



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**“Indagine sulla concentricità e sui difetti del
rivestimento dei fili zincati con lega Zn-Al”**

**“Investigation on the concentricity and defects
of the coating on steel wires
galvanized by Zn-Al alloy”**

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Marco Gagliardini

A.A. 2019/2020

INDICE

1. <u>INTRODUZIONE</u>	1
2. <u>ZINCATURA DEI FILI</u>	2
2.1. CENNI STORICI DEL PROCESSO DI ZINCATURA	2
2.2. PROTEZIONE ANTICORROSIVA DELL'ACCIAIO MEDIANTE ZINCO	3
2.3. CENNI GENERALI SUL PRCESSO DI ZINCATURA DEI FILI D'ACCIAIO	5
2.4. PROCESSO DI ZINCATURA DEI FILI D'ACCIAIO	7
2.5. NATURA DELL'ACCIAIO RIVESTITO	11
2.6. PROPRIETÀ ED UTILIZZI	12
3. <u>METODI E MATERIALI</u>	16
3.1. MICROSCOPIA OTTICA	16
3.2. MICROSCOPIA ELETTRONICA	17
3.2.1. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE SEM	18
3.3. LAPPATRICE	21
3.4. LUCIDATRICE	22
3.5. METODO DI MISURA DELLO SPESSORE DEL RIVESTIMENTO DI FILI ZINCATI A 8 SETTORI E DETERMINZAIONE DELLA CONCENTRICITÀ	24
3.6. METODO DI OTTENIMENTO DI SEZIONI LONGITUDIANLI DI FILI ZINCATI IN CUI ERANO PRESENTI IMPERFEZIONI	26
4. <u>RISULTATI E DISCUSSIONE</u>	30
4.1. CONCENTRICITÀ	30
4.2. ANALISI DEI DIFETTI DEL RIVESTIMENTO DEI FILI ZINCATI	39
5. <u>CONCLUSIONI</u>	44
6. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	46

1. INTRODUZIONE

Il filo di acciaio zincato vanta un vasto campo di applicazioni. Il suo impiego è rivolto principalmente ai settori agricolo, edile ed industriale. Questo prodotto risulta particolarmente malleabile e ciò permette di utilizzarlo per semplici collegamenti e ancoraggi. In base alla percentuale di carbonio presente nel filo si possono distinguere due gruppi di manufatti: nel primo si trovano i derivati dall'acciaio dolce come reti e fili spinati; mentre nel secondo gruppo vi sono prodotti con acciaio duro come molle, funi e cavi.

Il filo è particolarmente utilizzato anche grazie al suo gradevole aspetto conferitogli dallo strato di zinco superficiale che ne aumenta al contempo la resistenza a corrosione.

Nella zincatura a caldo dei fili, ottenuti mediante trafilatura dell'acciaio, talvolta si manifestano problemi di omogeneità del rivestimento che spesso si tramutano in difettosità superficiali.

L'obiettivo di questo lavoro è di mettere a punto un metodo per determinare e valutare la concentricità del rivestimento metallico. In seguito, sono stati studiati i difetti del processo di zincatura i quali compromettevano lo stato superficiale dei fili rendendoli inadatti all'utilizzo, poiché potenzialmente pericolosi per gli operatori che li avrebbero impiegati. Questi difetti si presentano sotto forma di grumi dovuti ad un addensamento localizzato di rivestimento; essi possiedono una forma aciculare avente dimensione di qualche millimetro.

2. ZINCATURA A CALDO DEI FILI

2.1. Cenni storici del processo di zincatura

Il metodo di rivestimento di elementi metallici ferrosi mediante immersione in zinco fuso per proteggerli dalla corrosione è stato ufficialmente dimostrato per la prima volta dal fisico francese Jacques Malouin nel 1742.

Ci sono voluti quasi cento anni, dagli esperimenti condotti da Malouin, affinché il chimico francese Stanislas Sorel presentasse un brevetto per la protezione galvanica del ferro dalla corrosione tramite applicazione di rivestimento di zinco, mediante immersione di un oggetto di acciaio pretrattato chimicamente in zinco fuso.

Il brevetto è stato depositato nel 1837 e ha chiamato il suo metodo zincatura. Poco dopo, intorno al 1840, le prime fabbriche si stabilirono in Francia, Gran Bretagna e Germania, dove gli oggetti di ferro erano industrialmente rivestiti di zinco (figura 2.1).

