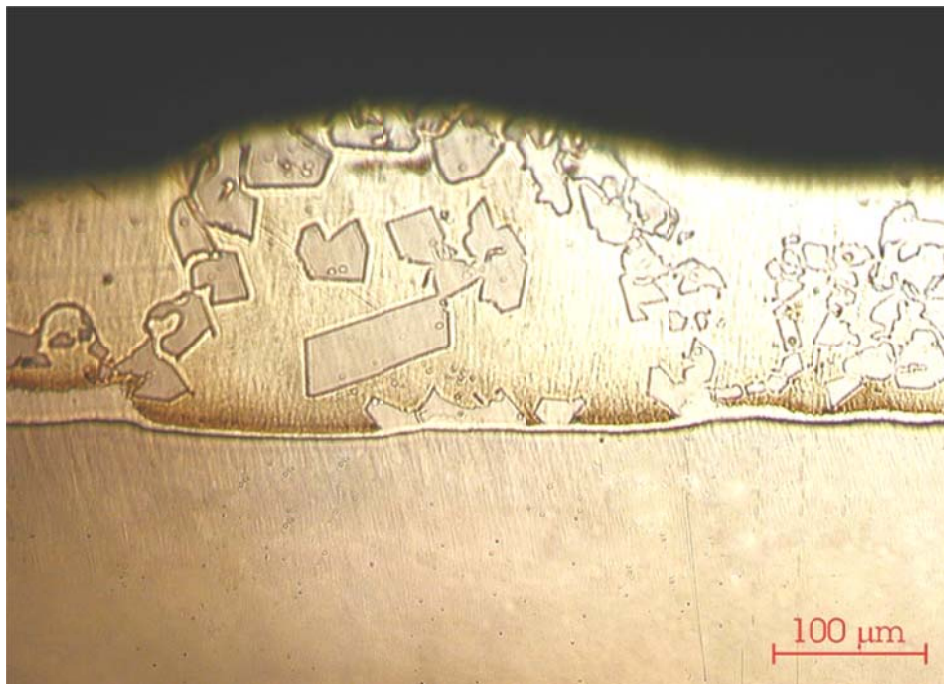


Figura 80 Campione viola

### Campione azzurro

Tale campione è stato zincato per 5 minuti a 600°C; la durata del flussaggio è stata di un minuto alla temperatura di 20°C.

L'analisi visiva al microscopio ottico (figura 81) evidenzia una struttura del tutto simile a quella vista per il campione giallo e il campione viola e le fasi intermedie sono le stesse discusse nel paragrafo precedente. Il rivestimento presenta uno spessore medio di 206  $\mu\text{m}$ .

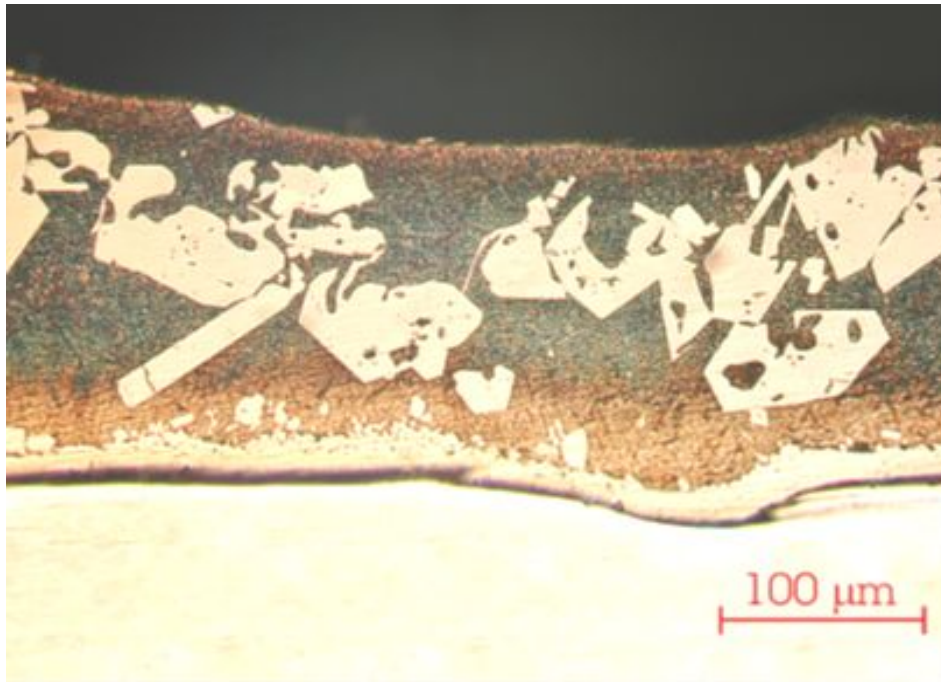


Figura 81 Campione azzurro

I risultati osservati consentono di delineare un quadro riassuntivo dell'effetto del titanio nella formazione delle fasi intermedie nei rivestimenti.

In tutte le analisi effettuate è stata rilevata la medesima struttura delle fasi, ovvero la presenza di  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  ed  $\eta$  presenti anche nei rivestimenti tradizionali, in aggiunta alla fase ternaria T, la cui composizione media (3.3% Ti, 7.4% Fe e 88.3% Zn), in accordo con quella disponibile in letteratura, può essere descritta approssimativamente dalla formula  $TiFe_2Zn_{22}$  [28] [43].

#### 4.2.2 Zinco con lo 0.2% di titanio in peso

I campioni di seguito considerati sono stati realizzati con una ridotta quantità di titanio nel bagno, lo 0.2%, ottenendo in questo modo sia una omogenea colorazione superficiale sia una migliore finitura (l'aggiunta del titanio porta ad un aumento della densità del bagno).

Il campione rappresentativo della classe di colore del giallo, è stato zincato per 3 minuti a 520°C. Il rivestimento ottenuto presenta uno spessore medio di 110 μm contro i 50–60 μm ottenibili da bagni di zinco puro nelle medesime condizioni.

L'osservazione condotta sul campione, come mostrato in figura 82, denota una finitura superficiale moderatamente regolare [44].

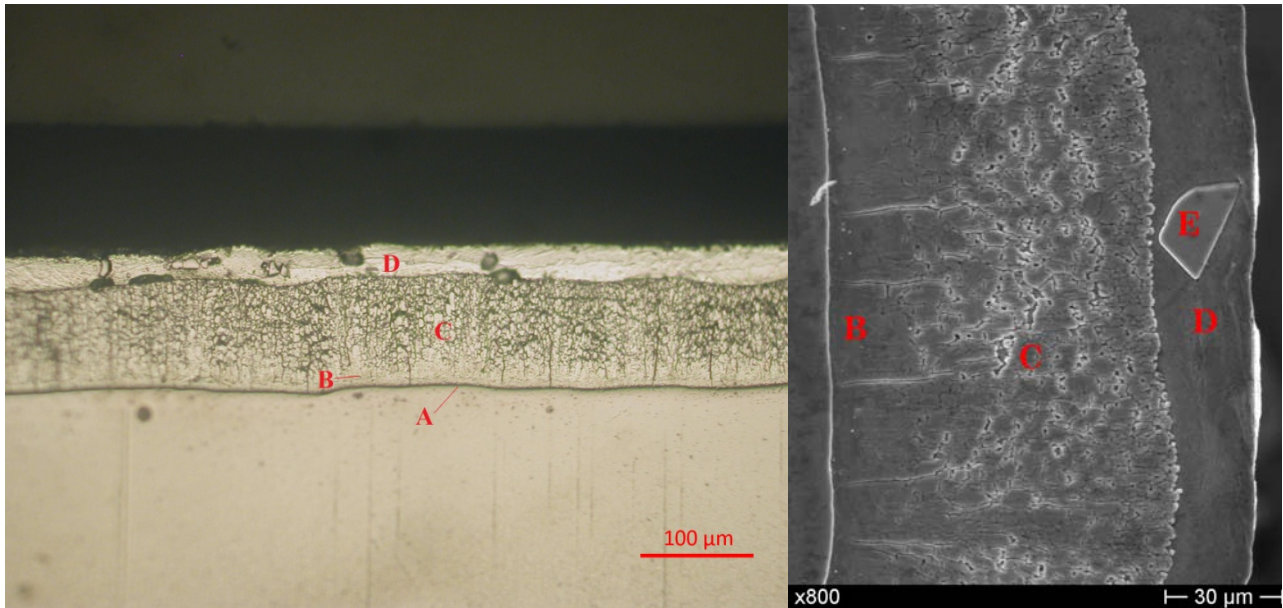


Figura 82 Ingrandimento 200x al MO del rivestimento giallo e ingrandimento 800x al SEM-EDS. Si individuano: (A) fase  $\Gamma$ , (B) fase  $\delta$ , (C) fase  $\zeta$ , (D) fase  $\eta$ , (E) fase T

Le metallografie effettuate evidenziano la presenza delle seguenti fasi intermedie (figura 82):

- A) Questa fase all'interfaccia con il substrato di acciaio è ad alto tenore di ferro e presenta uno spessore molto limitato, circa 1  $\mu\text{m}$ ; le analisi di composizione riportano un contenuto in ferro del 17–20 wt% e assenza di titanio, ciò permette di identificare la fase come la  $\Gamma$  presente nella zincatura tradizionale.
- B) La fase successiva è ancora una fase Fe-Zn con contenuto in ferro del 7–11,5 wt%. Dalla morfologia colonnare osservata e dalla composizione si può ritenere che corrisponda alla fase  $\delta$  della zincatura tradizionale.
- C) A seguire la fase  $\delta$  è stata osservata una fase morfologicamente simile alla  $\zeta$  e anche le analisi al SEM-EDS hanno evidenziato una composizione del 6–7 wt% di Fe. La comparsa di  $\zeta$  è probabilmente dovuta alla temperatura di rivestimento inferiore ai 535 °C [9].
- D) In superficie appare una fase riconducibile alla  $\eta$  (circa zinco puro), in cui sono dispersi rari cristalli di un'altra fase.
- E) I cristalli di questa fase hanno composizione ternaria (zinco, ferro e titanio); essi hanno un contenuto di titanio del 3 wt% e un contenuto di ferro del 7 wt%. Tale composizione corrisponde con i dati riportati in letteratura alla T ( $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$ ) [28] [43].



Il campione rappresentativo del colore viola e ottenuto a 565 °C, presenta stretta analogia compositiva e morfologica con il campione rappresentativo del colore azzurro e rivestito a 585 °C. L'analisi visiva al microscopio ottico (figura 83) evidenzia una struttura del tutto simile fra i due campioni e le fasi intermedie sono le stesse. Sul campione azzurro si è evidenziata solo una maggior quantità di fase T che verrà di seguito nuovamente descritta.

Vengono riportate quindi le considerazioni riguardanti uno dei due campioni (viola), essendo valedoli per entrambe le categorie.

Lo spessore del rivestimento è di circa 100  $\mu\text{m}$ .

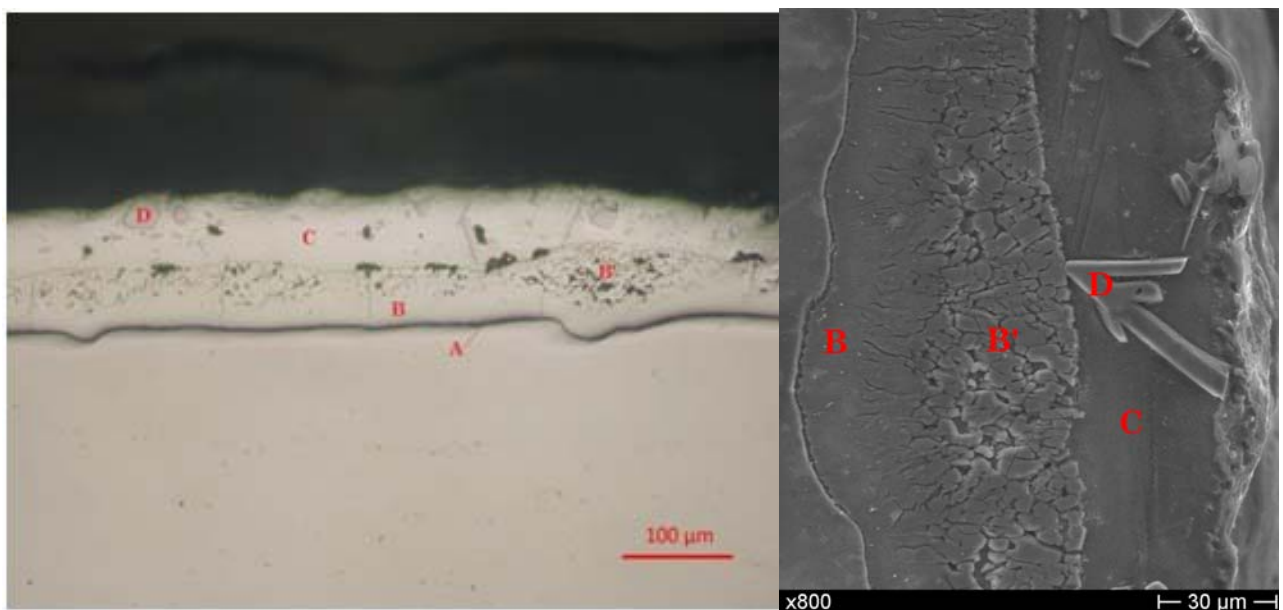


Figura 83 Ingrandimento 200x al MO del rivestimento V9 e ingrandimento 800x al SEM-EDS. Si individuano: (A) fase  $\Gamma$ , (B) e (B') fase  $\delta$ , (C) fase  $\eta$ , (D) fase T.

Sono state rilevate in questo caso le seguenti fasi intermedie:

- A) Una fase all'interfaccia con il substrato di acciaio ad alto tenore di ferro, circa il 17–20 wt% e assenza di titanio, ciò permette di identificare la fase come la  $\Gamma$ .
- B) La fase successiva è una fase Fe-Zn con contenuto in ferro del 7–11,5 wt%. Dalla morfologia colonnare osservata e dalla composizione si può identificare con  $\delta$ .
- B') Questa fase apparentemente simile a  $\zeta$  come struttura ha invece una composizione del 7–8 wt% in ferro e quindi risulta ancora identificabile con  $\delta$ .

- C) Questa fase è costituita da zinco praticamente puro; si tratta quindi della fase  $\eta$ . Tale fase è compatta, molto duttile e costituisce la matrice dove sono dispersi i cristalli della fase (D).
- D) I cristalli di questa fase hanno composizione ternaria (titanio 3 wt%, ferro 7 wt% e restante zinco). Tale composizione corrisponde con i dati riportati in letteratura e consente di identificarla come T ( $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$ ) [28] [43].

### 4.2.3 Diffrazione di raggi X

Per stabilire la vera identità delle fasi si è ritenuto opportuno confermare le analisi di composizione mediante lo studio degli spettri ottenuti dalla diffrazione di raggi x.

I primi campioni ad essere studiati sono stati quelli con lo 0.5% di titanio.

Sono state effettuate numerose diffrazioni sui campioni dei tre diversi colori e questo ha evidenziato degli spettri sostanzialmente simili.

La superficie dei campioni è stata preparata rimuovendo lo strato superficiale del rivestimento (mediante passaggio alle carte abrasive), in modo da ottenere una superficie piana idonea alla diffrazione. I seguenti risultati sono applicabili ai rivestimenti in Zn-0.5 wt% Ti nel range di temperatura 530-600°C.

Si è deciso di rivolgere l'attenzione a un particolare range di angolo di diffrazione compreso tra 35° e 50°, in modo tale da poter confrontare i diffrattogrammi ottenuti con i dati disponibili in letteratura.

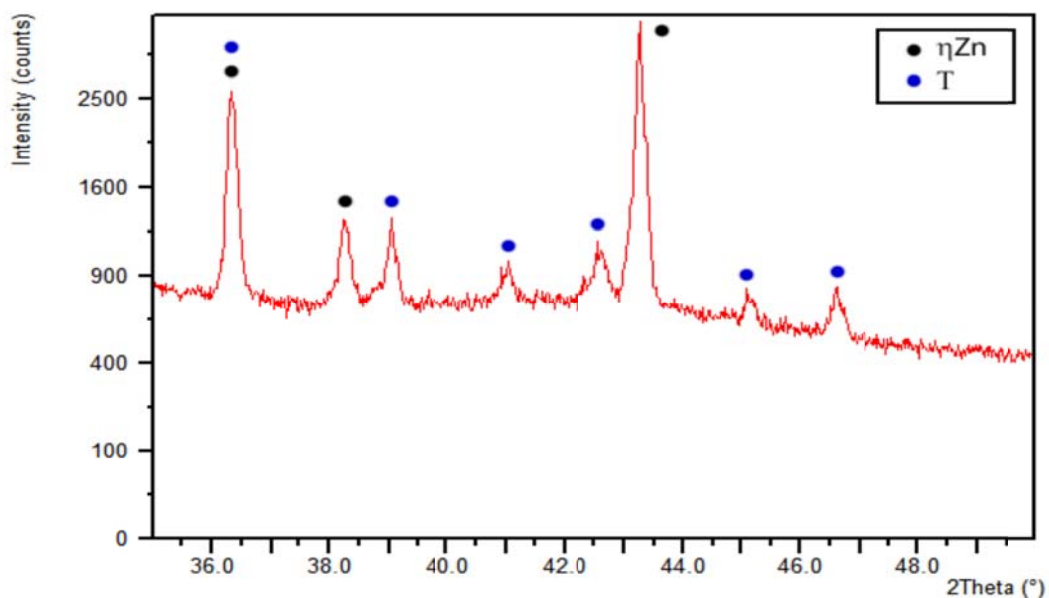


Figura 84 Diffrattogramma delle fasi intermedie dei rivestimenti in Zn-Ti

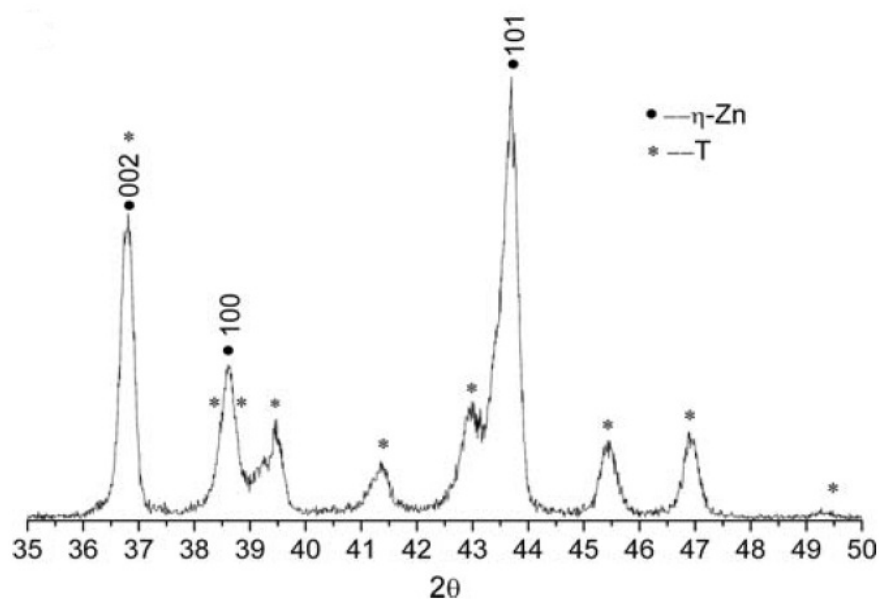


Figura 85 Diffattogramma ricavato dal lavoro di Tang et al.