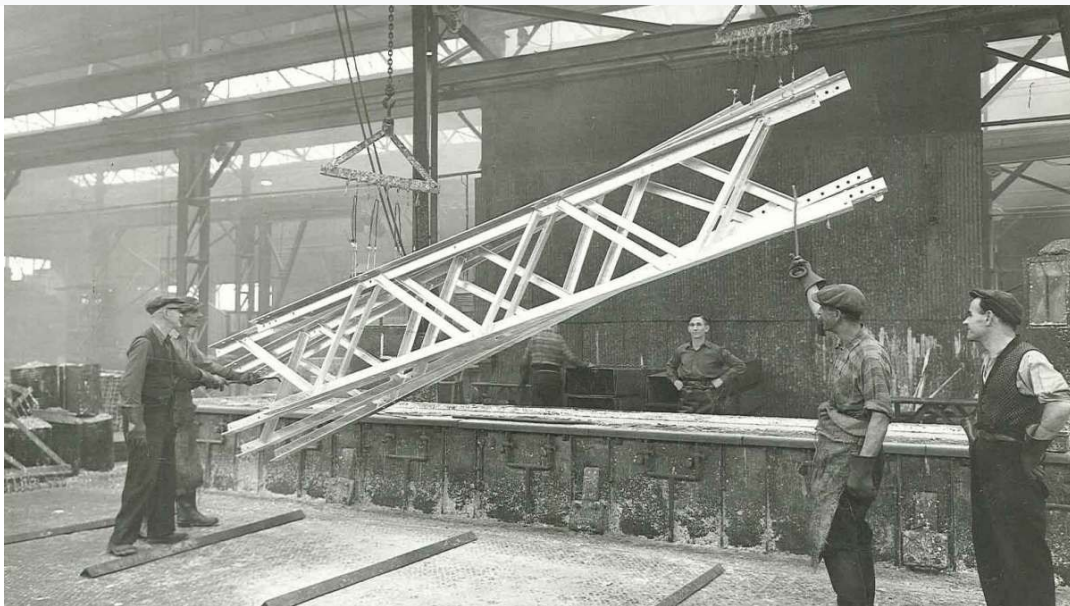


Figura 2.1 *Vecchio impianto di zincatura*

2.2. Protezione anticorrosiva dell'acciaio mediante zinco

Il modo con cui lo zinco protegge l'acciaio dalla corrosione deriva dalle sue caratteristiche fisiche e chimiche favorevoli, che sono molto adatte a questo scopo, come illustrato nel seguente elenco:

- A. in un collegamento elettricamente conduttivo con il ferro, lo zinco si comporta come un anodo sacrificale in condizioni adeguate, nella maggior parte degli ambienti normali, cioè in presenza di un elettrolita acquoso come l'umidità, l'anodo viene prima attaccato dalla corrosione e garantisce che il ferro sia il catodo, gli ioni di zinco sono liberati dall'anodo di zinco e sono attratti dal catodo di ferro (figura 2.2), il ferro quindi passa nello stato di immunità e quindi non si corrode. Tuttavia, ogni rivestimento è influenzato da vari difetti di integrità e pori attraverso i quali l'umidità penetra al substrato (figura 2.3).

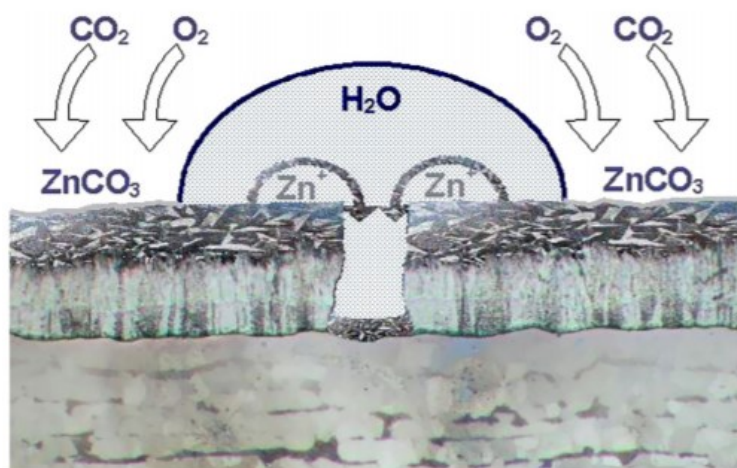


Figura 2.2 Barriera formata dal rivestimento di zinco, protezione catodica in un poro e passivazione di zinco sulla superficie di rivestimento.

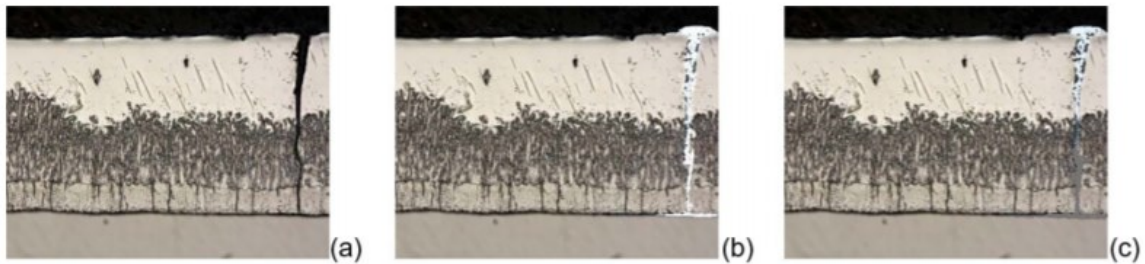
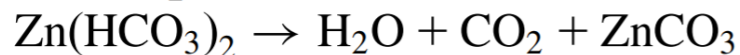
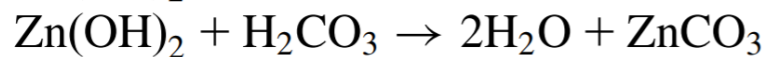
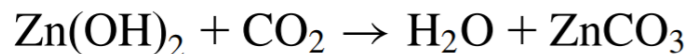
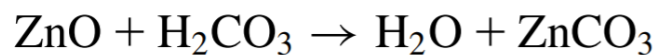


Figura 2.3 Rivestimento affetto da difetti di integrità (fotomontaggio): a) poro, b) elevazione capillare dell'acqua in un poro nel rivestimento, c) pori chiusi da prodotti di corrosione dello zinco.