Tali diffattogrammi (se ne riporta uno in figura 84) sono stati quindi confrontati con il lavoro di Tang et al. [43] (figura 85) e presentano un'ottima corrispondenza con lo spettro ottenuto da questi autori. Dall'analisi della figura 84, si vede che la microstruttura del rivestimento è caratterizzata dalla presenza di due fasi: la fase tau (T) e la fase eta ( $\eta$ ). Nel diffattogramma, i picchi dell' $\eta$ Zn (vale a dire zinco praticamente puro) sono contrassegnati dai punti neri, mentre i picchi caratteristici della fase tau (T) sono contrassegnati dai punti blu.

Si sottolinea che la struttura cristallina della fase tau (T) è ancora sconosciuta, quindi il confronto dello spettro ottenuto con i risultati degli studi disponibili in letteratura è stato l'unico modo per poter caratterizzare la morfologia del rivestimento.

In definitiva, lo spettro ottenuto permette di confermare i risultati delle analisi di composizione al SEM-EDS nell'identificazione della fase tau (T).

Inoltre, si osserva che nel range di temperatura in cui sono stati ottenuti i rivestimenti (530-600°C), la fase tau (T) è l'unica fase intermedia che contiene titanio.

Sono state eseguite ulteriori prove di diffrazione sui medesimi campioni, asportando via via una quantità sempre maggiore del rivestimento, fino ad arrivare al substrato di acciaio. Gli spettri ottenuti non hanno evidenziato la presenza di ulteriori fasi intermedie contenenti titanio rispetto a quelle finora discusse.



Anche per i campioni zincati con lo 0.2% in peso di titanio sono state effettuate numerose diffrazioni per verificare l'effettiva composizione delle fasi. I campioni viola e azzurri hanno evidenziato in microscopia una struttura simile che è stata poi confermata da spettri di diffrazione altrettanto simili.

Di seguito si riporta la diffrazione di un campione di colore azzurro.

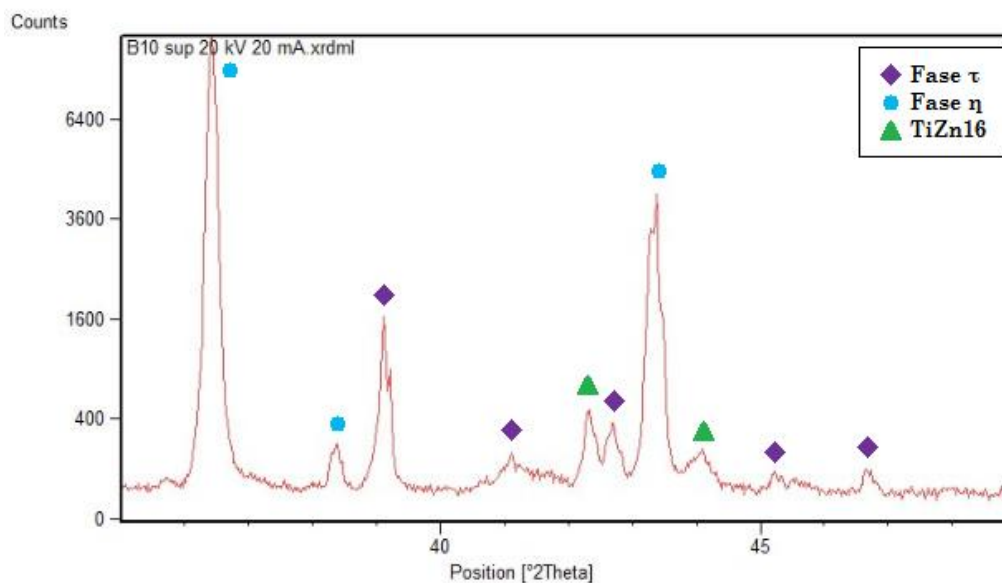


Figura 86 Diffrattogramma di un campione azzurro contenente lo 0.2% di titanio

Tale diffrattogramma presenta un'ottima corrispondenza con lo spettro ottenuto in letteratura. Dall'analisi della figura, si vede che la microstruttura del rivestimento è caratterizzata sostanzialmente dalla presenza di due fasi: la fase tau (T) e la fase eta ( $\eta$ ).

Inoltre si ha un accenno della formazione della fase  $\text{TiZn}_{16}$  [45], non rilevata morfologicamente al SEM-EDS.

La diffrazione di un campione giallo (figura 87) viene di seguito riportata confrontandola con il diffrattogramma di Tang et al. [43]:

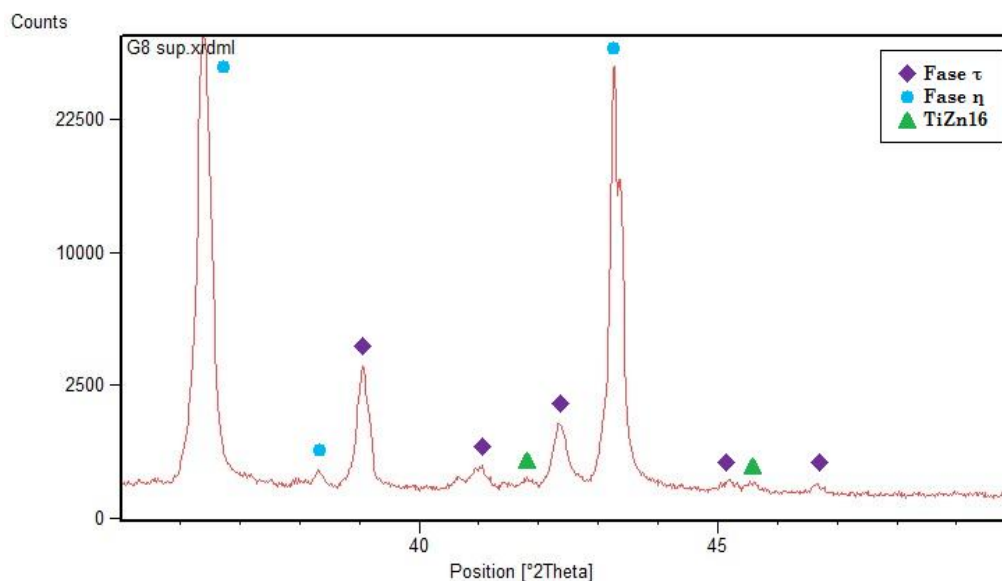


Figura 87 Diffratogramma di un campione giallo contenente lo 0.2% di titanio

Analogamente al caso precedente, è possibile riconoscere nuovamente la presenza delle fasi  $T$  ed  $\eta$ , confermando di fatto l'attendibilità delle osservazioni e delle analisi effettuate tramite SEM-EDS. Anche qui inoltre sono visibili i picchi relativi alla fase binaria  $TiZn_{16}$ , seppur con intensità minore rispetto a quelli relativi al campione B10.

#### 4.2.4 Osservazioni sul rivestimento dopo le prove in camera Kesternich

Si è effettuata una valutazione della morfologia del rivestimento dopo aver sottoposto i rivestimenti a 14 cicli di camera Kesternich [41]. Per valutare l'eventuale stato di danneggiamento dei campioni sono state effettuate numerose osservazioni e analisi al SEM-EDS.

Di seguito vengono riportate (figure 88 e 89) due delle analisi fatte sulla superficie di un campione azzurro prima e dopo i 14 cicli in camera Kesternich.

Le analisi eseguite sulla superficie degli altri campioni sono state omesse in quanto mostrano analoghe composizioni.

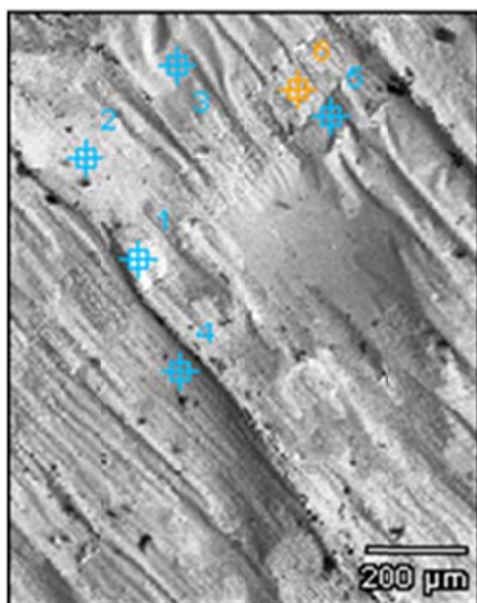


Figura 88 Immagine a 100X della superficie del campione T1 tale e quale

Tabella 10 Composizione in peso (wt%) dei punti analizzati

	Ti	Fe	Zn
pt1	2.52	0.44	97.05
pt2	2.19	0.26	97.54
pt3	1.63	1.77	96.59
pt4	1.81	0.32	97.87
pt5	2.12	1.38	96.50
pt6	2.43	1.71	95.86

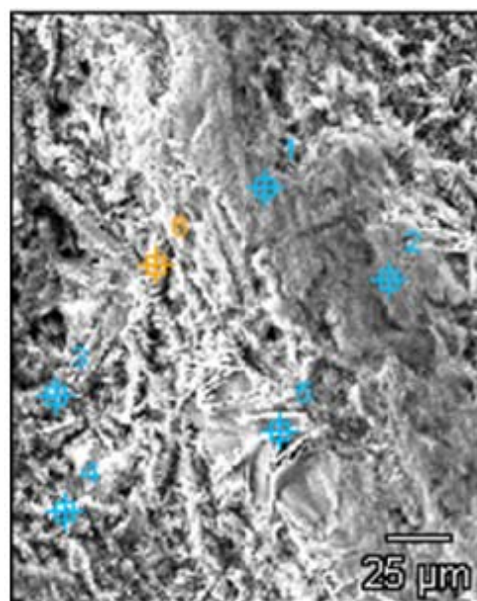


Figura 89 Immagine a 500X della superficie del campione T1 dopo 14 cicli

Tabella 11 Composizione in peso (wt%) dei punti analizzati

	S	Ti	Fe	Zn
pt1	3.46	3.14		93.40
pt2	3.83	3.47	0.79	91.90
pt3	20.66			79.34
pt4	9.37	2.14	3.39	85.10
pt5	2.86	2.87	0.71	93.55
pt6	6.97	2.94	3.55	86.55

Dal confronto fra le analisi eseguite emerge la presenza di zolfo. Tale elemento porta alla formazione superficiale di composti che giustificano l'alterazione vista precedentemente sia della riflettività  $R$  sia del croma della superficie (tendenza al grigio).



Per un'ulteriore approfondimento sul danneggiamento dei campioni, dopo i 14 cicli Kesternich, sono state effettuate delle mappe della distribuzione dello zinco, del ferro, del titanio, dello zolfo e dell'ossigeno.

Di seguito si riportano le mappe relative ad un'area del provino azzurro, sotto forma di immagine a toni di colore (figure 90-95). Sono state omesse le mappe degli altri campioni in quanto presentano analogie nella distribuzione degli elementi cercati.

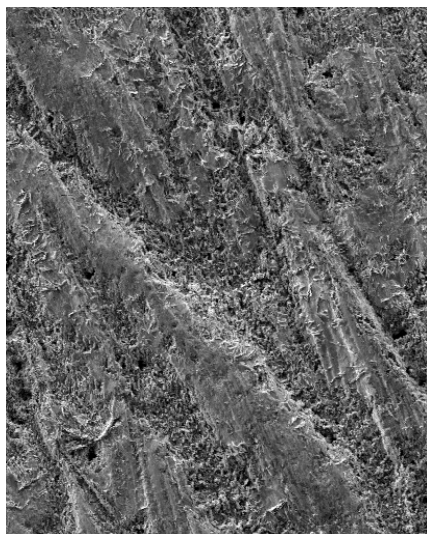


Figura 90 Immagine a 100X

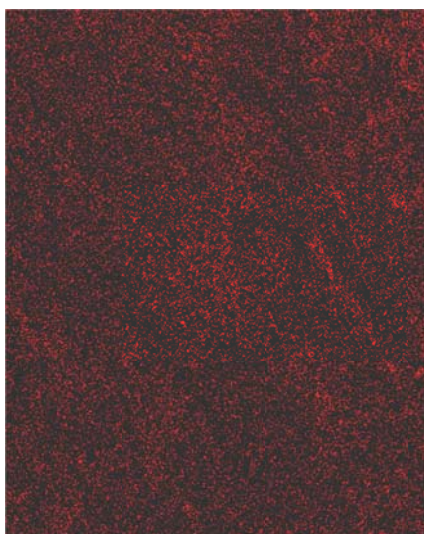


Figura 91 Mappa del ferro

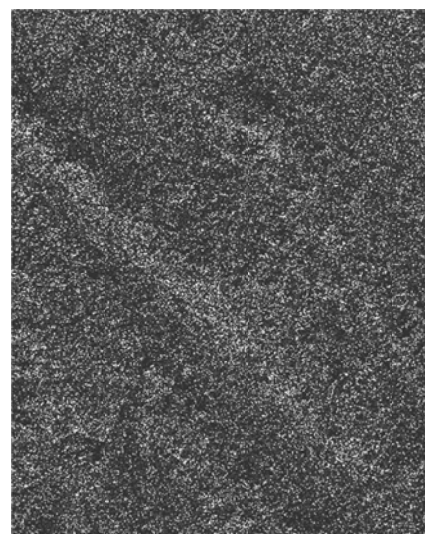


Figura 92 Mappa dell'ossigeno

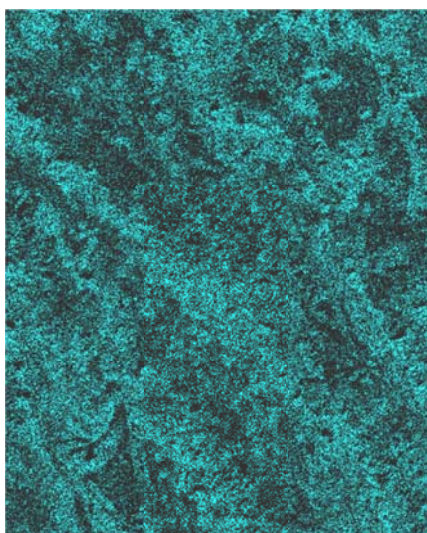


Figura 93 Mappa dello zolfo

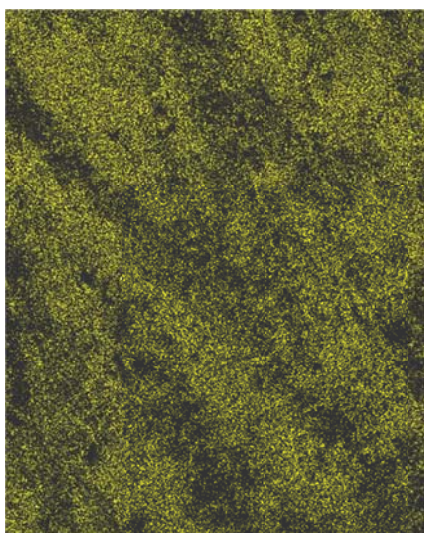


Figura 94 Mappa del titanio

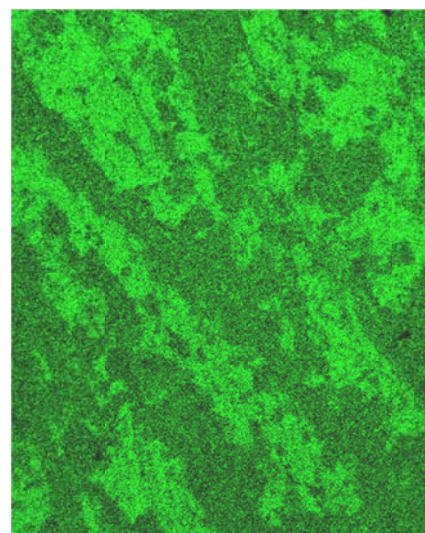


Figura 95 Mappa dello zinco

Nella mappa così visualizzata, la concentrazione dell'elemento è proporzionale alla luminosità del punto riprodotto sull'immagine, e quindi la variazione della concentrazione dell'elemento

chimico corrisponde alla variazione delle intensità di colore, risultando più chiare le aree più ricche nell'elemento considerato [46].

Dalla mappatura dello zolfo si osserva una distribuzione sufficientemente uniforme atta a giustificare la presenza dei suoi composti su tutta la superficie.

Tale distribuzione giustifica ulteriormente la colorazione grigia uniforme mostrata sui campioni dopo l'aggressione con  $\text{SO}_2$ .

Dalle numerose analisi effettuate non si evidenzia la presenza di ruggine rossa, caratteristica dei danneggiamenti più temuti per i rivestimenti zincati.

### 4.3 Le caratterizzazioni meccaniche dinamiche

Lo scopo di queste prove è quello di valutare il danneggiamento dei rivestimenti in zinco-titanio; in particolare ha interesse osservare le cricche che si formano nelle varie fasi intermetalliche, la loro posizione, estensione e orientamento.

I risultati sono stati confrontati con prove analoghe effettuate su zincati tradizionali per evidenziare le differenze nel comportamento tra i due rivestimenti.

In primo luogo, sono state effettuate alcune prove preliminari per valutare il comportamento globale del rivestimento. Da tali prove è emerso che in corrispondenza ad una energia assorbita dal campione pari a 5 J, si verifica la rottura e il distacco dello strato zincato.

La prova presa in considerazione corrisponde ad una energia assorbita di 4 J, in modo da sottoporre il provino ad una sollecitazione tale da produrre cricche in numero sufficiente per la successiva analisi visiva al microscopio ottico, ma in modo da non provocare la rottura e il distacco del rivestimento.

Utilizzando il microscopio ottico, è stata eseguita l'analisi visiva dei provini, esaminando sia la zona tesa sia quella compressa.

La maggior parte delle cricche si sviluppa nella zona tesa, partendo, in genere, dall'interfaccia substrato-rivestimento, e si propagano in quest'ultimo in diverse direzioni.

Una buona parte si propagano in direzione ortogonale all'interfaccia (figura 96).



Figura 96 Propagazione di una cricca nella fase  $\delta$  in direzione ortogonale all'interfaccia e arresto nella fase  $\eta$ ; energia assorbita 4 J

Le cricche si formano probabilmente nella fase  $\Gamma$  in prossimità dell'interfaccia tra quest'ultima e il substrato di acciaio. La fase  $\Gamma$  è infatti caratterizzata da una durezza maggiore e da una capacità di deformarsi plasticamente inferiore a quella dell'acciaio, per cui, durante l'applicazione della sollecitazione, questa fase, costretta a seguire la deformazione del substrato, può liberare l'energia assorbita soltanto con la formazione di cricche.

Queste si propagano nel rivestimento seguendo dei percorsi legati alla direzione di applicazione del carico ed ai vincoli imposti dagli afferraggi.

In particolare, nelle zone all'apice dell'impronta, la sollecitazione applicata rimane sempre perpendicolare alla superficie zincata. Il materiale è quindi libero di spostarsi lungo tale direzione e pertanto nel rivestimento si sviluppa uno stato tensionale caratterizzato da uno sforzo nullo nella direzione di applicazione del carico e da sforzi di trazione diversi da zero nelle altre due direzioni.

Dato tale stato tensionale, le cricche propagano in modo I [47] seguendo un percorso pressoché ortogonale alla superficie (direzione di applicazione del carico) con lievi deviazioni più che altro legate alla morfologia strutturale della fase che attraversa.

Viceversa, avvicinandosi ai margini dell'impronta, la sollecitazione applicata tende, al progredire delle deformazioni del provino, a ridurre l'angolo di inclinazione rispetto alla superficie zincata.