B. una caratteristica importante del rivestimento di zinco è che quando viene depositato sulla superficie di metalli ferrosi, forma una patina naturale, sufficientemente spessa e molto stabile che separa il rivestimento dall'ambiente corrosivo. La patina, costituita principalmente da carbonato di zinco che è una sostanza grigia insolubile in acqua, presenta un'eccellente adesione e una resistenza meccanica e chimica relativamente buona in un ambiente da neutro a leggermente alcalino (in ambiente acido si dissolve rapidamente). In condizioni favorevoli (in un ambiente asciutto e ventilato) l'umidità atmosferica provoca la graduale trasformazione dell'ossido di zinco in idrossido di zinco, che può reagire con l'anidride carbonica atmosferica e passare al carbonato di zinco relativamente stabile. Se il tasso di formazione di idrossido di zinco è uguale al suo tasso di trasformazione in carbonato di zinco, lo strato di zinco viene coperto da patina. Tuttavia, se nel periodo precedente alla formazione di uno strato di patina sufficiente la parte zincata è bagnata, il volume dell'idrossido di zinco prodotto supererà il tasso di formazione di carbonato di zinco e il rivestimento sarà coperto da prodotti di

corrosione molto voluminosi di zinco. L'attacco corrosivo dello zinco è supportato da un elevato inquinamento atmosferico, in particolare un aumento della concentrazione di anidride solforosa o cloruri nell'atmosfera. Il rivestimento di zinco sarà coperto da prodotti di corrosione, generalmente bianchi, da cui il nome ruggine bianca. La chimica della passivazione dello zinco con la produzione di carbonato di zinco:



2.3. Cenni generali sul processo di zincatura dei fili di acciaio

La maggior parte delle linee di zincatura a filo ha una sequenza chimica simile alla zincatura classica (figura 2.4) cioè sgrassaggio, decapaggio, risciacquo e flussaggio, ma un numero crescente di aziende sta utilizzando le sequenze di pulizia non acquose. In entrambi i casi, dai 20 ai 40 fili passano attraverso l'impianto in parallelo.

Il filo zincato può essere suddiviso in due gruppi, formati da tipologie di filo con proprietà fisiche molto diverse e che quindi sono utilizzati per la fabbricazione di prodotti molto diversi. Il primo gruppo è caratterizzato dall'utilizzo di un filo di acciaio dolce fabbricato con acciaio avente contenuto di carbonio inferiore allo 0,25%, con carico di rottura compreso tra 35 e 70 kg/mm², utilizzato direttamente come filo o

per la fabbricazione di filo spinato, rete e recinzioni. Nel secondo gruppo viene impiegato un filo di acciaio duro con un contenuto di carbonio superiore allo 0,25%, generalmente 0,40-0,70% di carbonio, con un carico di rottura compreso tra 120 e 200 kg / mm² e viene utilizzato per la fabbricazione di molle, funi e cavi.

Il primo gruppo di fili di acciaio richiede forni di ricottura in linea, il secondo gruppo non lo richiede ma spesso passano all'interno di bagni di fusione per portare la lavorazione ad una temperatura adeguata e sgrassare il filo.

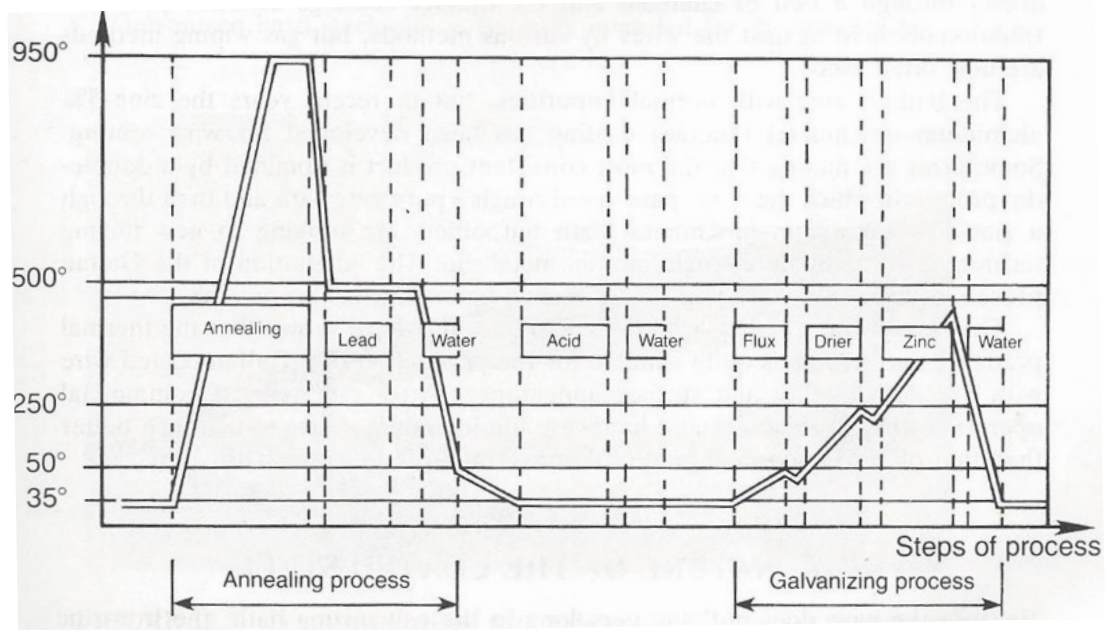


Figura 2.4 *Processo tradizionale*

2.4. Processo di zincatura dei fili d'acciaio

Le considerazioni metallurgiche nella zincatura a filo non differiscono molto da quelle per altre forme di zincatura.

Negli ultimi anni, gli sviluppi principali sono stati nell'ingegnerizzazione delle linee per aumentare sia la velocità di funzionamento che il numero di fili lavorati contemporaneamente.