Ciò fa sì che, ad eccezione dei primi istanti di applicazione del carico, la componente delle tensioni sviluppatesi nel rivestimento, perpendicolare alla superficie e inizialmente nulla, diventa diversa da zero, ed oltre agli sforzi di trazione nelle tre direzioni si sviluppano anche tensioni tangenziali nelle direzioni parallele alla superficie del rivestimento.

Sotto questo stato tensionale le cricche aprono in modo misto I-II seguendo dei percorsi obliqui (figura 97).



Figura 97 Propagazione obliqua delle cricche all'interno della fase  $\delta$ ; energia assorbita 4 J

La morfologia strutturale (grani colonnari orientati in direzione ortogonale al substrato) e le caratteristiche meccaniche (360 HV [9]) non consentono alla fase  $\delta$  di arrestare l'avanzamento di questi tipi di cricche formatesi in  $\Gamma$ .

Viceversa, la successiva fase  $\eta$ , per la sua duttilità, tende ad arrestare le cricche: l'energia di avanzamento della cricca viene assorbita dalla  $\eta$  sotto forma di deformazione plastica.

Soltanto quando le cricche sono grandi o più cricche coalescono insieme in  $\delta$ , queste riescono ad interessare anche la  $\eta$ .

Un terzo tipo di cricche si forma, infine, all'interno di alcuni dei cristalli della fase T (figura 98).



Figura 98 Formazione delle cricche all'interno della fase tau; energia assorbita 4 J.

Queste si propagano tagliando in due gli intermetallici  $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$  e si arrestano all'interfaccia tra questi ultimi e la fase  $\eta$ , capace di deformarsi plasticamente.

Questa fase (T) è caratterizzata da elevata durezza [44] e, quindi, come già visto per la fase  $\Gamma$ , costituisce un facile punto di innesco delle cricche a causa della sua intrinseca fragilità.

Si è ritenuto utile eseguire un confronto fra il comportamento dei rivestimenti in zinco-titanio e quello dei rivestimenti di zincatura tradizionali, riguardo alle prove d'urto.



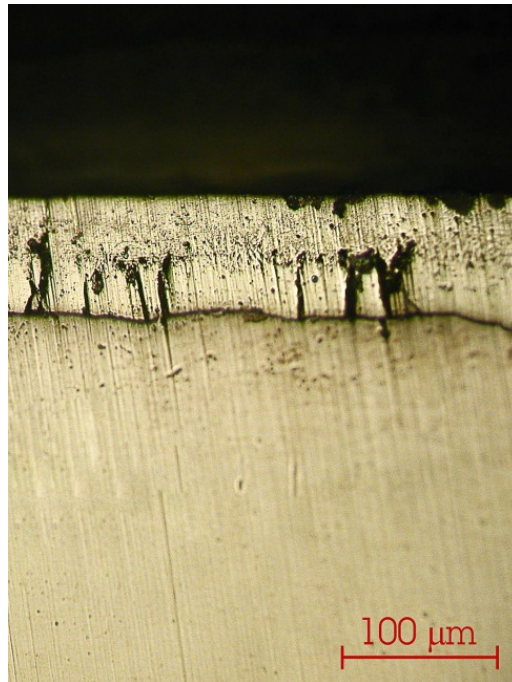


Figura 99 Propagazione delle cricche in un rivestimento tradizionale; energia assorbita 4 J

La figura 99 mostra la propagazione delle cricche in un rivestimento tradizionale. Il meccanismo di base di formazione e propagazione delle cricche è lo stesso già visto per i rivestimenti in zinco-titanio.

Le cricche si formano nella fase  $\Gamma$  e si propagano tendenzialmente in direzione ortogonale all'interfaccia con l'acciaio del substrato. Anche in questo caso, la fase  $\delta$ , a causa della sua fragilità e della sua struttura formata da grani colonnari orientati perpendicolarmente all'interfaccia, consente la propagazione delle cricche. Tuttavia, l'arresto delle cricche avviene ad opera della fase  $\zeta$  e non della fase  $\eta$ , come invece accade nei rivestimenti in zinco-titanio, dove peraltro la fase  $\zeta$  è assente (in quanto quasi sempre si è zincato sopra i 530°C [9]).

Una ulteriore differenza è che nei rivestimenti tradizionali, la formazione delle cricche è stata rilevata solo nella zona tesa [48] mentre nei rivestimenti di zinco-titanio sono state osservate delle cricche anche nella zona compressa.

## 4.4 Le caratterizzazioni meccaniche statiche

### 4.4.1 Prove di imbutitura statica

La macchina è stata settata in modo da produrre nel lamierino una deformazione pari a quella ottenuta nelle prove d'urto, tenendo ovviamente conto di un piccolo ritorno elastico.

Nello svolgimento di queste prove, per rendere possibile un confronto con i risultati ottenuti per le prove a sollecitazione dinamica, si è provveduto a fare in modo che l'energia fornita al provino sia all'incirca di 4J il cui valore viene valutato integrando la curva carico-spostamento. La velocità costante, con la quale si abbassa la traversa recante il punzone è pari a 0,5 mm/min. Le prove di imbutitura sono state eseguite su una serie di campioni. Di seguito si riportano i risultati riguardanti 3 campioni, ognuno rappresentativo di una categoria di colore.

I lamierini utilizzati, zincati con lo 0.2 % in peso di titanio, sono i seguenti ed hanno le dimensioni 50 x 20 x 2mm (tabella 12):

**Tabella 12** Provini d'acciaio rivestiti in lega Zn-0,2% in peso di Ti su cui si è effettuata la prova di imbutitura quasi statica

Colorazione	Precarico applicato (N)	Energia fornita (J)
<b>Giallo</b>	380	4.46
<b>Viola</b>	380	4,316
<b>Azzurro</b>	380	4,55

Il precarico è stato impostato a 380 N. Essendo le temperature di zincatura a caldo superiori ai 500°C, è ipotizzabile, per l'acciaio trattato, un leggero grado di ricottura che porta ad un addolcimento del substrato nel prodotto finale.

Le prove quasi statiche hanno portato ai risultati seguenti visibili nei diagrammi (carico applicato (KN) in funzione della corsa della traversa (mm)) delle figure 100-102. Per fornire al campione circa 4J, lo spostamento, cioè la deformazione nominale, è stata fissato ad 1,3 mm.

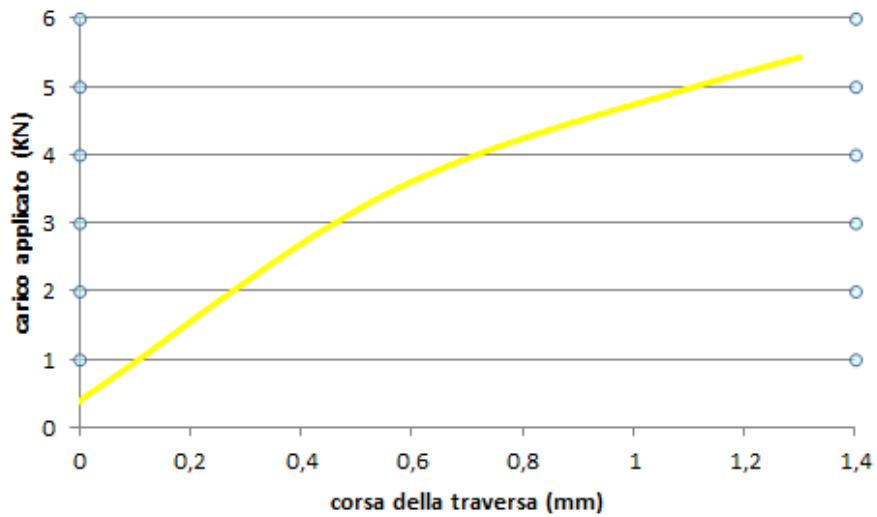


Figura 100 Risultati della prova di imbutitura quasi statica sul campione di colore giallo

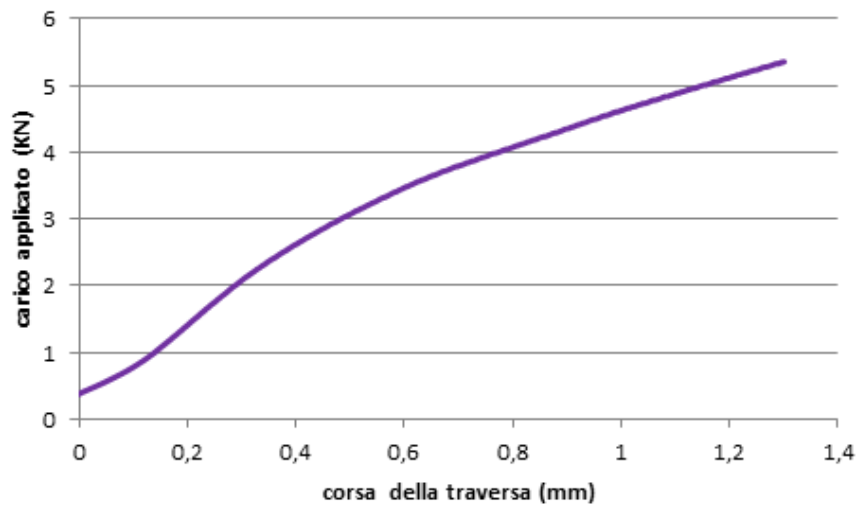


Figura 101 Risultati della prova di imbutitura quasi statica sul campione di colore viola.

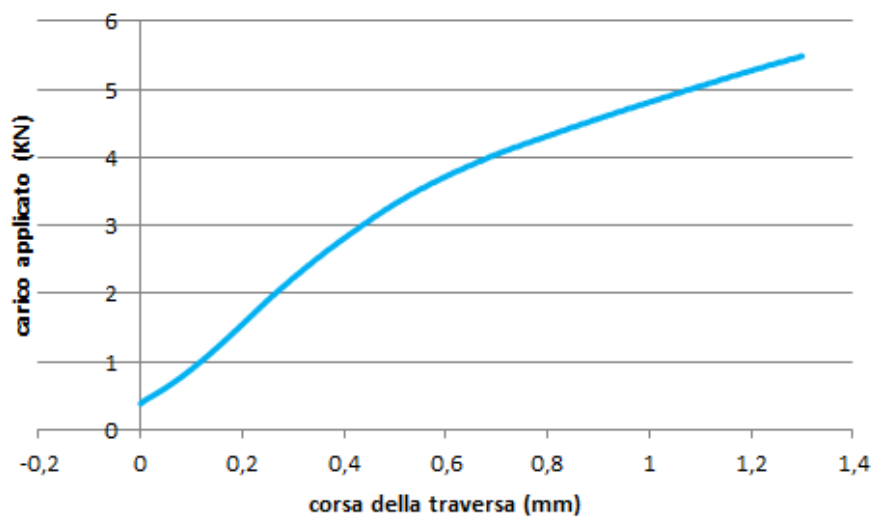


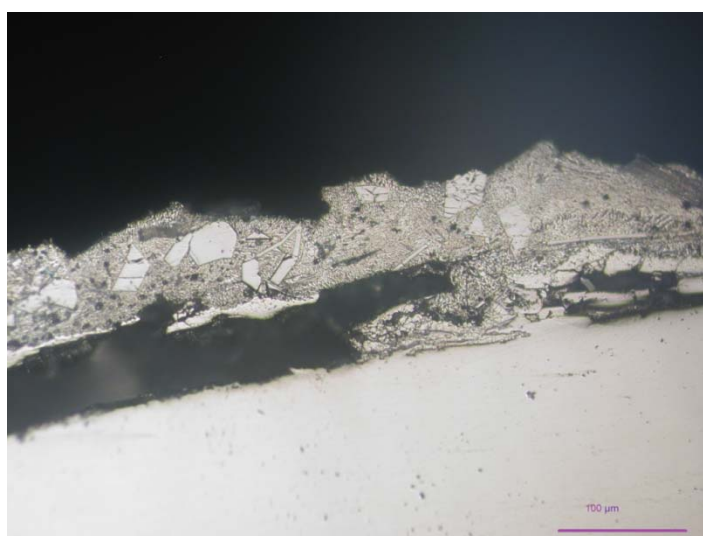
Figura 102 Risultati della prova di imbutitura quasi statica sul campione di colore azzurro

Si riporta nella seguente tabella il valore del carico massimo applicato nella prova a ciascun provino.

**Tabella 13** Carico massimo applicato ai provini nella prova d'imbutitura quasi statica

Colorazione	Carico massimo (KN)
<b>Viola</b>	5,353
<b>Azzurro</b>	5,49
<b>Giallo</b>	5,43

Per tutti i provini considerati è possibile riscontrare almeno due zone a differente comportamento nei riguardi della sollecitazione considerata. Entrambe presentano andamento lineare, cioè con deformazione direttamente proporzionale al carico applicato, solo che hanno differente pendenza della curva l'una dall'altra. La prima si può supporre che verosimilmente corrisponda alla regione a comportamento elastico mentre la seconda può essere associata quella a comportamento plastico. Le indagini qualitative sul danno subito dal rivestimento sottoposti a questa prova, fanno riferimento al solo campione viola ma i risultati ottenuti si possono estendere anche agli altri campioni. Ciò perché il rivestimento indipendentemente dalla tipologia di colorazione presenta uguale composizione morfologica nei tre casi visti. La parte compressa del campione (figura 103) ha presentato distacco del rivestimento nelle zone laterali al vertice dell'impronta.



**Figura 103** Micrografia a 200x della parte compressa del rivestimento

Per quanto riguarda la parte tesa del provino è visibile dalla micrografia relativa all'apice dell'impronta in figura la presenza di danneggiamento ma non distacco del rivestimento. Sono osservabili cricche nella fase  $\delta$  che si propagano in maniera radiale a partire dall'interfaccia con la  $\Gamma$  e che si arrestano una volta giunte alla fase  $\eta$ , più duttile.



Figura 104 Micrografia a 200x dell'apice dell'impronta dalla parte tesa del provino

In alcune parti in prossimità dell'apice dell'impronta è possibile osservare nella fase  $\delta$  la presenza di cricche longitudinali secondarie che collegano due dirette in senso radiale. Nella fase T è visibile una piccola parte danneggiata al centro e sporadicamente sono osservabili anche dei distacchi tra questa fase e quella  $\eta$ , costituente la matrice (figura 105).

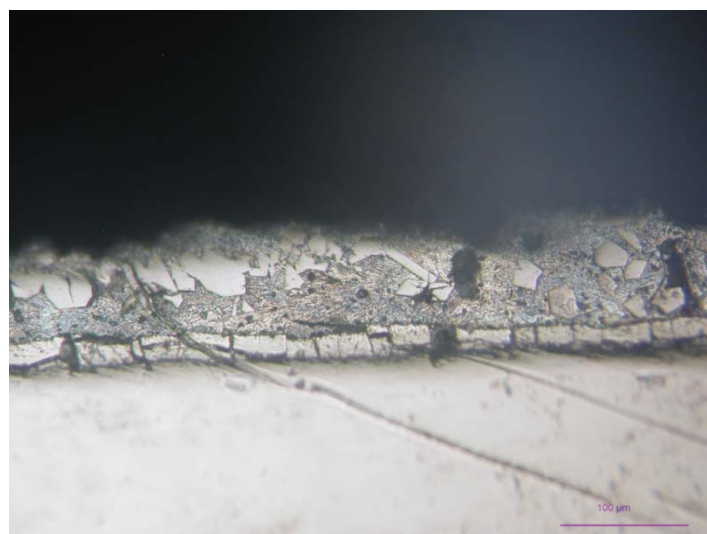


Figura 105 Micrografia a 200x dell'apice dell'impronta dalla parte tesa del provino

Nella parte tesa lontana dall'apice si osserva una buona tenuta del rivestimento con poche cricche e quasi impercettibili nella sola fase  $\delta$  (figura 106).

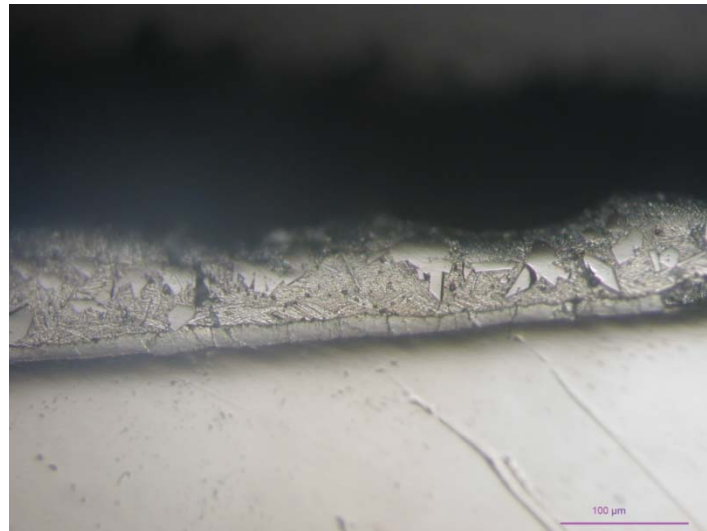


Figura 106 Micrografia a 200x di una regione dalla parte tesa del provino

Da un confronto con un rivestimento zincato tradizionale sottoposto allo stesso tipo di prova [48], dove le cricche si formano solo sulla parte tesa, si nota che la formazione delle cricche nei rivestimenti zinco-titanio si ha sia sulla parte tesa che su quella compressa.

In entrambi i casi si ha la formazione di cricche all'interfaccia substrato/rivestimento e la loro propagazione quasi sempre avviene nella stessa direzione dell'applicazione del carico attraverso tutta la fase  $\delta$  ed in parte nelle fasi più duttili ( $\zeta$  ed  $\eta$  per gli zincati classici e solo  $\eta$  per quelli contenenti titanio).

Per gli acciai rivestiti con lega zinco-0,2% in titanio si osservano (figura 105) anche la presenza di cricche longitudinali all'interno della fase delta.

Queste interessano soprattutto le zone della parte tesa in prossimità dell'apice dell'impronta.

#### 4.4.2 Prove di flessione a momento costante

Le prove di flessione hanno permesso di valutare le caratteristiche meccaniche a flessione di questo tipo di rivestimento [49]. Si vuole correlare il momento applicato ai lamierini, prodotto da un determinato carico con lo spostamento di una traversa, al relativo angolo di piegatura conseguente dalla prova.

In particolare in figura 107, si osserva il comportamento dei campioni gialli. La serie di campioni analizzata è stata zincata ad una temperatura di circa 520°C e si è avuta quindi la formazione della fase  $\zeta$ . La presenza di fase T è molto ridotta, e i cristalli regolari a lei riconducibili sono scarsamente presenti nel rivestimento.