Le linee si estendono fino a 120 m di cui il bagno di zincatura effettivo dovrebbe essere non più di 8 metri con una capacità di zinco di 50 tonnellate.

Un primo bagno di piombo ha un effetto ammorbidente e un effetto pulente parziale. I trefoli vengono quindi decapati e flussati.

I rivestimenti di zinco su filo vengono generalmente realizzati facendo passare il filo sotto un rullo immerso in un bagno di zinco; le prestazioni di questo rullo sono fondamentali. Il rullo tuffatore immerso nel bagno di zinco fuso è generalmente costituito da un metallo non reattivo nei confronti di tale bagno; può essere costituito da ferro ARMCO o acciaio a basso tenore di carbonio, basso contenuto di silicio o un refrattario speciale: spesso i cuscinetti di estremità ruotano in boccole di grafite. Il ferro ARMCO è il più puro mai prodotto con una presenza di Fe al 99,85%. La struttura omogenea di ferrite pura contenente livelli notevolmente bassi di carbonio, ossigeno e azoto è combinata con una bassa incidenza di inclusioni non metalliche. Rispetto agli acciai dolci, l'elevata purezza comporta una serie di vantaggi quali migliore resistenza alla corrosione, all'ossidazione e all'attacco chimico.

Il tuffatore è un corpo di forma allungata posto trasversalmente nel bagno di zincatura. I rulli cilindrici possono essere pieni o cavi con scanalature (figura 2.5) o lisci.



Figura 2.5 *Rulli tuffatori*

L'azione dello zinco fuso, aumentata dal moto rotatorio dei rulli erode rapidamente sia il rullo che i cuscinetti, provocando vibrazioni che influenzano l'uniformità del rivestimento (figura 2.6).

Ciò limita la velocità di produzione, limitando quindi la produttività dell'impianto. Velocità maggiori devono avere la possibilità di mantenere uno spessore uniforme.



Figura 2.6 *Tuffatore eroso*

Facendo riferimento alla figura 2.7, lo zinco fuso agisce da lubrificante e riduce l'attrito tra i fili e le zone di contatto del corpo del tuffatore (5). La pressione di contatto tra fili e superfici (6) tende a ridurre l'eventuale eccesso di zinco depositato sui fili. La lunghezza delle aree di contatto tra le superfici (6) e i fili (3) viene scelta in modo che le superfici dei fili entrino in contatto con lo zinco fuso nel bagno (2) in corrispondenza di scanalature o tacche (7). Le fasi di lega di zinco che agiscono da lubrificante vengono immediatamente rigenerate. In questo modo i fili scorrono senza vibrazioni sulle superfici curve (6) del corpo (5) che li mantiene immersi nel bagno di zinco fuso. Ciò evita l'usura per attrito perché lo zinco fuso agirà come lubrificante.

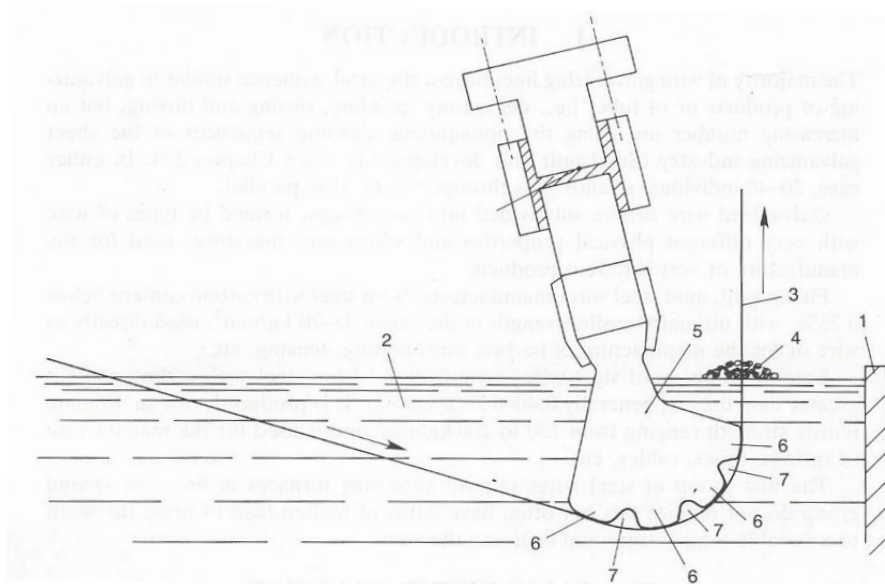


Figura 2.7 *Tuffatore in sezione immerso in vasca*

Le misurazioni effettuate dopo 10 mesi non hanno evidenziato alcun segno di usura del tuffatore in un impianto per rivestimento pesante di 28 fili di acciaio a basso tenore di carbonio con diametri compresi tra 1,0-5,4 mm, zincati in un bagno ceramico contenente 45 tonnellate di zinco.

Per la produzione di rivestimenti spessi, il filo normalmente lascia il bagno di zinco verticalmente, ma per i rivestimenti sottili 40-100 g / m, il filo esce dal bagno quasi orizzontalmente e passa immediatamente ai raschiatori.

Un rivestimento uniforme si ottiene strofinando il filo dopo la zincatura e questo aiuta a controllare lo spessore del rivestimento, che risente anche dell'angolo di ritiro dal bagno di zincatura.

Per i rivestimenti più pesanti, i fili vengono fatti passare attraverso un letto di carbone e per i rivestimenti più sottili vengono spesso utilizzati metodi di pulizia con gas, il filo passa tra due busette che emettono N₂ puro.