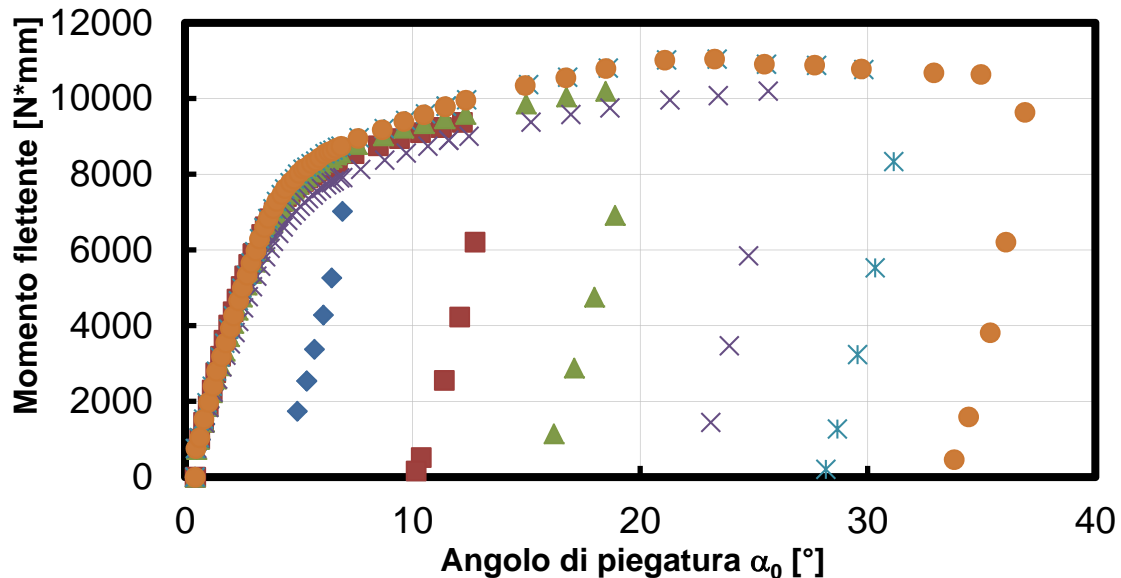


Figura 107 Curve carico applicato-deformazione per i provini gialli

Negli andamenti delle curve è possibile distinguere tre diverse fasi. La prima mostra un andamento lineare legato al comportamento del materiale in esame nel campo elastico, con deformazioni proporzionali al carico applicato. Nella successiva fase invece il carico applicato è tale da determinare i primi snervamenti con cadute di carico degli strati più esterni del provino. Man mano che la traversa prosegue la sua corsa, un'area sempre maggiore della sezione viene coinvolta nel fenomeno di deformazione plastica, con conseguente diminuzione della pendenza della curva momento applicato-semiangolo di deformazione fino al raggiungimento di una pendenza nulla. Ciò risulta evidente in particolare per semiangoli di flessione superiori a 15°.

Aumentando infine la deformazione, il carico applicato e quindi il momento, diminuiscono fino a raggiungere l'ultima fase dove, raggiunto il valore del semiangolo di flessione prestabilito, il provino viene progressivamente scaricato fino al valore del carico applicato P nullo.

Successivamente sono state effettuate sui sei campioni delle analisi metallografiche atte a individuare l'entità e la morfologia delle cricche che si sono sviluppate in seguito alla deformazione subita. In particolare si riporta in figura 108 l'entità del danno riscontrata nei

rivestimenti in termini di numero di cricche per millimetro, in funzione del semiangolo di flessione equivalente, focalizzando l'attenzione sulle fasi  $\delta$  e  $\zeta$ . Come è possibile osservare dagli andamenti del danneggiamento, per la fase  $\zeta$  si riscontra un andamento pressoché lineare dello stesso con l'aumentare del semiangolo di flessione, mentre per la fase  $\delta$  si evidenzia un andamento meno regolare, con un'accentuazione evidente dell'entità del danno nel passaggio tra semiangolo di  $15^\circ$  e  $20^\circ$ . Appare chiaro inoltre come l'entità del danno sia maggiore nella fase  $\delta$ ; ciò è dovuto al fatto che tale fase risulta essere più fragile, quindi sede preferenziale per l'innescò di cricche, in quanto a contenuto di ferro maggiore rispetto alla  $\zeta$ .

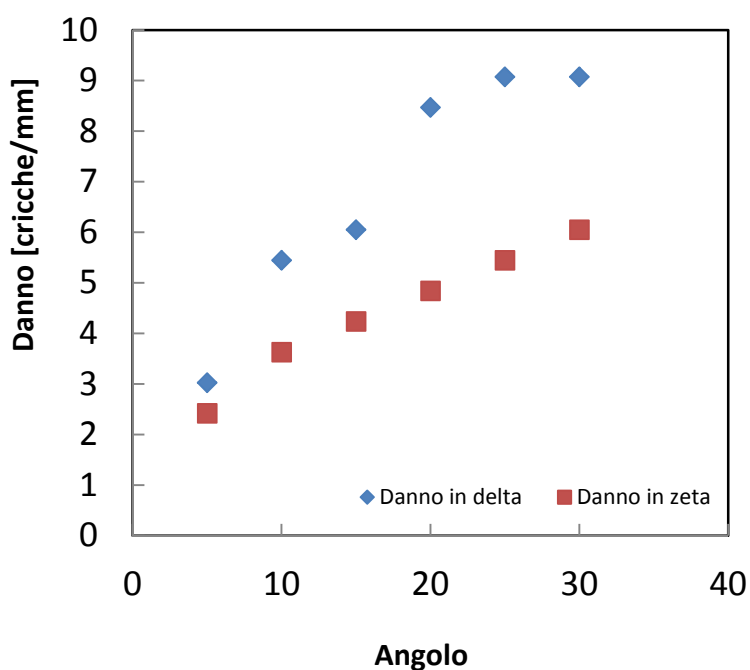


Figura 108 Entità del danneggiamento nelle fasi  $\delta$  e  $\zeta$  in funzione del semiangolo di flessione

A titolo esemplificativo nelle figure 109-111 sono riportate alcune metallografie LOM ottenute da provini deformati per semiangoli di flessione di  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $30^\circ$ .

Inoltre, si può notare un comportamento particolare del danneggiamento in fase  $\delta$ , con la presenza di due "discontinuità" in corrispondenza di  $10^\circ$  e di  $20^\circ$  presumibilmente dovute a soglie di energia rilasciata alle fasi più esterne.



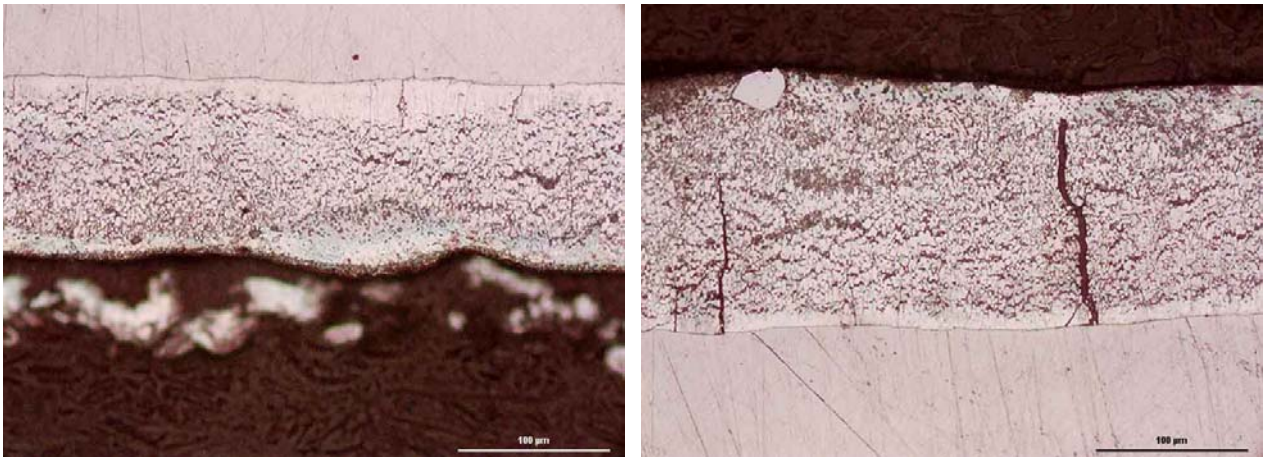


Figura 109 Zona compressa e zona tesa del campione sottoposto ad un semiangolo di flessione di 10°

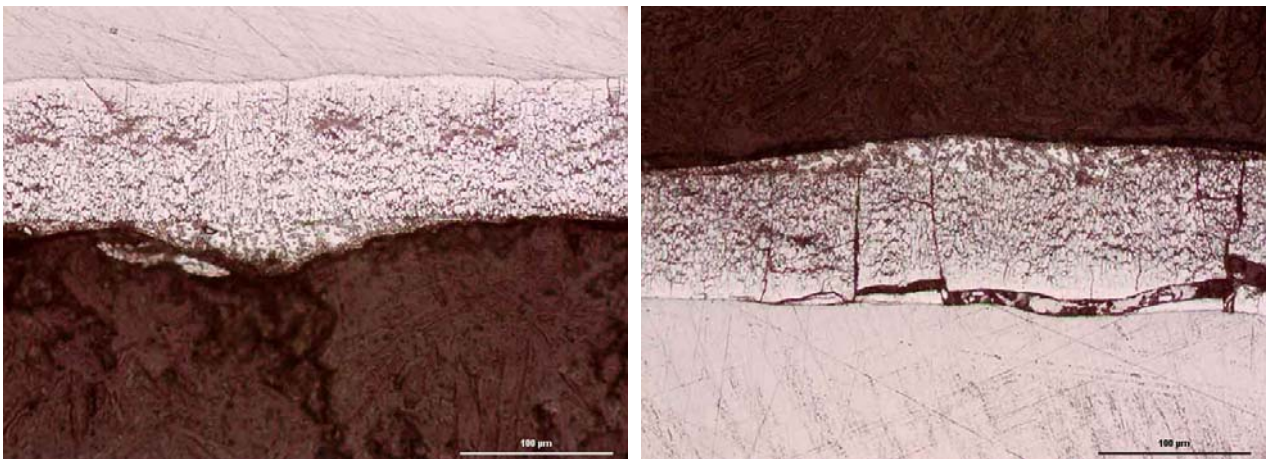


Figura 110 Zona compressa e zona tesa del campione sottoposto ad un semiangolo di flessione di 20°

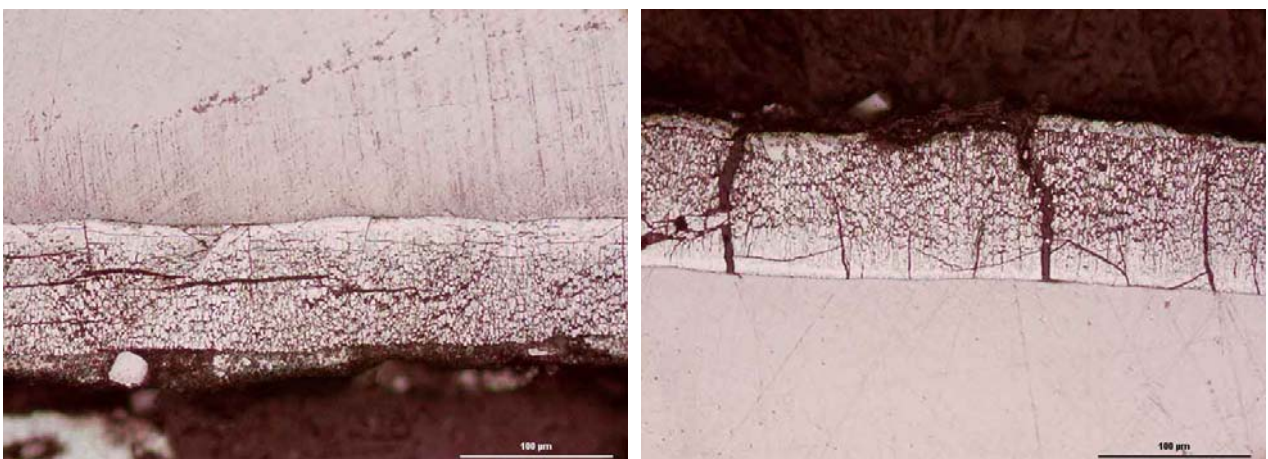


Figura 111 Zona compressa e zona tesa del campione sottoposto ad un semiangolo di flessione di 30°

Dall'analisi visiva delle immagini è possibile riscontrare per un angolo di  $10^\circ$  l'innescò di cricche radiali a partire dall'interfaccia acciaio-rivestimento, già in discreto numero nella parte tesa del provino. Tali cricche tendono in questo primo caso a interrompersi una volta giunte a ridosso della fase  $\eta$ , grazie alla duttilità di quest'ultima. Nel lato compresso invece le prime cricche innescate si addensano nella fase  $\delta$ , non interessando ancora la fase  $\zeta$ .

Dalle immagini relative a un angolo di flessione di  $20^\circ$  si nota una situazione sostanzialmente immutata nella morfologia delle cricche nella parte compressa ma con un addensamento della loro presenza lungo il rivestimento. Nel lato teso invece si notano danni in quantità ingente evidenziate dall'innescò di cricche longitudinali a partire da quelle radiali precedentemente formatesi, fino a portare talora al distacco del rivestimento.

Per angolo di flessione di  $30^\circ$  infine, il fenomeno di propagazione di cricche longitudinali si manifesta anche nel lato compresso, mentre nel lato teso le cricche radiali si propagano fino in superficie e si osserva un elevato sviluppo di cricche longitudinali con conseguenti distacchi diffusi del rivestimento.

Di seguito si riportano gli andamenti relativi alle prove di flessione effettuate sui campioni di colore viola e azzurro (figura 112-113):

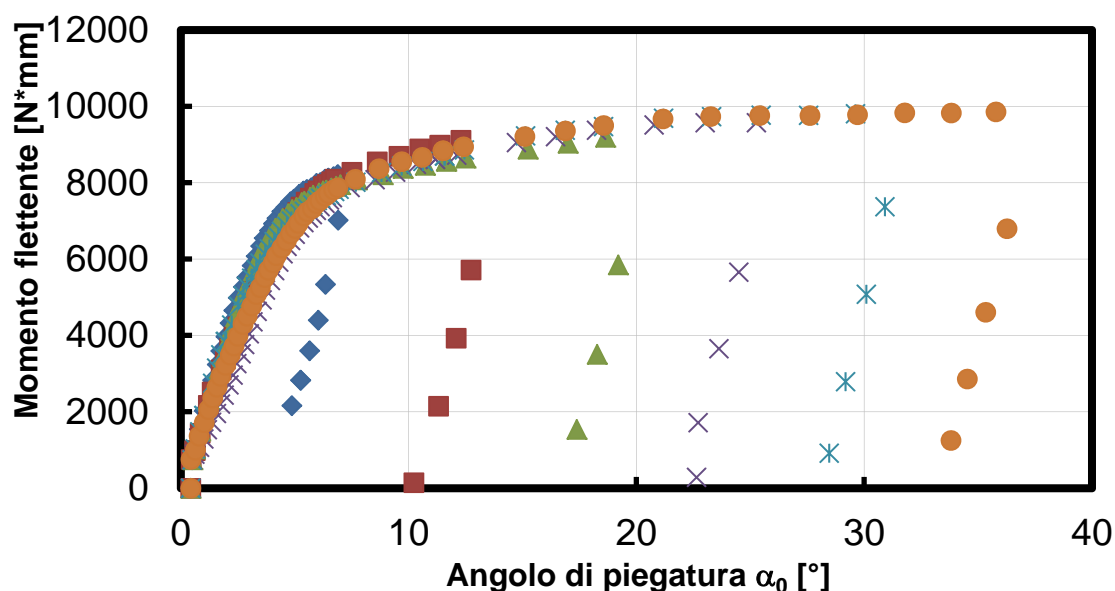


Figura 112 Curve carico applicato-deformazione per i provini viola

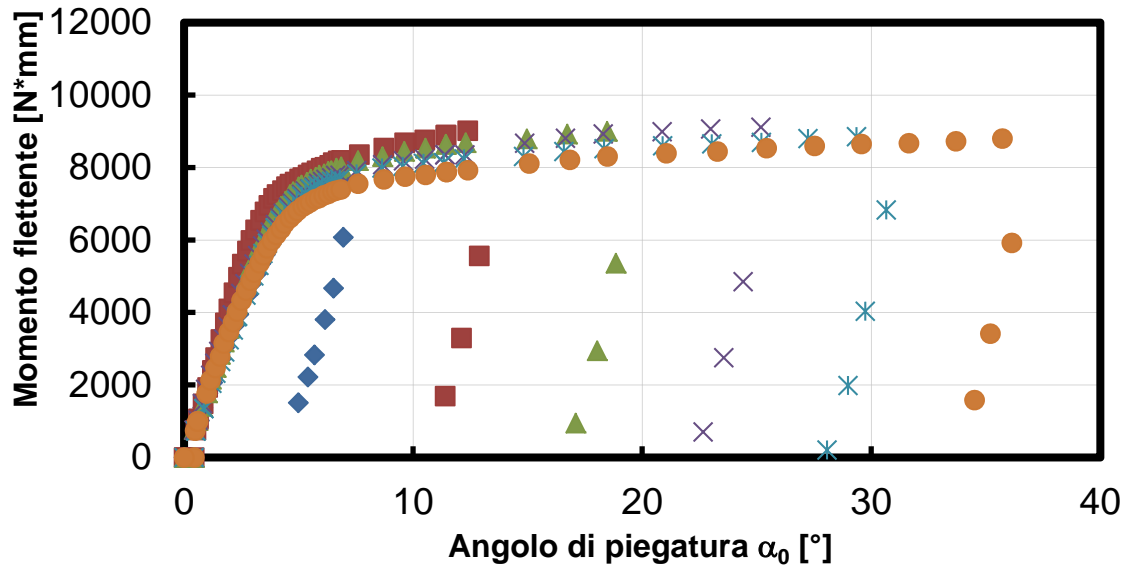


Figura 113 Curve carico applicato-deformazione per i provini azzurri

Come si può osservare i valori del momento flettente di entrambe le categorie di colore diminuiscono. Ciò è dovuto alla differente morfologia con la quale i rivestimenti viola e azzurri si presentano rispetto a quelli gialli. Infatti nei campioni viola si riscontra oltre all'assenza di  $\zeta$ , fase caratterizzata da una certa duttilità [9], una maggiore presenza di T che conferisce al rivestimento minore resistenza a flessione. Per quanto riguarda i campioni azzurri, la maggior quantità di fase T dispersa in  $\eta$ , rispetto ai campioni viola, ha determinato un ulteriore peggioramento delle caratteristiche meccaniche.

Nelle figure sottostanti (figura 114-115) è riportata l'entità del danno riscontrata nei rivestimenti viola e azzurri in termini di numero di cricche per millimetro, in funzione del semiangolo di flessione equivalente.

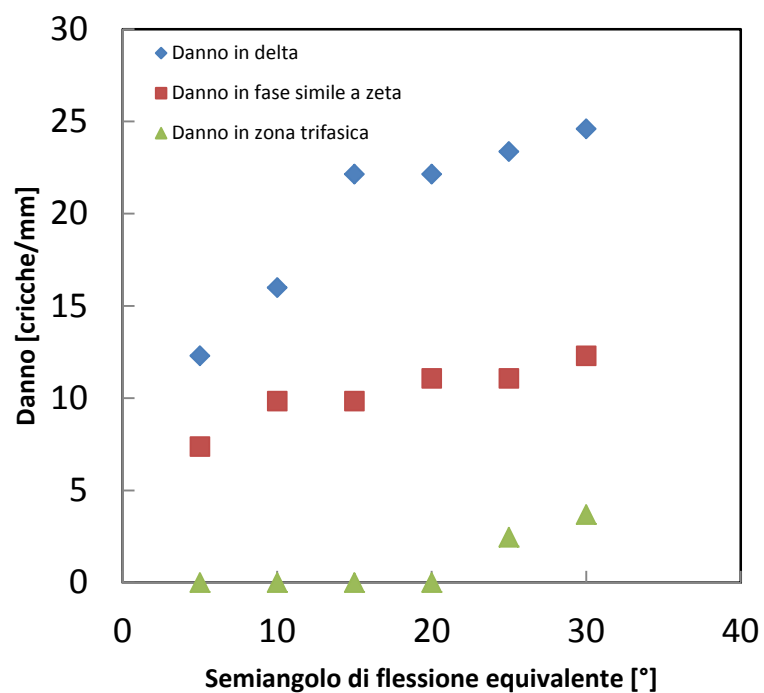


Figura 114 Entità del danneggiamento nei campioni viola nelle fasi  $\delta$ , fase simile a  $\zeta$  e T in funzione del semiangolo di flessione

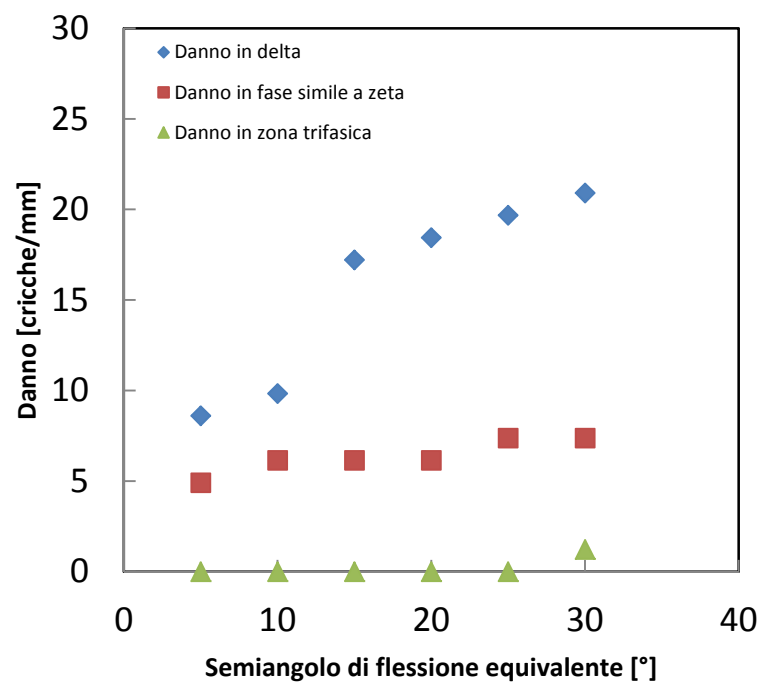


Figura 115 Entità del danneggiamento nei campioni azzurri nelle fasi  $\delta$ , fase simile a  $\zeta$  e T in funzione del semiangolo di flessione



Si nota dalle figure come il danneggiamento sui campioni viola e azzurri sia molto più severo rispetto ai campioni gialli.

I campioni viola mostrano un migliore andamento delle curve di flessione.

Dai diagrammi del danneggiamento si nota invece come i campioni viola siano quelli che presentano un maggior numero di cricche per mm.

Infatti, come si può osservare dalla figura 118, nella parte tesa dei rivestimenti viola si ha una predominanza di cricche radiali secondarie nella fase  $\delta$  che propagano verso le fasi più esterne determinandone la completa apertura.

La presenza di numerose cricche molto vicine in fase  $\delta$  denota una maggiore fragilità del rivestimento accompagnata da valori di resistenza maggiori.

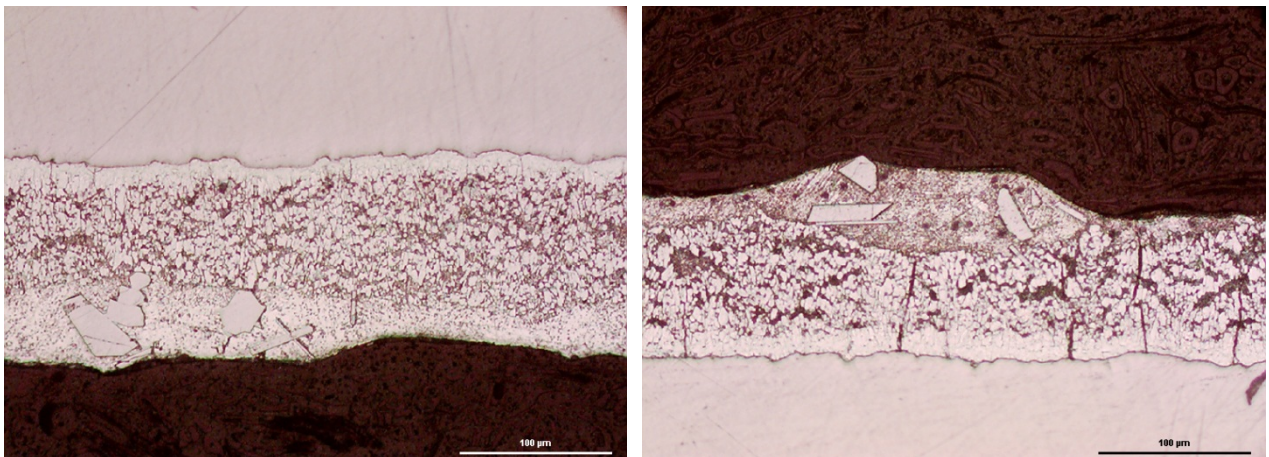


Figura 116 Zona compressa e zona tesa del campione viola sottoposto ad un semiangolo di flessione di 10°

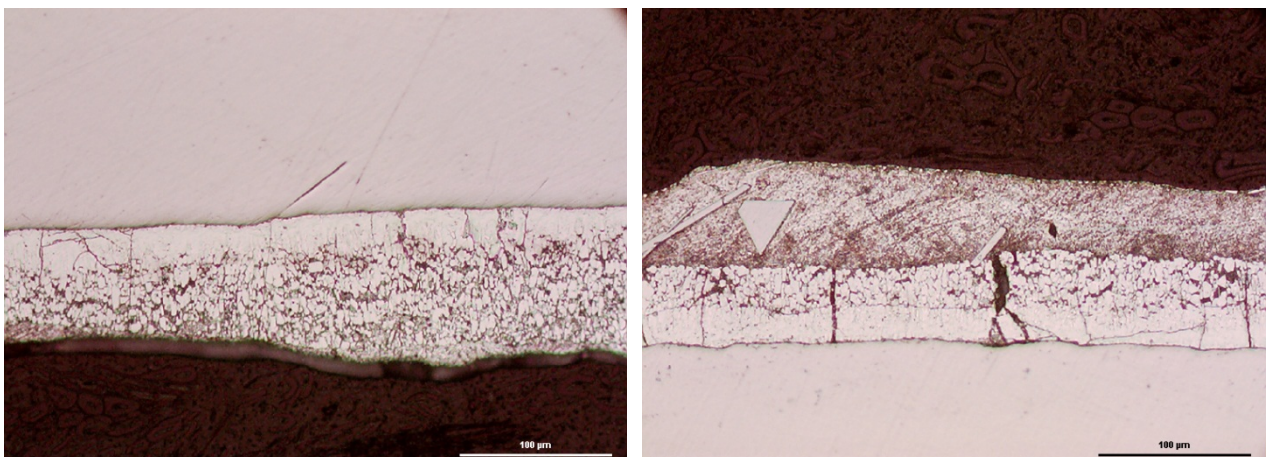


Figura 117 Zona compressa e zona tesa del campione viola sottoposto ad un semiangolo di flessione di 20°



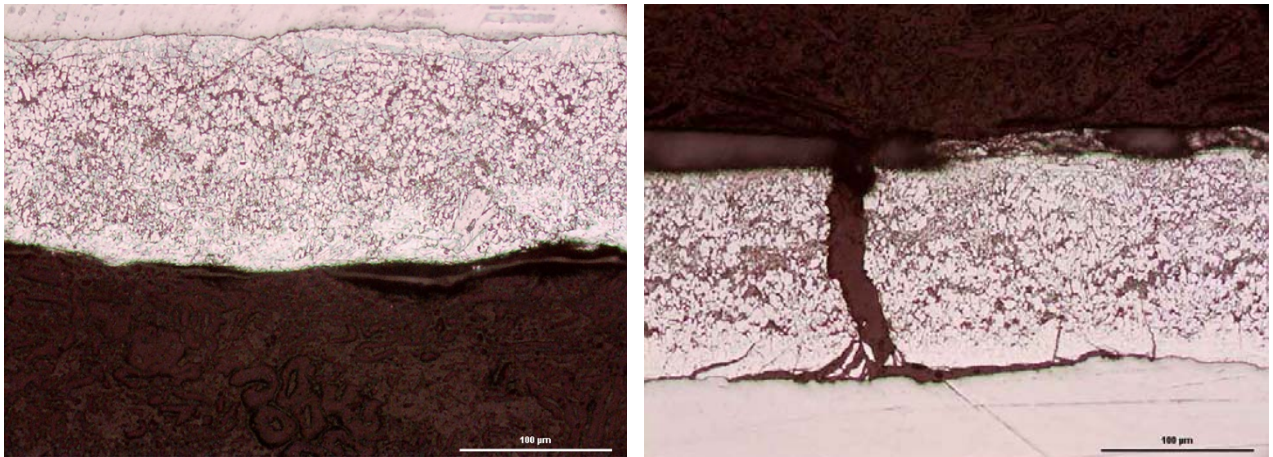


Figura 118 Zona compressa e zona tesa del campione viola sottoposto ad un semiangolo di flessione di 30°

Di seguito si riportano le micrografie dei campioni azzurri.

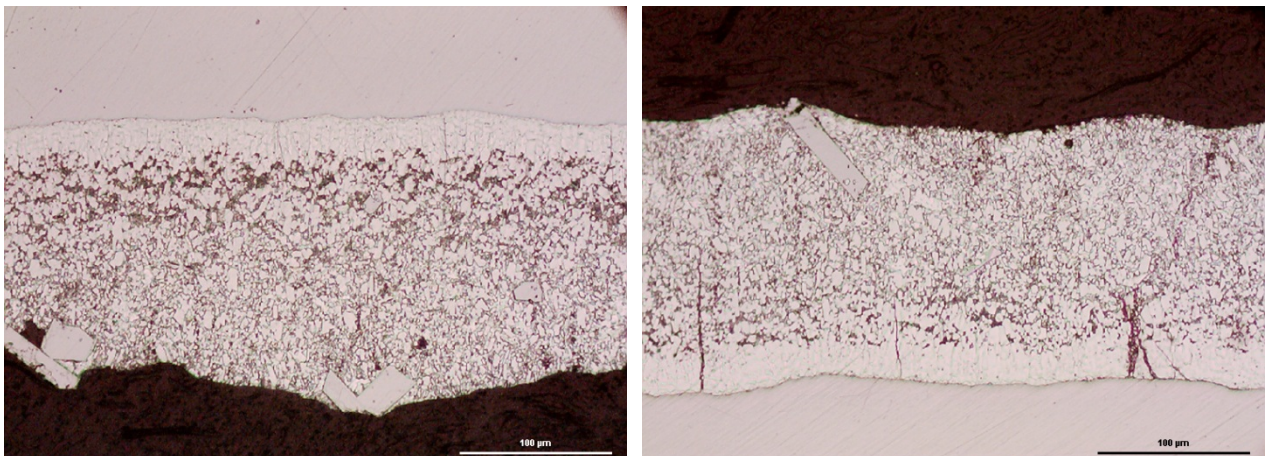


Figura 119 Zona compressa e zona tesa del campione azzurro sottoposto ad un semiangolo di flessione di 10°

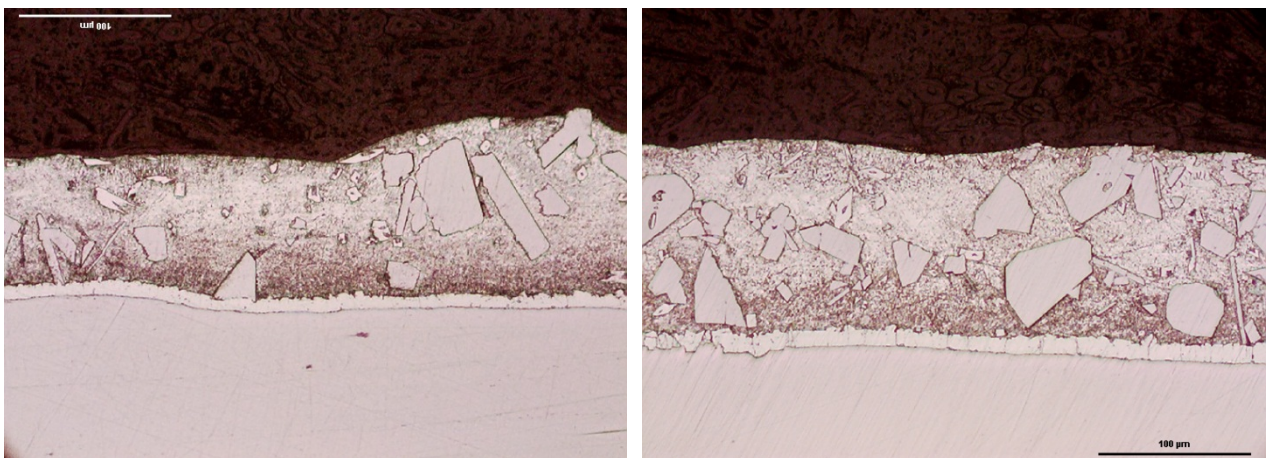


Figura 120 Zona compressa e zona tesa del campione azzurro sottoposto ad un semiangolo di flessione di 20°

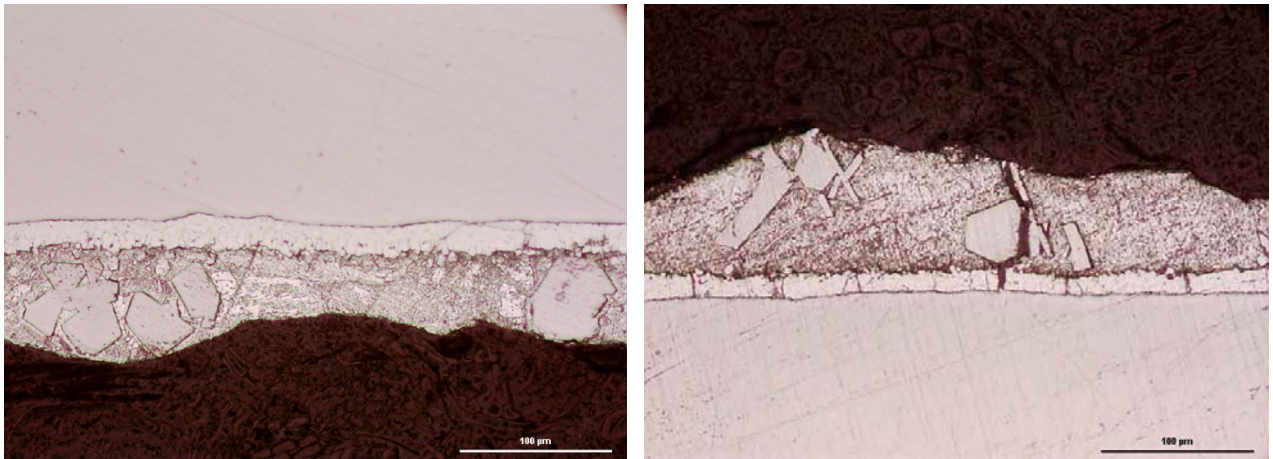


Figura 121 Zona compressa e zona tesa del campione azzurro sottoposto ad un semiangolo di flessione di 30°

In questi due rivestimenti, viola e azzurri, contrariamente a quanto osservato nei rivestimenti gialli, si ha in fase  $\delta$  un'unica discontinuità del danneggiamento in corrispondenza dell'angolo di piegatura di 15° e questo è attribuibile alla diversa natura delle fasi intermetalliche ottenute a temperature maggiori a seguito della diversa reattività del metallo nel bagno.

#### 4.4.3 Prove di microdurezza

Sono state effettuate delle prove di microdurezza Vickers allo scopo di determinare la durezza della fase T e di avere indicazioni sulla durezza superficiale media dei rivestimenti in zinco-titanio.

I cristalli della fase T sono risultati caratterizzati da elevata durezza ( $407 \pm 19$  HV) e quindi da una spiccata fragilità della fase.

Sono state poi eseguite delle prove per valutare la durezza superficiale media del rivestimento. Le prove sono state eseguite sui campioni rappresentative delle classi di colore giallo, azzurro e viola, sia con lo 0.5% che con lo 0.2% di titanio.



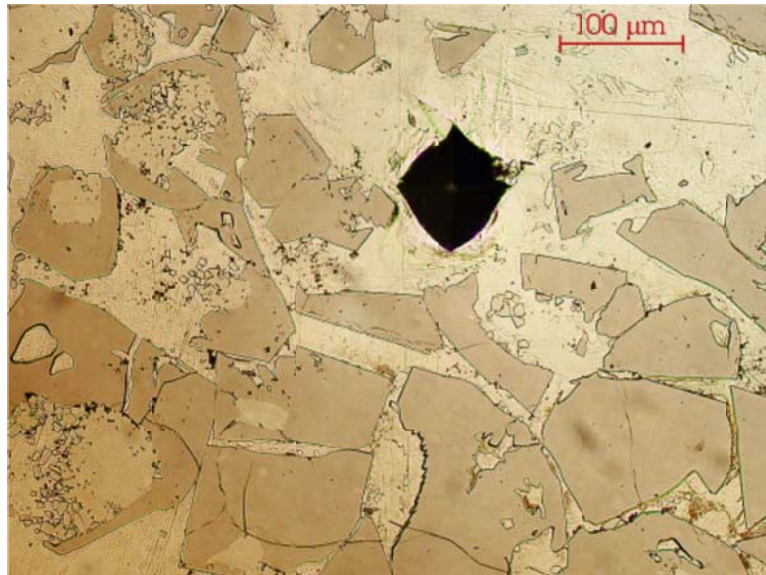


Fig. 122 Esempio di impronta di microdurezza Vickers.

I provini sono stati preparati rimuovendo lo strato più esterno mediante passaggio alla carta abrasiva con granulometria 1000 e successivamente con una sospensione di allumina, in modo da ottenere una superficie sufficientemente lucida per la successiva fase di misurazione delle impronte di microdurezza.

Si è visto che i rivestimenti di zinco-titanio ottenuti nel range 540–600°C presentano tutti la stessa struttura e la stessa morfologia delle fasi, indipendentemente dal colore del rivestimento.

La figura 122 mostra l'aspetto tipico della suddetta superficie, caratterizzato da cristalli della fase T immersi in una matrice di  $\eta$ Zn, insieme ad un esempio di impronta di microdurezza Vickers. Le misure sono state eseguite spostandosi in modo casuale sulla superficie dei campioni. I valori risultanti sono piuttosto dispersi ma questo può essere spiegato in virtù del fatto che la morfologia dell'area interessata dal penetratore del microdurometro varia in modo casuale da misura a misura.

Dato che le durezze delle due fasi sono molto diverse fra loro, 80 HV per la fase  $\eta$  e 407 HV per la fase T, si capisce come un differente contenuto di cristalli di questa nell'area interessata dal penetratore comporti variazioni, anche consistenti, della durezza rilevata.

In conclusione, si rileva che i rivestimenti in zinco-titanio presentano una durezza media di circa 135 HV e quindi superiore rispetto ai 60 HV di uno zincato tradizionale.



I campioni rivestiti con la lega contenente lo 0.2 % di titanio, hanno presentato una durezza media minore rispetto ai campioni rivestiti con lo 0.5% di titanio, ma sempre maggiore rispetto a quella di uno zincato classico.

## 5 Colori

### 5.1 I colori ottenuti con la zincatura

L'aggiunta di titanio al bagno di zincatura permette di ottenere dei rivestimenti colorati, sotto opportune condizioni di temperatura e di raffreddamento del componente zincato una volta estratto dal bagno. In questo studio si è verificata sperimentalmente la possibilità di produrre rivestimenti colorati e sono stati studiati i parametri di processo che influenzano i colori ottenibili.