Il bagno è di zinco con impurità normali, ma negli ultimi anni è stato sviluppato il rivestimento di Zinco-5%Alluminio-0.03%Cerio e Lantanio che prende il nome di Galfan per il rivestimento dei fili.

Alcune aziende stanno riscontrando che il prodotto migliore si ottiene con un processo a doppia immersione in cui i fili passano prima attraverso un bagno di zinco puro e poi attraverso un bagno di zinco-5% alluminio-0.03% Cerio e Lantanio, ma altri stanno cercando nuove tecniche di flussaggio per fare in modo che il processo di zincatura consista in una singola immersione nel metallo fuso.

Le prove hanno dimostrato che il processo di pretrattamento termico è abbastanza adatto per la produzione di un filo rivestito di Galfan con eccellente qualità e aspetto superficiale.

Dopo un anno di attività commerciale in ambiente atmosferico, la durata degli attrezzi in Galfan sembra essere molto migliore rispetto agli attrezzi ottenuti per immersione in bagni contenenti soltanto zinco fuso.

2.5. Natura dell'acciaio rivestito

Poiché il filo non rimane molto a lungo nel bagno di zincatura, lo strato di rivestimento non è troppo spesso e il filo zincato può essere facilmente piegato in recinzioni a maglie o anche in prodotti come il filo spinato, quando è necessaria una maggiore deformazione.

Il rivestimento del filo Galfan è ormai in attività commerciale da alcuni anni e la microstruttura del rivestimento prodotto è caratterizzata da due strati. Lo strato intermetallico FeZnAl all'interfaccia del rivestimento in acciaio contenente circa il 20% in peso di alluminio, il 9% di ferro e lo zinco di bilanciamento. Nello strato esterno, la struttura bifase è composta da globuli di zinco (1) (fase ricca di zinco) circondati da una fase eutettica costituita da lamelle di alluminio annegate in una matrice ricca di zinco (2) (figura 2.8).

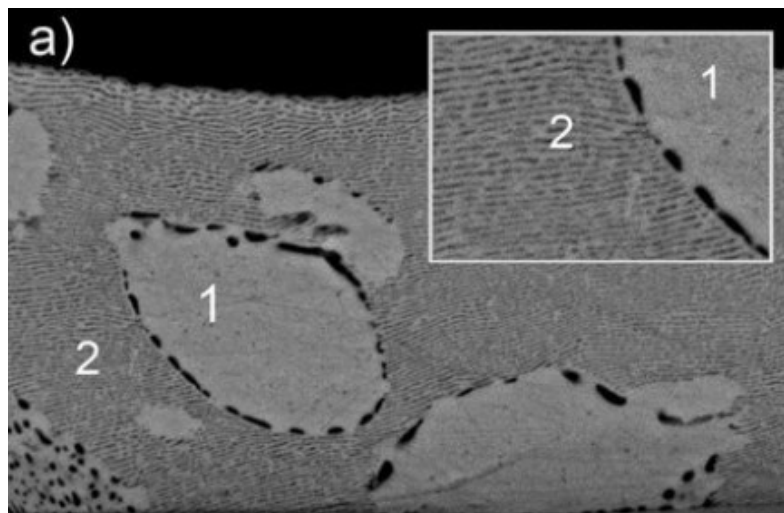


Figura 2.8 *Microstruttura Galfan*

Il dispositivo di pulitura utilizzato ed i parametri di zincatura (velocità della linea, temperatura del bagno, pendenza del filo in uscita dal bagno) consentono di ottenere tutti gli spessori di rivestimento richiesti prima o dopo la trafilatura, per soddisfare le diverse specifiche relative a cavi e molle.

2.6. Proprietà ed utilizzi

La percentuale di gran lunga maggiore di filo di acciaio dolce zincato viene consumata per prodotti agricoli, filo spinato, reti, recinzioni (figure 2.9 e 2.10).



Figura 2.9 *Filo spinato*



Figura 2.10 Rete

Il filo di acciaio duro zincato è fondamentale alla produzione di funi e cavi (figure 2.11 e 2.12). Le funi vengono utilizzate come anima portante nelle strutture o come conduttori di terra nella posa di linee elettriche.



Figura 2.11 Ponte con tiranti in acciaio zincato



Figura 2.12 *Trefolo in acciaio zincato*

Si può fare una chiara distinzione tra due tipi di cavi in base alle necessità d'impiego, si possono definire quindi due categorie: cavi industriali e cavi destinati agli ambienti maggiormente corrosivi. Se appartenente alla prima categoria il filo viene generalmente prodotto mediante trafilatura dopo il processo di zincatura e maggiore importanza è attribuita alle condizioni meccaniche e alla resistenza alla fatica, piuttosto che alla protezione mediante il rivestimento di zinco. L'altra categoria di cavi zincati include quelli per i quali la necessità di protezione mediante rivestimento di zinco è più importante della resistenza alla fatica. I mercati più importanti per questo tipo di cavi sono la pesca e le piattaforme petrolifere off-shore.

La trafilatura dopo la zincatura è ampiamente praticata, con un massimo di circa 15 passaggi e le riduzioni totali possono arrivare fino al 90%, sia con lo zinco che con la lega zinco-5% alluminio (Galfan).

I rivestimenti in zinco-5% alluminio sono stati sviluppati in particolare per i fili di recinzione agricoli, poiché la possibilità di doppia durata è particolarmente preziosa per tali usi.