I risultati sperimentali indicano che i colori sul rivestimento zincato cambiano continuamente durante il raffreddamento dopo l'estrazione dal bagno.

Uno dei fattori che influenza il colore del rivestimento è la temperatura del bagno; per questo motivo i campioni sono stati zincati a diverse temperature. Per effettuare una caratterizzazione più accurata possibile, i campioni sono stati zincati a temperature comprese nel range 520-650°C.

La sperimentazione riportata ha riguardato solo 3 colori, il giallo, il viola e l'azzurro, in quanto sono stati i colori più semplici da produrre.

Alzando la temperatura del bagno, e quindi zincando a temperature sempre più alte, si è notata la possibilità di ottenere altri colori come effettivamente descritto nei brevetti già esistenti [22] [23].

Alzando eccessivamente la temperatura, oltre i 650°C, non è più possibile controllare con precisione il processo e la variazione di colore, in quanto aumenta la differenza di temperatura con l'ambiente, e raggiunta quindi questa temperatura così elevata non si riescono più ad ottenere dei campioni con un colore omogeneo.

La difficoltà si riscontra soprattutto nel controllare con precisione il colore a causa della variazione piuttosto rapida del grado di ossidazione durante il raffreddamento.

Ciò ha comunque permesso di ottenere rivestimenti dai molteplici colori (figura 123).



Figura 123 Colori ottenuti con la lega di zincatura con lo 0.2% di titanio in peso

Durata e modalità con cui vengono raffreddati i lamierini dopo l'estrazione dal bagno di zincatura sono di fondamentale importanza per l'ottenimento di rivestimenti colorati ed in particolare di rivestimenti uniformemente colorati.

Il colore è dovuto alla formazione di un sottile strato di ossido di titanio e quindi varia in relazione alle modalità di ossidazione, che a loro volta dipendono dalla temperatura e dal tipo di raffreddamento (in aria o tempra). L'affinità del titanio con l'ossigeno è responsabile della formazione del film interferenza luminosa.

Se i provini vengono lasciati raffreddare in aria, la reazione di ossidazione del titanio permane per un certo tempo e quindi si hanno delle variazioni nel colore del rivestimento. Se, invece, i provini vengono temprati in acqua, la reazione di ossidazione del titanio viene interrotta e in questo modo è possibile stabilizzare il colore.

Dalla sperimentazione è emerso che anche la composizione del bagno influenza leggermente il colore del rivestimento. Un contenuto di titanio pari allo 0.5% comporta una colorazione più intensa ma la reattività del bagno è così alta che l'elevata formazione di T genera una superficie dotata di una sensibile rugosità. Il giusto compromesso fra colorazione uniforme e finitura superficiale accettabile si è avuto per lo 0.2% di titanio in peso. Sotto lo 0.05% di titanio in peso la lega non riesce a colorare più i campioni, e il risultato è un campione che presenta una superficie perfettamente liscia, paragonabile a quella di una zincatura tradizionale ad alta temperatura ma con una colorazione non omogenea.

Ciò è confermato da studi precedenti in cui sono state indagate le modalità di formazione del colore in base alla composizione del bagno e dei tempi di raffreddamento in aria [22] [50].

La sequenza dei colori ottenuti (giallo oro, viola, azzurro, azzurro chiaro, giallo chiaro, rosa, verde) ha una transizione di colore più veloce con l'aumento di temperatura del bagno e riesce a coprire l'intera sequenza con la diminuzione della velocità di raffreddamento.

## 5.2 Parallelo con i colori del titanio passivato

Nel corso della sperimentazione si è notata una corrispondenza fra la sequenza di colori ottenuti nella zincatura e quella ottenuta con il processo di anodizzazione del titanio [51].

Il titanio può essere “colorato” con tecniche elettrochimiche di ossidazione anodica (anodizzazione) o con un processo di ossidazione a caldo [52].

Il metodo più diffuso per ottenerlo è indubbiamente quello elettrochimico.

Facendo passare una corrente continua dal titanio ad una soluzione (cioè ossidando anodicamente il metallo), la superficie assume colori che dipendono dallo spessore del film di ossido che si è formato.

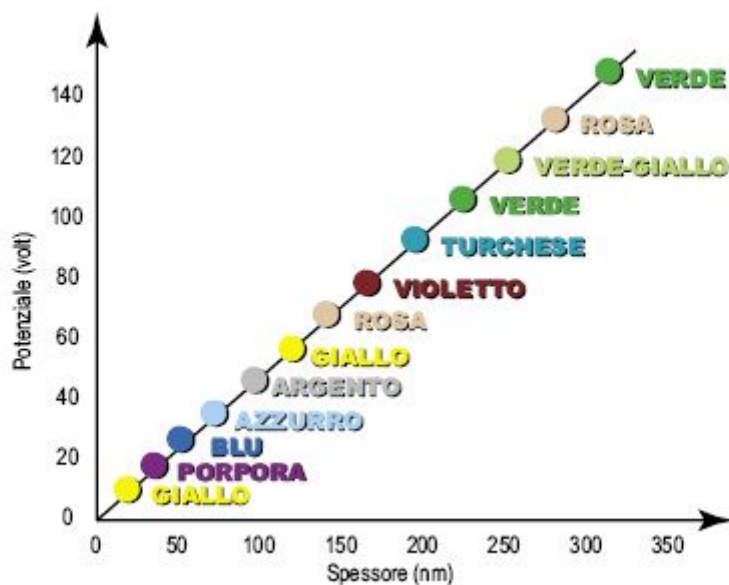


Figura 124 Potenziale elettrico e spessori della pellicola d'ossido e colori della prima scala su titanio.

Più precisamente portando il potenziale applicato nel processo di ossidazione da qualche volt a 140 volt, questo spessore passa da qualche nanometro a più di 300 nanometri, e i colori cambiano secondo la sequenza: giallo, porpora, blu, azzurro, argento, giallo, rosa, violetto, turchese, verde, verdegiallo, rosa, verde con un'infinità di tinte intermedie (figura 124). Questa scala cromatica viene chiamata “scala principale” perché è quella che normalmente si ottiene se non si seguono particolari accorgimenti [1].

I film di ossido che danno colori di interferenza non si producono solo per ossidazione anodica, anche se questa rimane la via maestra per ottenerli.

Film colorati di questo tipo si possono produrre anche ad alta temperatura per reazione con l'ossigeno.

Durante l'ossidazione a caldo, lo spessore del film di ossido varia in funzione della durata del trattamento e della temperatura.

Di seguito si riportano gli spessori stimati per i diversi colori ottenuti con l'anodizzazione e con l'ossidazione a caldo [52] [53].

Color	Voltage (dc)	Temperature (°C)	Film Thickness (μm)
Yellow	5	371	0.03
Brass	10	385	0.035
Purple	15	398	0.04
Violet-blue	20	412	0.046
Purple-blue	25	426	0.053
Light blue	30	440	0.06
Gray blue	35	454	0.063
Pale aqua	40	468	0.066
Green blue	45	482	0.07
Pale bronze	50	496	0.08
Pale green	55	510	0.095
Purple	60	523	0.11
Green	65	537	0.12
Rose gold	70	551	0.13
Red purple	75	565	0.14
Bronze	80	579	0.15
Gold purple	85	593	0.16
Rose	90	607	0.17
Dark green	95	621	0.18
Gray	100	635	0.19

Figura 125 Relazione fra lo spessore del film di ossido e il colore ottenuto su titanio anodizzato e ossidato a caldo [53]

Lo spessore dell'ossido formatosi sui rivestimenti zincati non è stato misurato in quanto gli strumenti in dotazione non si sono rivelati sufficientemente sensibili.

Ma la variazione della sequenza di colori notata durante la sperimentazione nella fase di raffreddamento dei campioni ricalca quella trovata per i processi di anodizzazione del titanio.

Di seguito si riportano le curve di riflettanza per i principali colori ottenuti nella zincatura. Per ciascun campione è stata effettuata una media eseguita su sei misurazioni.

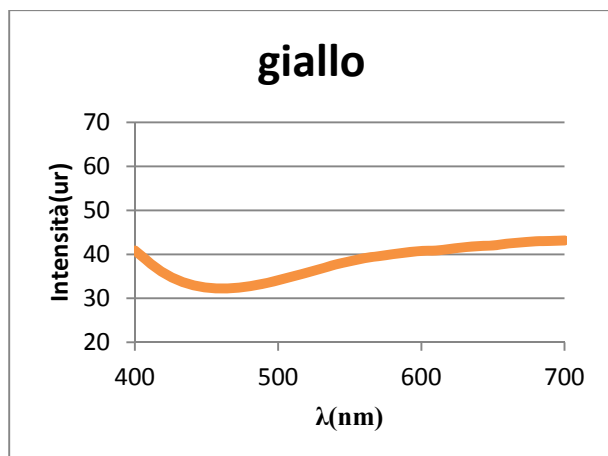


Figura 126 Curva di riflettanza per il colore giallo

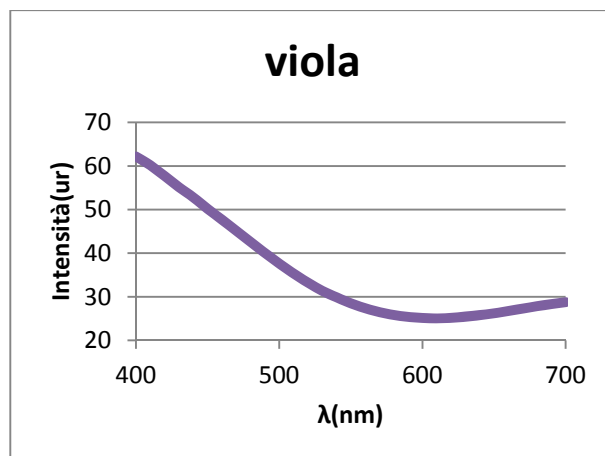


Figura 127 Curva di riflettanza per il colore viola

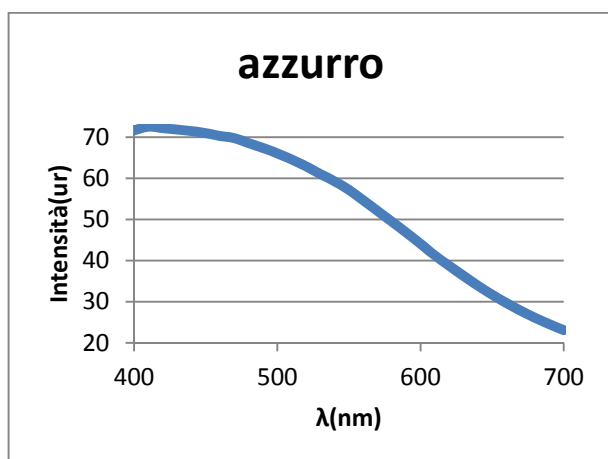


Figura 128 Curva di riflettanza per il colore azzurro

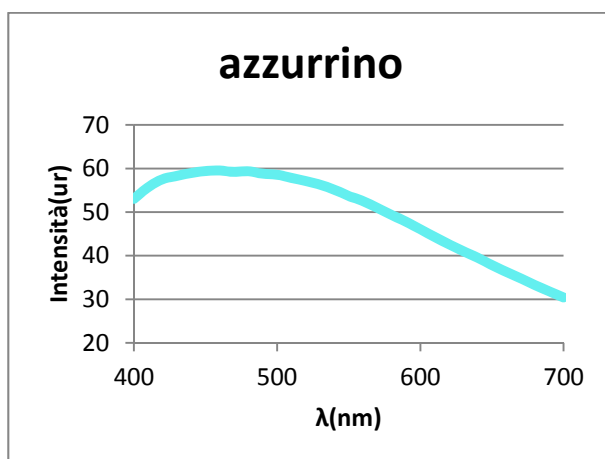


Figura 129 Curva di riflettanza per il colore azzurrino

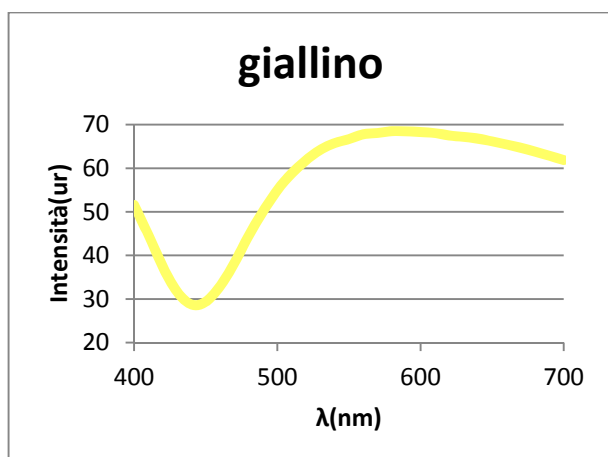


Figura 130 Curva di riflettanza per il colore giallino

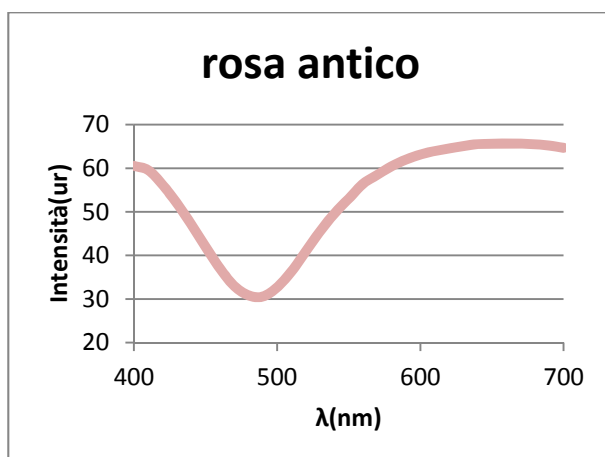


Figura 131 Curva di riflettanza per il colore rosa antico

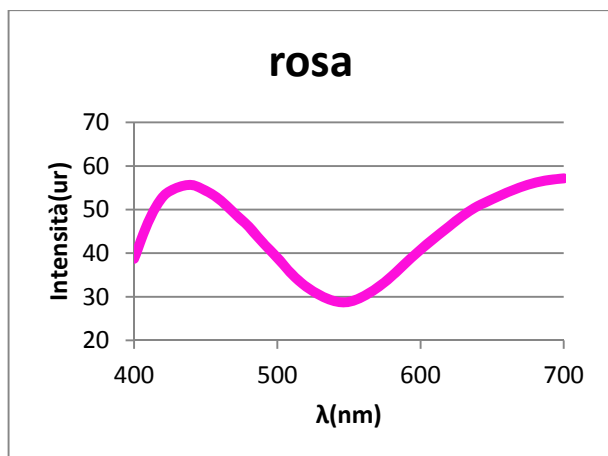


Figura 132 Curva di riflettanza per il colore rosa

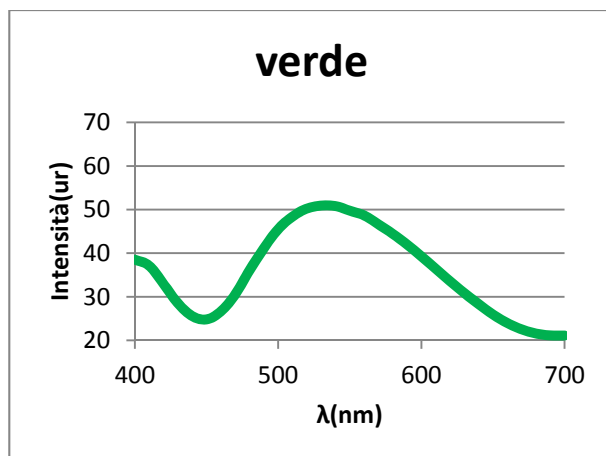


Figura 133 Curva di riflettanza per il colore verde

I campioni hanno mostrato buone proprietà colorimetriche delle classi cromatiche individuate.

## 6 Ulteriore ricerca sull'ottimizzazione della lega

### 6.1 Il problema della scoria prodotta dalla lega zinco titanio

L'alligazione del titanio nel bagno ha portato una crescente densità dello stesso in funzione del quantitativo aggiunto. Per un tenore dello 0.2% si sono ottenuti dei buoni risultati per quanto riguarda l'omogeneità del colore e la finitura superficiale.

Nonostante ciò si è ritenuto opportuno ricercare degli elementi da aggiungere al bagno per cercare di fluidificare la lega in quanto la densità ha comportato anche una notevole produzione di scoria (figura 134).

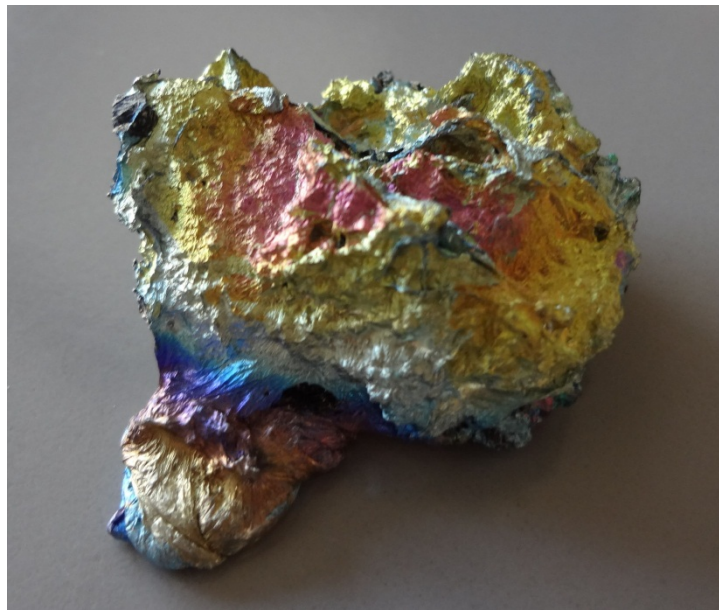


Figura 134 Scoria rimossa dal bagno Zn-Ti 0.2wt%

Nelle fasi del processo di zincatura la scoria viene rimossa dal bagno prima della calata del manufatto e immediatamente prima dell'estrazione, in quanto durante l'immersione, la superficie del ferro lentamente si libera dai sali di flussaggio che, reagendo con il bagno per le alte temperature, scorificano. La scoria che si forma galleggia sulla superficie del bagno. In un bagno di zincatura tradizionale è composta da ceneri dei sali di flussaggio e poco zinco. Nel bagno con lo 0.2% di titanio la scoria è composta da ceneri e da una consistente parte di zinco e tracce di titanio.



Ripetuti carotaggi per studiare la composizione del bagno hanno evidenziato che il titanio si trova in concentrazioni leggermente più alte in prossimità del pelo libero.

Quindi rimuovendo la scoria dopo ogni zincatura si assiste ad un progressivo impoverimento della lega di questo elemento e quindi ad una variazione della composizione dopo un certo numero di zincature.

## 6.2 Scelta degli elementi da alligare per migliorare la finitura

Aggiungendo al bagno di zincatura delle piccole percentuali di titanio si ha la formazione, durante l'estrazione del manufatto dal bagno, di una patina superficiale di ossidi di titanio. Il fenomeno dell'interferenza ci restituisce così dei colori bellissimi e simili a quelli trovati dal Prof. Pedefferri.

Per tentare di fluidificare la lega, cercando di mantenere la colorazione, si è deciso di alligare degli elementi.

Gli elementi sono stati scelti dopo un'attenta osservazione del diagramma di Ellingham [54]. Questo grafico è fra i più importanti quando si parla di ossidi, e visualizza le variazioni di energia libera delle reazioni di ossidazione dei metalli in funzione della temperatura e della pressione dell'ossigeno. Il diagramma di Ellingham (figura 135) in pratica rappresenta la stabilità termochimica degli ossidi. Metalli che hanno rette più in basso hanno ossidi con maggiore stabilità.

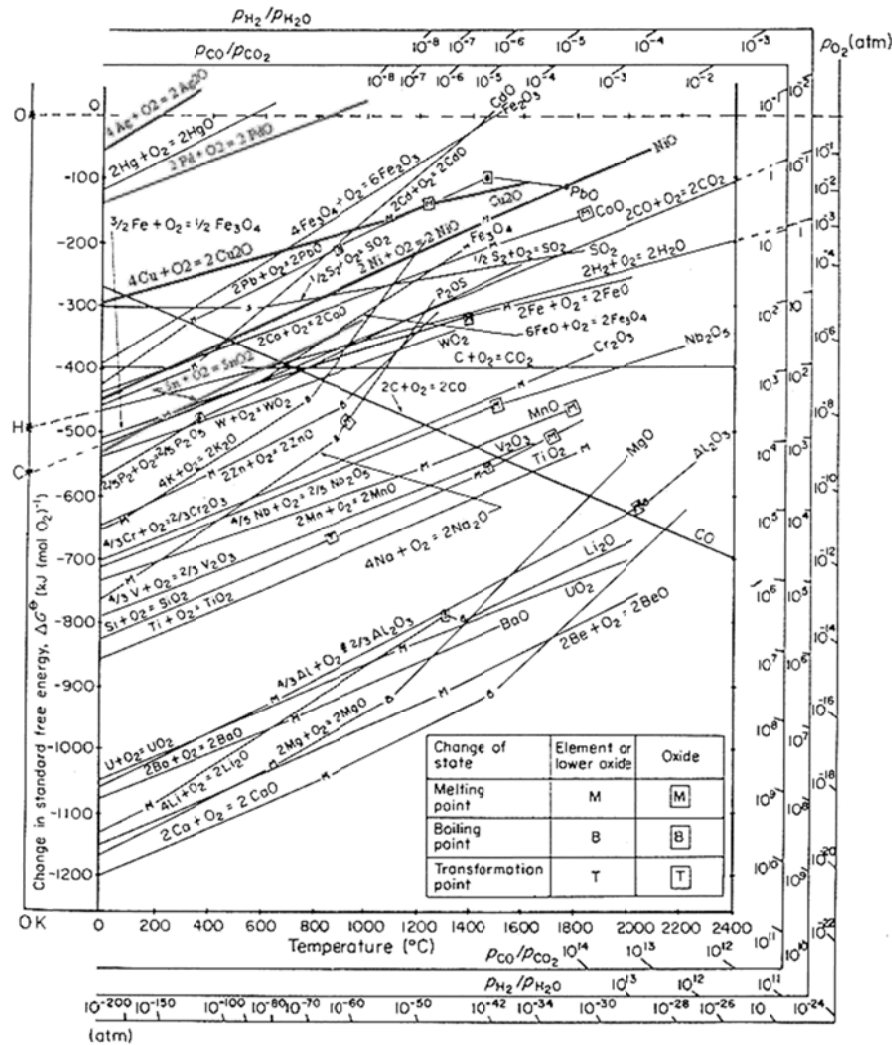


Figura 135 Diagramma di Ellingham

Dal diagramma si nota che il rame e l'argento hanno un'affinità per l'ossigeno minore rispetto al titanio e sono quindi stati i prescelti in quanto hanno rinomate proprietà fluidificanti.

### 6.3 Aggiunta del rame

Per ottenere un sensibile abbattimento della scoria e una maggiore fluidità del bagno, è stato aggiunto l'1% di rame in peso.

Sono stati zincati dei campioni ad una temperatura fissa di 565°C, seguendo i passaggi del processo descritto nel Cap. 3.1. I campioni sono stati temprati tutti in acqua.

Il bagno è risultato effettivamente più fluido rispetto a quello della lega tradizionale, la produzione di scoria si è ridotta in modo sensibile e la finitura superficiale dei campioni si è rivelata particolarmente liscia al tatto.

Il bagno ha colorato poco e l'intensità di colore si è ridotta notevolmente.

Di seguito (figura 136) si riporta la curva di riflettanza e i valori CIElab medi di uno dei campioni considerati.

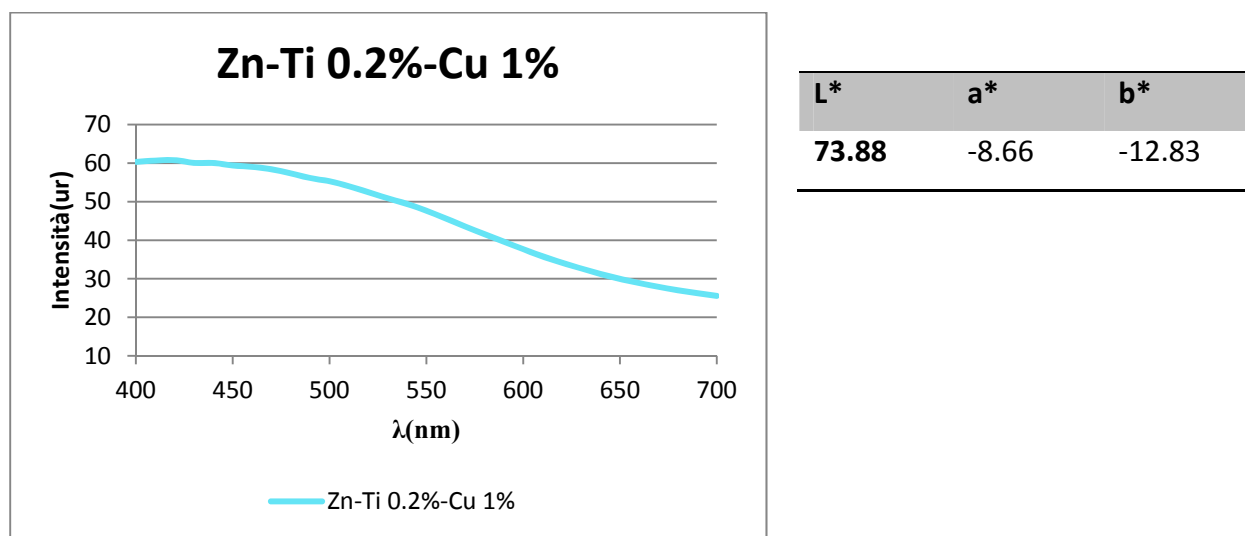


Figura 136 Curva di riflettanza per un campione Zn-Ti 0.2-Cu 1 wt% e relativi valori CIElab

Di seguito si riporta una micrografia (figura 137) della sezione del rivestimento.

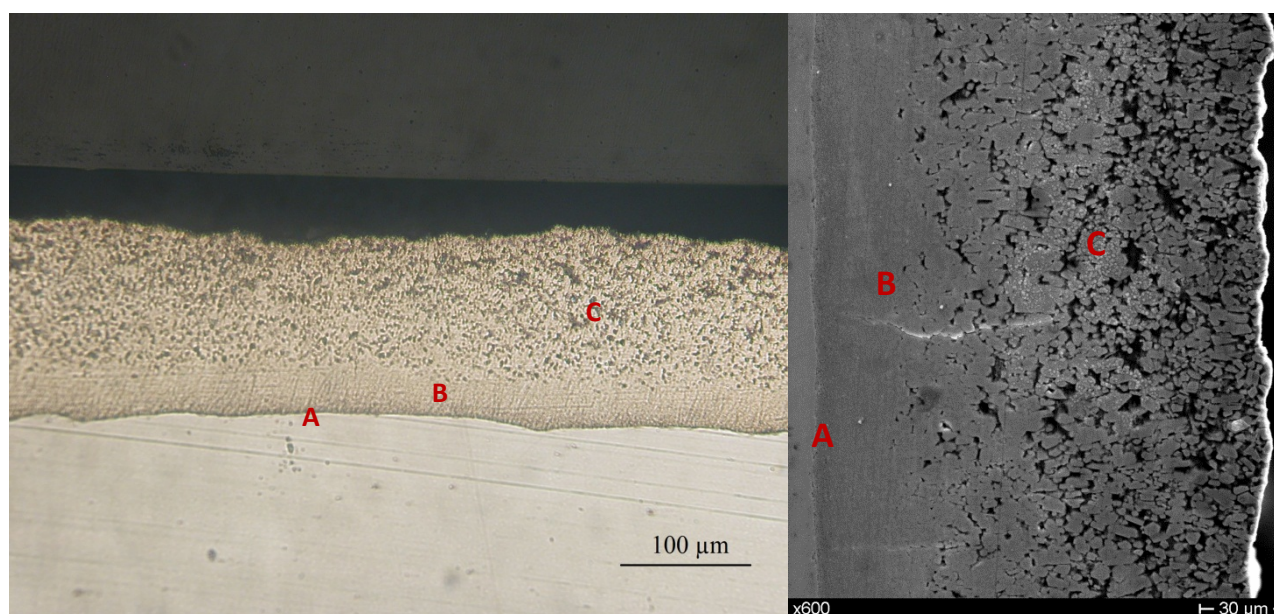


Figura 137 Rivestimento Zn-Ti 0.2-Cu 1 (wt%) in MO e al SEM

Le analisi al SEM-EDS evidenziano la presenza di 3 fasi:

- A) La prima ad alto tenore di ferro con uno spessore molto limitato; le analisi di composizione riportano un contenuto in ferro del 16–17 wt% e assenza di titanio, il che permette di identificare la fase come la  $\Gamma$  presente anche nella zincatura tradizionale.
- B) La seconda è ancora una fase Fe-Zn con spessore dell'ordine dei 20–30  $\mu\text{m}$  e contenuto in ferro circa pari all'8 wt%, che corrisponde alla composizione della fase  $\delta$  della zincatura tradizionale.
- C) La terza è una fase apparentemente simile a  $\eta$  ma contenente anche ferro (tra il 2 e il 5 wt%) e rame (circa 1 wt%).

Prove preliminari di microdurezza sul rivestimento evidenziano una maggiore durezza del rivestimento, circa 150 HV.

Sono state effettuate anche delle prove a sollecitazione dinamica, ma il rivestimento ha presentato dei distacchi dal substrato e quindi non è stato possibile analizzare la modalità di frattura all'interno delle fasi.

Aumentando il tenore di titanio (0.3%) si evidenzia nel rivestimento la comparsa della fase T e un ritorno al rivestimento visto per la lega Zn-Ti 0.2 wt%. In più però si possono osservare delle piccole fasi all'interno della matrice.

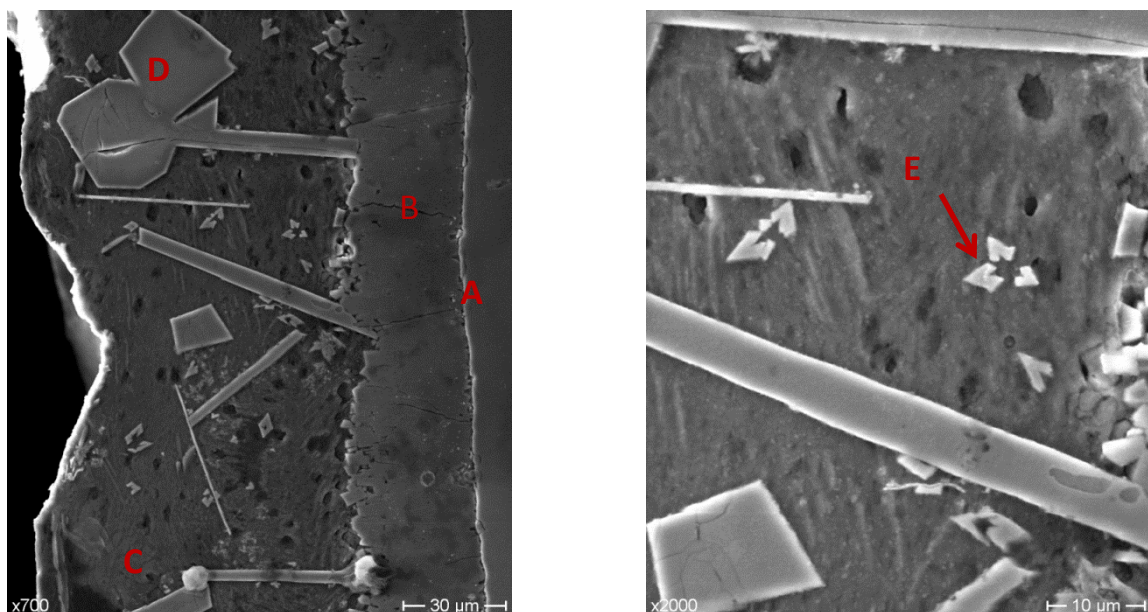


Figura 138 Rivestimento Zn-Ti 0.3-Cu 1 (wt%) in MO e al SEM

Dalle analisi al SEM-Eds si osservano le seguenti fasi:

- A) La prima con un contenuto in ferro del 16–17 wt% e assenza di titanio, il che permette di identificare la fase come la  $\Gamma$  presente anche nella zincatura tradizionale.
- B) La seconda è una fase Fe-Zn con spessore dell'ordine dei 25–30  $\mu\text{m}$  e contenuto in ferro circa pari all'8 wt%, che corrisponde alla composizione della fase  $\delta$  della zincatura tradizionale.
- C) La terza è costituita da zinco praticamente puro; si tratta quindi della fase  $\eta$ . Questa fase è compatta, molto duttile e costituisce la matrice dove sono dispersi i cristalli della fase (D) e della fase (E).
- D) La quarta è formata da cristalli regolari dispersi nella fase (C). Si tratta di una fase ternaria avente un contenuto di titanio del 3 wt% e un contenuto di ferro del 7 wt%. Tale composizione consente di identificare la fase come T.
- E) La quinta è formata da piccoli cristalli dispersi in (C) composta da zinco, ferro al 2-4 wt% e rame all'1 wt%.

#### 6.4 Aggiunta dell'argento

Alla lega zinco-titanio (0.2%) è stato aggiunto dell'argento. Anche in piccole quantità si è rivelato un buon fluidificante.

Un primo tentativo è stato effettuato alligando lo 0,5% di argento.

Il bagno è risultato molto più fluido rispetto a quello della lega tradizionale, la produzione di scoria si è ridotta notevolmente ma la finitura superficiale dei campioni si è rivelata particolarmente rugosa e dilavata. Sono stati zincati diversi campioni ad una temperatura fissa di 565°C per valutare la ripetitività del risultato, i campioni sono stati temprati tutti in acqua.

Il colore si è mantenuto intenso e brillante, come previsto grazie al diagramma di Ellingham.

Al fine di migliorare la finitura superficiale dei campioni è stata gradualmente ridotta la percentuale di argento alligata al bagno fino all'ottenimento di un risultato soddisfacente.

Si è giunti alla realizzazione di una lega allo 0,2% di argento.

Sono stati zincati anche in questo caso diversi campioni ad una temperatura media di 565°C e temprati tutti in acqua.

Il bagno è risultato comunque fluido rispetto a quello della lega tradizionale, la produzione di scoria si è mantenuta ridotta e la finitura superficiale dei campioni si è rivelata migliore rispetto a quella dei campioni precedenti, più liscia e omogenea nella colorazione.

Il colore, anche in questo caso, si è mantenuto intenso e brillante.

Di seguito (figura 139) viene riportata la curva di riflettanza e i valori CIElab di uno dei campioni

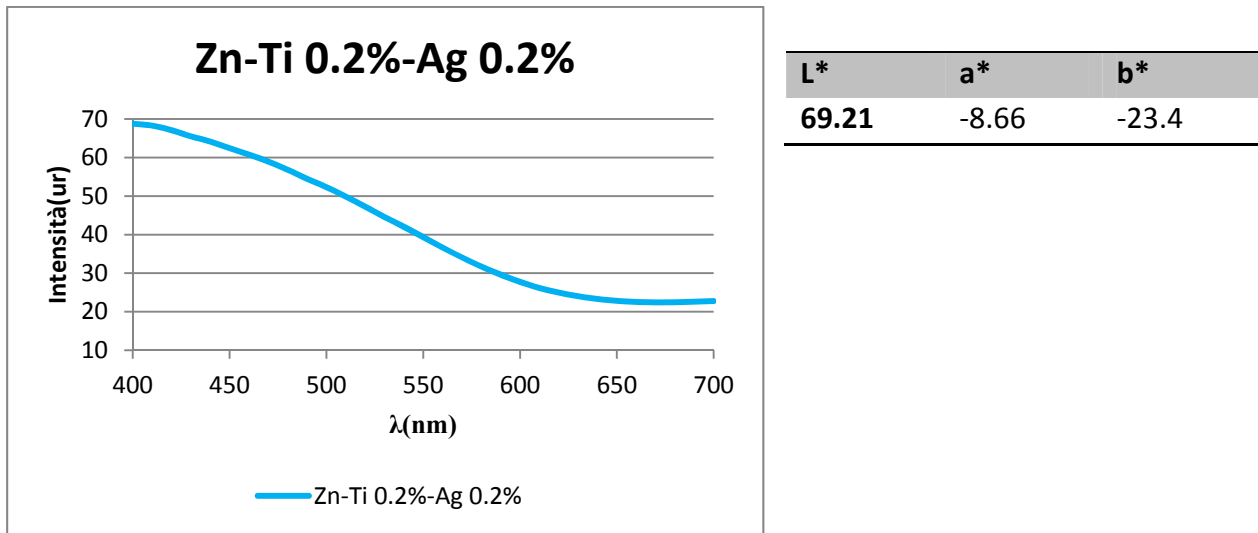


Figura 139 Curva di riflettanza per un campione Zn-Ti 0.2-Cu 1 wt% e relativi valori CIElab

Si può notare dal valore di  $b^*$  la maggior tendenza al blu (figura 140) del campione rispetto a quello rivestito con una lega contenente rame ( $b^*=-12.83$ ).

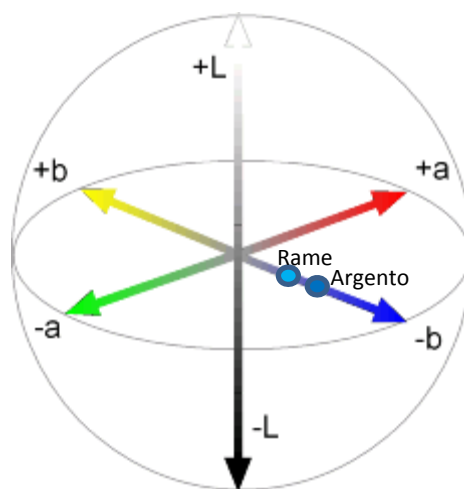


Figura 140 Sfera colorimetrica CIElab



Dal confronto fra le due curve di riflettanza (figura 141) si può notare la maggiore percentuale di luce riflessa nelle lunghezze d'onda relative al blu dal campione con il rivestimento della lega Zn-Ti 0.2-Ag 0.2 wt%.