I dettagli delle prestazioni di corrosione dei fili mostrano che i primi anni di esposizione atmosferica confermano qualitativamente i vari risultati dei test accelerati. L'esposizione in nebbia salina è un test che viene effettuato per verificare la resistenza dei materiali alla corrosione e all'invecchiamento. La comodità di riprodurre il test in laboratorio è quella di poter verificare, in tempi ridotti, processi che invece ne chiederebbero di molto lunghi. Ciò non significa che il test sia breve: la certificazione di alcuni materiali può richiedere anche migliaia di ore di prova. La prova si effettua inserendo il materiale da testare nell'apposita camera, dove viene vaporizzata una soluzione salina (5% NaCl) ad una temperatura di 35°C. In questo modo il materiale in questione subisce le stesse (eventuali) alterazioni che subirebbe se esposto all'aria per lunghissimo tempo, permettendo di verificarne in breve le reazioni.

3. MATERIALI E METODI

3.1. Microscopia ottica

La microscopia ottica è la tecnica che utilizza una serie di lenti per ottenere un'immagine ingrandita di un oggetto e per farlo ha bisogno di una radiazione per illuminare l'oggetto e un sistema di imaging (produzione di immagini) per ricavare l'immagine.

La microscopia ottica è un termine che copre ampiamente una vasta gamma di metodi di microscopia tra cui luce trasmessa, metodi di contrasto (come contrasto di fase, campo oscuro, polarizzazione e microscopia a contrasto di interferenza differenziale), fluorescenza e metodi di microscopia laser.

Un microscopio ottico utilizza la luce visibile e una serie di lenti per ingrandire gli oggetti. Quando la luce attraversa oggetti con indice di rifrazione diverso, la luce viene assorbita, riflessa o diffratta. Le differenze di intensità della luce rilevate dall'osservatore o dal dispositivo di imaging (ad esempio videocamera) forniscono infine contrasto al campione e ai suoi dintorni in modo che possa essere identificato e visto chiaramente su uno sfondo luminoso.

Questo metodo di microscopia ottica, noto come luce trasmessa/riflessa o microscopia a campo chiaro, è una tecnica utilizzata di routine per l'imaging di campioni tipicamente pigmentati e/o colorati che fornisce un contrasto sufficiente per consentire loro di essere chiaramente inseriti su un'immagine.

Il microscopio ottico usa la luce visibile e la sua performance è limitata dalla lunghezza d'onda della luce: tra 400 nm a 650 nm.

Indipendentemente dalle caratteristiche tecniche specifiche, il microscopio ottico è costituito da un apparato meccanico, formato principalmente dalla struttura di sostegno dello strumento, da un apparato

ottico, formato da lenti e obiettivi e infine da un apparato di illuminazione (figura 3.1).

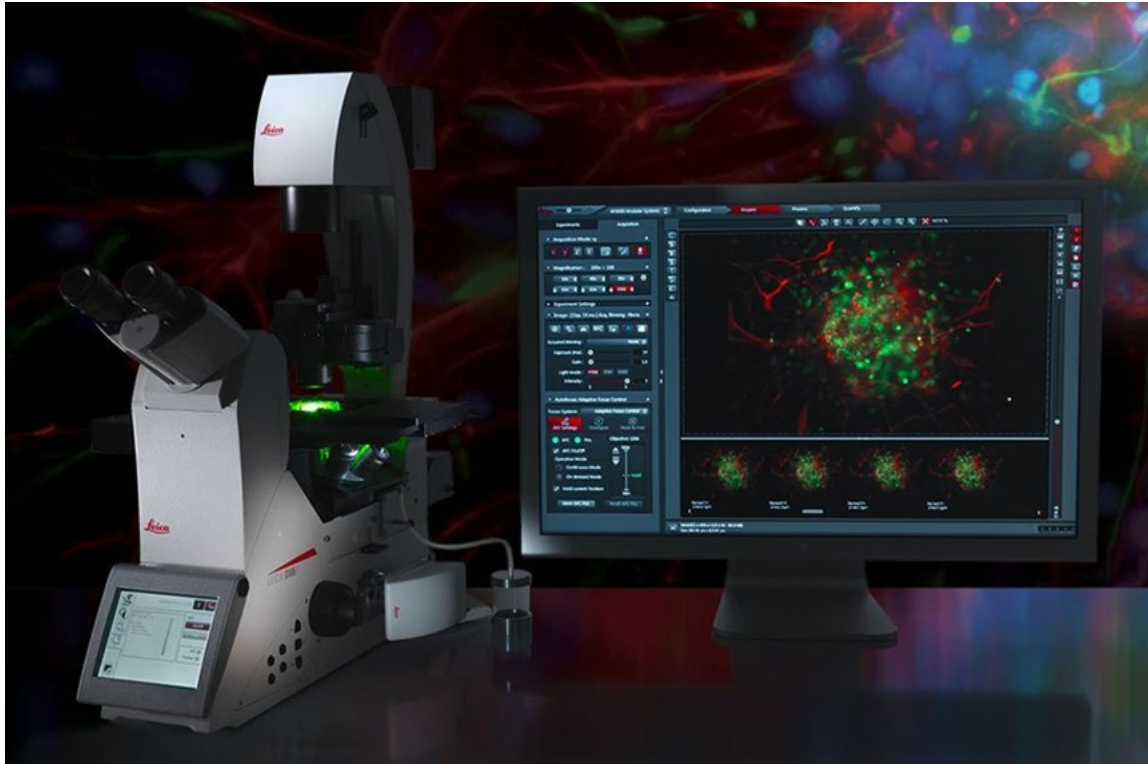


Figura 3.1 Microscopio LeicaTM rovesciato per campioni metallici DM-i8[®].

3.2. Microscopia elettronica

La microscopia elettronica copre ampiamente una vasta gamma di metodi di microscopia tra cui la microscopia elettronica a trasmissione (TEM), la microscopia elettronica a scansione (SEM), la microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM), la microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM), la microscopia elettronica a trasmissione a emissione di campo (FE-TEM) e micro-sonda EM.

Un microscopio elettronico utilizza un fascio di elettroni, al posto della luce, che viene messo a fuoco utilizzando lenti

elettromagnetiche. Il campione deve essere appositamente preparato e tenuto all'interno di una camera a vuoto da cui è stata asportata l'aria.

Gli elettroni vengono raccolti tramite un fotomoltiplicatore e si forma un'immagine su un monitor o su uno schermo a fluorescenza. Un'ampia varietà di campioni biologici e di materiali può essere visualizzata e analizzata al microscopio elettronico.

3.2.1. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Un microscopio elettronico a scansione (SEM) mostrato in figura 3.2.1 utilizza un fascio focalizzato di elettroni per creare un'immagine ingrandita di un campione.

Il fascio di elettroni viene scansionato secondo uno schema regolare sulla superficie del campione e gli elettroni che escono dal campione vengono utilizzati per creare l'immagine. Gli elettroni sono particelle cariche negativamente all'interno dell'atomo.

In un microscopio ottico i fotoni di luce sono focalizzati da lenti di vetro.

In un microscopio elettronico gli elettromagneti vengono utilizzati per focalizzare gli elettroni.

L'interazione del fascio di elettroni con la superficie del campione influenza le immagini che si ottengono.



Figura 3.2.1 Microscopio ZeissTM Supra-40[®].

I microscopi elettronici sono per molti versi analoghi ai microscopi ottici.

In entrambi i casi c'è una fonte di illuminazione (lampadina vs sorgente di elettroni), una lente a condensatore (vetro vs elettromagnete), un campione e un detector (l'occhio contro un detector di elettroni) (figure 3.3 e 3.4).

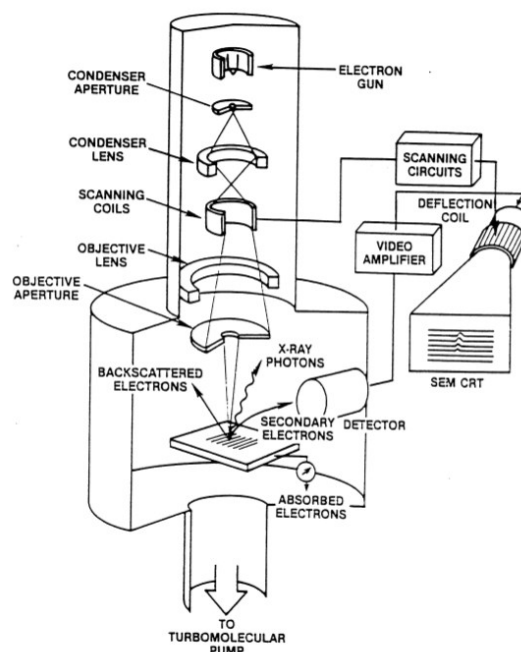


Figura 3.3 Schema di un SEM

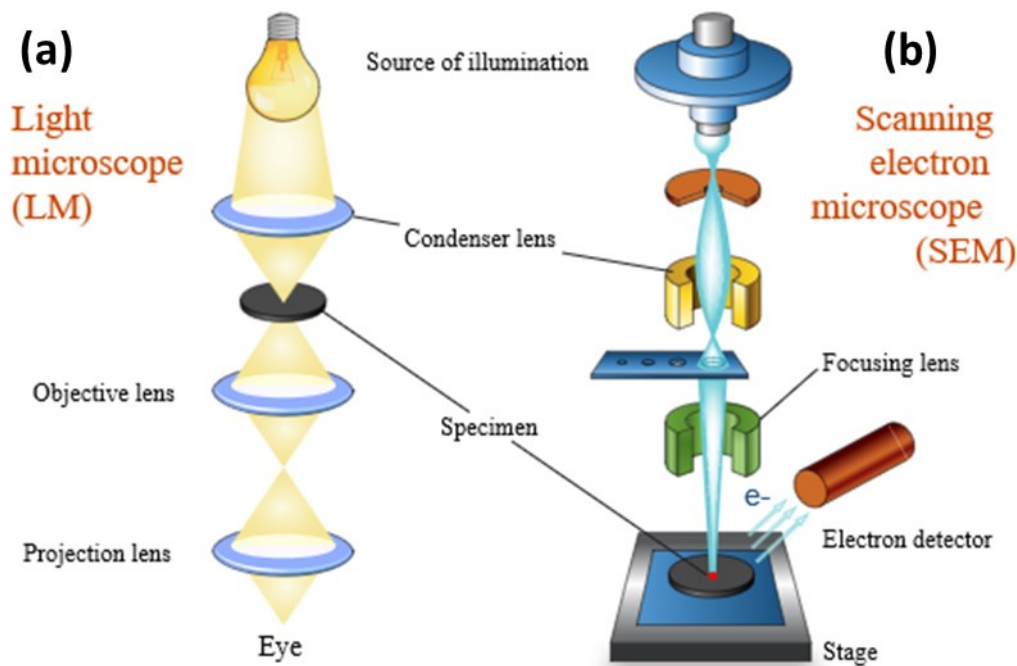


Figura 3.4 Rappresentazione schematica di un microscopio ottico (a) confrontato a un microscopio elettronico a scansione (b).