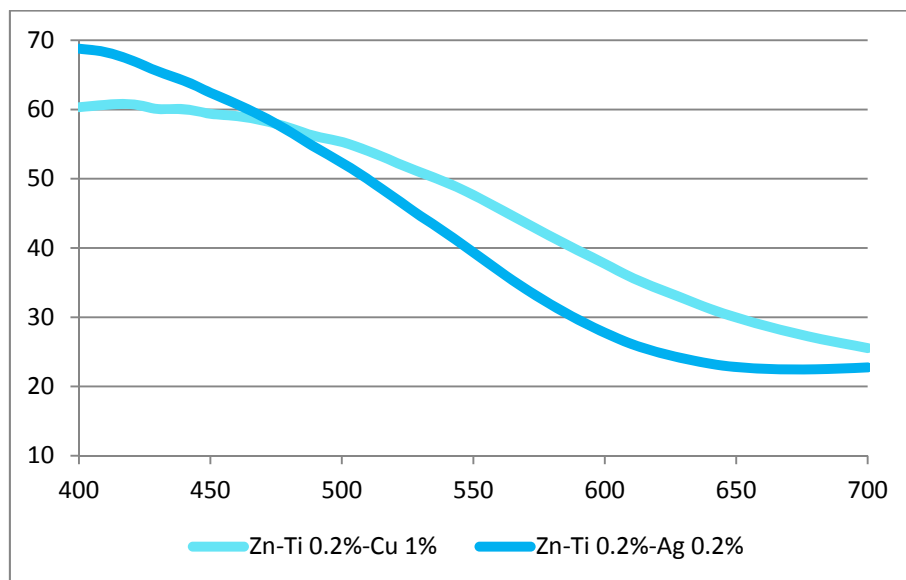


Figura 141 Confronto fra le curve di riflettanza dei campioni rivestiti con le leghe Zn-Ti 0.2-Cu 1 wt% e Zn-Ti 0.2-Ag 0.2 wt%

Da analisi al SEM-EDS la microstruttura del rivestimento si presenta simile a quella della lega Zn-Ti 0.2. Di seguito si riporta la micrografia (figura 142) della sezione di un campione.

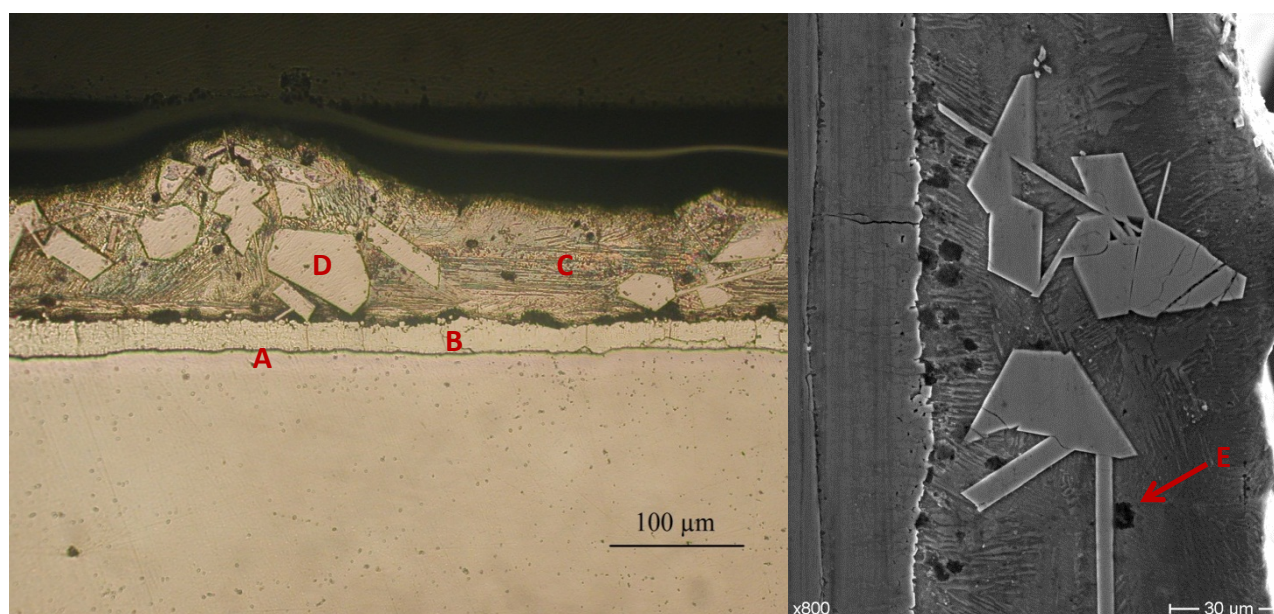


Figura 142 Rivestimento Zn-Ti 0.2%-Ag 0.2% (wt%) in MO e al SEM

Le fasi rilevate sono state le seguenti:

- A) La prima con un contenuto in ferro del 16–17 wt% e assenza di titanio, ossia la fase  $\Gamma$  presente anche nella zincatura tradizionale.
- B) La seconda è una fase Fe-Zn con spessore dell'ordine dei 20  $\mu\text{m}$  e contenuto in ferro circa pari all'8 wt%, che corrisponde alla fase  $\delta$  della zincatura tradizionale
- C) La terza è costituita da zinco praticamente puro; si tratta quindi della fase  $\eta$ , dove sono dispersi i cristalli della fase (D) e della fase (E).
- D) La quarta fase è formata da cristalli regolari dispersi nella fase (C), avente un contenuto di titanio del 3 wt% e un contenuto di ferro del 7 wt%. Tale composizione consente di identificare la fase come T.
- E) La quinta è formata da piccoli sferoidi dispersi in (C) composti da zinco, ferro all'1 wt% e argento all'1 wt%.

Sono state effettuate anche in questo caso delle prove preliminari di microdurezza dalla superficie del campione. Il valore medio di durezza Vickers rilevato è pari a 83.

Il comportamento presentato a sollecitazione dinamica è stato simile a quello ottenuto per i campioni in lega Zn-Ti 0.2 wt%.



## 7 Conclusioni

Data la nota affinità per l'ossigeno e la sua capacità a formare film di ossido, il titanio è stato utilizzato come elemento tecnologico da aggiungere nel bagno di zincatura per ottenere colorazioni superficiali.

L'aggiunta del titanio al bagno permette di ottenere dei rivestimenti con caratteristiche differenti rispetto agli zincati tradizionali.

In generale si può osservare che:

- *Si possono ottenere dei rivestimenti colorati sotto opportune condizioni di temperatura del bagno e di raffreddamento del manufatto zincato. Questa possibilità risulta essere di notevole interesse in alcune applicazioni (segnaletica stradale, arredi urbani, oggetti di design).*

La sperimentazione condotta ha portato a risultati soddisfacenti per quanto riguarda l'aspetto di controllo e ottenimento del colore. Tramite l'adeguamento della temperatura del bagno di zincatura e regolando le tempistiche in fase di tempra del pezzo dopo l'estrazione, è possibile ottenere campioni con buone proprietà colorimetriche delle tre classi di colore individuate e con elevata ripetibilità.

- *I test condotti nei diversi ambienti sulla tenuta del colore hanno evidenziato diversi aspetti.*

La tenuta del colore di tali rivestimenti ed il controllo sulla eventuale formazione di composti del ferro è stata valutata dopo l'esposizione dei campioni a 14 cicli Kesternich (ambiente SO<sub>2</sub>).

Dai campioni sottoposti a cicli Kesternich, riguardo alla presenza di stati ossidati, non si è rilevata alcuna forma di danneggiamento attribuibile alla formazione di composti di ferro, mentre per quanto riguarda la tenuta del colore si è osservato un appiattimento delle curve di riflettanza e una colorazione grigia uniforme data dai composti dello zolfo.

Negli ambienti urbano, rurale, marino e marino-industriale si è vista una variazione della luminanza più sensibile dopo le prime due settimane e più graduale durante l'anno di monitoraggio. Ciò ha portato ad una variazione di questa grandezza maggiore per i campioni azzurri e minore per quelli viola. Comunque per tutti i campioni si evidenzia nelle curve di riflettanza misurate dopo un anno una leggera tendenza al grigio ma anche un incremento di

intensità in corrispondenza delle  $\lambda$  caratterizzanti i colori originali. Quindi i colori risultano ad un anno dall'inizio delle misure ancora riconoscibili e associabili alle classi di colore stabilite.

Nelle prove "indoor", dove è sostanzialmente presente ossigeno, si è verificato, dopo un iniziale lieve decadimento della luminanza, un sostanziale mantenimento del colore.

- *I rivestimenti in zinco-titanio presentano uno spessore maggiore rispetto ai rivestimenti tradizionali, a parità di tempo di immersione, a causa della maggiore densità del bagno. Questo significa anche che è possibile ottenere un rivestimento di uguale spessore rispetto ad uno zincato tradizionale ma in minor tempo.*

L'aggiunta di titanio al bagno deve essere il più contenuta possibile, in modo da ottenere una colorazione superficiale e una finitura superficiale buona. Maggiore è il contenuto di titanio, maggiore è la densità del bagno e la sua reattività, e ciò consente una maggiore formazione di fase T, che tende a rendere il rivestimento più fragile a sollecitazione dinamica.

Per ottenere una colorazione sufficientemente omogenea il contenuto di titanio deve essere circa pari allo 0.2% e la temperatura di zincatura superiore ai 520°C.

- *Per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche, i rivestimenti in zinco titanio sono più fragili rispetto a quelli tradizionali e mal si prestano a sollecitazioni dinamiche di tipo impulsivo. Per contro, presentano anche una maggiore durezza superficiale e quindi può risultare vantaggioso il loro utilizzo in alcuni tipi di applicazioni statiche.*

Per quanto visto appare dunque evidente come questi tipi di rivestimenti non presentino caratteristiche meccaniche idonee per poterne ipotizzare un impiego in campo dinamico.

Le prove meccaniche di flessione condotte sui provini hanno messo in luce le ulteriori problematiche di questi rivestimenti per quanto riguarda l'aspetto di resistenza meccanica. Dalle osservazioni è emerso che, poiché sono stati riscontrati danni considerevoli ai rivestimenti anche per angoli di flessione modesti, risulta improponibile, allo stato attuale, impiegarli per applicazioni dinamiche.

La grande fragilità del rivestimento dovuta alla presenza della fase T e saltuariamente della fase binaria  $TiZn_{16}$ , comporterebbe attualmente limiti di impiego considerevoli per campi di applicazione che esulino dalla semplice funzione statica e decorativa della superficie zincata. Tuttavia, poiché lo strato che effettivamente conferisce la colorazione al pezzo risulta essere composto da un sottile film di ossidi (dell'ordine dei nm), ulteriori ricerche possono essere

indirizzate verso l'ottenimento di rivestimenti con un contenuto limitato di fasi fragilizzanti, pur garantendo la colorazione desiderata.

*• È bene osservare che le temperature coinvolte nei processi di zincatura considerati in questo lavoro potrebbero risultare proibitive per applicazioni industriali in grande scala comportando infatti costi di adeguamento onerosi degli impianti di zincatura classica, i quali lavorano mediamente con temperature di circa 100°C inferiori.*

*• L'eccessiva formazione di scoria e la densità del bagno hanno suggerito il tentativo di aggiungere alla lega zinco-titanio degli elementi fluidificanti.*

Sono stati aggiunti il rame e l'argento al bagno, ottenendo nel primo caso un netto miglioramento per quanto riguarda la finitura superficiale ma una colorazione più sbiadita, mentre nel secondo si è avuto un abbattimento della produzione di scoria, anche se la superficie resta ancora rugosa, ma caratterizzata da colori brillanti.

## Bibliografia

- [1] P. Pedferri, *Disegni su Titanio*, clup, 1988.
- [2] P. A. Schweitzer, *Corrosion of Linings and Coatings, Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [3] «<http://www.aiz.it>,» [Online].
- [4] P. Pedferri, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Milano: Polipress, 2007.
- [5] «[www.ing.unitn.it](http://www.ing.unitn.it),» [Online].
- [6] B. Bazzoni, *Università degli studi di Bergamo, Dispense del corso "Corrosione e protezione dei materiali metallici"*.
- [7] O. Kubaschewski e T. B. Massalski, «Binary alloy phase diagrams. American Society for Metals,» 1986.
- [8] T. Massalski, «Binary Alloy Phase Diagram,» in *ASM International*, 1996.
- [9] A. R. Marder, «Progres in material scienze,» Vol. %1 di %245, 191, 2000.
- [10] B. Peng, J. Wang, X. Su, Z. Li e F. Yin, «Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing, *Surface & Coatings Technology*,» Vol. %1 di %2202, 1785–1788, 2008.
- [11] W. R. Sandelin, «Wire and Wire Products,» (1940), 15(11), 655.
- [12] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou e G. Stergioudis, «The effect of bismuth on the structure of zinc hot-dip galvanized coatings, *Materials Letters*,» n. 61, 994–997, 2007.
- [13] E. Pavlidou, N. Pistofidis, G. Vourlias e G. Stergioudis, «Modification of the growth-direction of the zinc coatings associated with element additions to the galvanizing bath,

- Materials Letters,» n. 59, 1619– 1622, 2005.
- [14] A. Amadeh, B. Pahlevani e S. Heshmati-Manesh, «Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings, Corrosion Science,» n. 44, 2321–2331, 2002.
- [15] R. Fratesi, N. Ruffini, M. Malavolta e T. Bellezze, «Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing, Surface and Coatings Technology,» n. 157, 34–39, 2002.
- [16] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou e G. Stergioudis, «Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection, Materials Letters,» n. 60, 786–789, 2006.
- [17] V. Di Cocco, «Sn and Ti influences on intermetallic phases damage in hot dip galvanizing,» n. 22, 2012.
- [18] V. D. Cocco, F. Iacoviello e S. Natali, «Damaging and cracks path in bended galvanized specimens: influence of Pb and Sn contents,» 2009.
- [19] M. Ghoniem e K. Lohberg, «Metallurgy,» 1972;10:1026..
- [20] C. Jordan e A. Marder, «FeZn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450°C, Part I 0.00 wt% AlZn baths. Mater Sci,» 1997;32:5593..
- [21] F. Porter, Zinc Handbook, Marcel Dekker inc., 1991.
- [22] R. W. Smyth e G. P. Lewis, «PROCESS FOR THE PRODUCTION OF COLOURED COATINGS». Canada Brevetto 3,530,013, Sept. 22, 1970.
- [23] M. Tomita, S. Yamamoto e C. Tominaga, «Colored zinc coating». Brevetto EP 0269005, 1993.
- [24] J. Murray, «The Ti-Zn (Titanium-Zinc) system. Journal of Phase Equilibria,» 5(1):52–56, 1984.
- [25] S. Ono, H. Ohtani e M. Hasebe, «Proceedings of 9th Symposium on Microjoining and

- Assembly Technology in Electronics,» Yokohama, Japan, 2003.
- [26] G. P. Vassilev, X. J. Liu e K. Ishida, «Reaction kinetics and phase diagram studies in the Ti-Zn system. Journal of Alloys and Compounds,» 375(1–2):162–170, 2004.
- [27] X. Chen, W. Jeitschko, M. E. Danebrock, C. B. Evers e K. Wagner, «Preparation, properties, and crystal structures of Ti<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> and TiZn<sub>16</sub>. Journal of Solid State Chemistry,» 118(2):219–226, 1995.
- [28] T. Gloriant, G. Reumont e P. Perrot, «The Fe-Zn-Ti system at 450 °C. Zeitschrift fürMetallkunde,» 88(7):539–544, 1997.
- [29] N. Sugawara, «Research and development on colored zinc coating technology at Nikko Zinc Company. International Symposium on the Extraction and Applications of Zinc and Lead,» 22–24 maggio 1995.
- [30] *UNI EN ISO 1461 Rivestimenti di zincatura per immersione a caldo su prodotti finiti ferrosi e articoli di acciaio*, Norma Europea, 2009.
- [31] S. Natali, «Valutazione del colore delle leghe metalliche tramite CIELab. Scuola di degrado e protezione di materiali metallici di interesse storico,» Ferrara, 17–19 giugno 2009.
- [32] C. Oleari, *Misurare il colore: spettrofotometria, fotometria e colorimetria, fisiologia e percezione*, Hoepli, 1998.
- [33] *UNI EN ISO 6988 Prova con anidride solforosa - Kesternich test*, Norma Europea, 1998.
- [34] «ISO 9223: Corrosion of metals and alloys- Corrosivity of the atmospheres- Classification,» 1992.
- [35] F. Gugliermetti, F. Bisegna e L. Monti, «The “ID card” of ancient materials: spectral signature, colour and thermal analysis. A tool for the monitoring and conservation of the archaeological heritage,» n. 8, 2012.
- [36] F. Gugliermetti e F. Bisegna, «Caratterizzazione spettrale e visiva dei materiali antichi per l’ottimizzazione della progettazione illuminotecnica,» in *CRPR. and cultural heritage in the*

- mediterranean area*, Palermo, Priulla, 2009.
- [37] J. Duncan, S. Ding e V. Jiang, «Moment-curvature measurement in thin sheet--part I: equipment, International Journal of Mechanical Sciences,» Vol. 41 di 241, pp. 249-260, 3, March, 1999.
- [38] V. Di Cocco, F. Iacoviello e S. Natali, «Cracking mechanisms in a hot-dip zinc coated steel,» 2005.
- [39] V. Di Cocco, F. Iacoviello e S. Natali, «Formazione di cricche radiali nelle fasi intermetalliche su acciai zincati sottoposti a flessione,» 2006.
- [40] V. Di Cocco, F. Iacoviello e S. Natali, «Prove di flessione non tradizionali su acciai zincati: caratterizzazione cinematica e statica del meccanismo ed identificazione dello stato di danneggiamento dei rivestimenti,» n. 7-8, 2004.
- [41] V. Di Cocco, F. Iacoviello, S. Natali, V. Volpe e L. Zortea, «Effetto dell'aggiunta al bagno di zincatura dello 0,5 wt % di titanio sul comportamento a corrosione in ambiente SO<sub>2</sub>,» Monte Porzio Catone, 2011.
- [42] P. A. Schweitzer, Fundamentals of metallic corrosion, Atmospheric and media corrosion of metals, CRC Press, 2007.
- [43] X. Tang, F. Yin, X. Wang, J. Wang, X. Su e N. Tang, «The 450 °C isothermal section of the Zn-Fe-Ti system. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 28 (2007) p.355.».
- [44] L. Zortea, S. Natali, F. Iacoviello e V. D. Cocco, «Caratterizzazione meccanica e strutturale di rivestimenti Zn-Ti, Convegno Nazionale AIM Brescia,» 2010.
- [45] G. Ghosh, S. Delsante, G. Borzone, M. Asta e R. Ferro, «Acta Materialia,» vol. 54 4977-4997, 2006.
- [46] «<http://www.geoscienze.unipd.it/~luca/Sem/LaboratorioSEM.pdf>,» [Online].
- [47] R. W. Hertzberg, «Deformation and fracture mechanics of engineering materials,» John

Wiley & sons, 1996, pp. 321-329.

- [48] A. Brotzu, S. Natali e L. Zortea, «Valutazione del danneggiamento indotto da sollecitazioni statiche o impulsive su lamierini zincati,» 2010.
- [49] L. Zortea, V. Volpe, S. Natali, V. D. Cocco e F. Iacoviello, «Rivestimenti zinco-titanio. Effetto della temperatura sulla morfologia e sul colore delle superfici,» Verona, 2011.
- [50] Q. C. Le e J. Z. Cui, «Investigation on colourisation regularity of colouring hot dip galvanisation processing,» *Surface Engineering*, n. 24(1), 57-62, 2008.
- [51] P. Pedferri, *Titaniocromie (e altre cose)*, Interlinea srl edizioni, 1999.
- [52] E. Gaul, «Coloring Titanium and Related Metals by Electrochemical Oxidation,» vol. 70, n. 3, 1993.
- [53] «Jewelry Concepts and Technology,» Doubleday: Garden City, New York, 1982.
- [54] T. H. J. Ellingham, «J Soc Chem Ind (London) 63 125 (1944)».