Il SEM utilizza un fascio di elettroni ad alta energia (fino a 30 eV) generati da una sorgente elettronica, elaborati da lenti magnetiche, focalizzati sulla superficie del campione e scansionati sistematicamente (“rasterizzati”) attraverso la superficie di un campione.

Il fascio di elettroni (elettroni primari) che interagisce con la superficie del campione produce una serie di segnali che sono rilevati dal detector: gli elettroni secondari (SE) e gli elettroni retrodiffusi (BSE), nonché la produzione di radiazioni di tipo X, infrarosse e ultraviolette.

Gli elettroni secondari sono legati ai livelli atomici più esterni, che ricevono dal fascio incidente un’energia aggiuntiva sufficiente ad allontanarli. Essi hanno un’energia compresa tra 0 e 50 eV e permettono di ottenere dal SEM l’informazione morfologica della superficie osservata.

Gli elettroni retrodiffusi sono caratterizzati da un'energia maggiore rispetto agli elettroni secondari, che va da 50 eV fino a quella di incidenza del fascio primario. Essi permettono di ottenere segnali principalmente compositivi e morfologici e provengono normalmente da profondità maggiori del campione e consentono di portare ulteriori informazioni sull'immagine finale in termini di contrasto di composizione basato sulle differenze di numero atomico.

3.3. Lappatrice

La lappatrice è un dispositivo costituito da uno o più piatti rotanti sopra i quali vengono montate le carte abrasive (figura 3.5). Essa è dotata di rubinetti atti a riversare acqua sugli organi in rotazione durante l'assottigliamento meccanico per evitare surriscaldamenti e conseguente compromissione di provini.

La superficie del campione che si vuole osservare al Microscopio Ottico (MO) subisce una preparazione mediante carte abrasive al SiC di diverse granulometrie medie.

Le carte sono classificate secondo una normativa internazionale assegnandone un numero che indica la densità media dei carburi di silicio per inch² (mesh).

Pertanto, tanto minore sarà il numero riportato nella carta abrasiva e tanto minore sarà la densità di SiC con conseguente maggiore grossezza media dei singoli carburi presenti. Questo fa sì che le carte a bassa mesh producano solchi profondi e spessi, mentre carte ad alta mesh graffino la superficie del campione con solchi fino a 6 µm di diametro e profondità. Le carte più diffuse sono le seguenti: 180, 320, 600, 1200, 2400, 4000.



Figura 3.5 *Lappatrice a due piatti*

3.4. Lucidatrice

L'assottigliamento meccanico precede immediatamente quello di lucidatura meccanica mediante pasta diamantata a diversa granulometria.

Il processo è del tutto analogo al precedente, la sola differenza consiste nell'utilizzo di un amalgama contenente particelle di diamante sintetico calibrate di modo da produrre solchi nell'ordine di $3-1-0,25 \mu\text{m}$.

Il risultato finale è quello di ottenere una superficie perfettamente lucida a specchio.

Questa fase è di fondamentale importanza per le osservazioni al MO, in quanto consente di ottenere superfici metalliche pronte ad essere attaccate chimicamente e quindi esenti da imperfezioni dovute alla preparazione metallografica.

Infatti, solchi di 250 nm non sono risolvibile neanche a 2000x che costituisce il limite teorico di ingrandimento per un convenzionale microscopio ottico (figura 3.6).



Figura 3.6 *Lucidatrice Pedemax-2*

3.5. Metodo di misura dello spessore del rivestimento di fili zincati a 8 settori e determinazione della concentricità

Per verificare la qualità del rivestimento di un filo zincato si va a calcolare un parametro che prende il nome di concentricità. Esso fornisce un'indicazione sull'uniformità dello spessore del rivestimento nel filo zincato analizzato.

$$\text{Concentricità}\% = \frac{\text{spessore medio minimo}}{\text{spessore medio massimo}} \cdot 100$$

Come prima operazione è stato scelto un filo da analizzare tra i vari campioni (figura 3.7); una volta selezionato il filo si è individuato uno specifico tratto da analizzare quindi è stato tagliato uno spezzone di lunghezza pari ad un paio di cm.



Figura 3.7 *Campioni di filo da analizzare*

Dovendo andare a studiare la sezione trasversale del filo per misurare i vari spessori del rivestimento a base di zinco, questo spezzone è stato posto in posizione verticale con l'ausilio di un opportuno supporto

dentro ad un contenitore di forma cilindrica, il quale in seguito è stato riempito di resina polimerica termoindurente a solidificazione rapida (1h circa).

Una volta avvenuta la solidificazione il provino è stato estratto dal contenitore, avendo realizzato in questo modo l'inglobatura del campione da analizzare.

Si è passati quindi alla fase di assottigliamento meccanico mediante lappatrice, per poi terminare il processo di preparazione del provino con la lucidatrice che ha conferito una superficie a specchio alla sezione trasversale del filo. La superficie siffatta era pronta per essere osservata al microscopio ottico.

Un precedente metodo di studio della concentricità prevedeva il rilievo di due sole misure per tutta la circonferenza del filo: una per lo spessore massimo di rivestimento ed una per lo spessore minimo.

Volendo eseguire delle misure con un metodo più elaborato, per ottenere valori di spessore più affidabili è stato messo a punto un nuovo metodo, il quale comportava la suddivisione della sezione trasversale del filo in 8 settori circolari con angolo pari a 45° ciascuno.

In questo modo per ogni settore sono state effettuate 4 misure per un totale di 32 valori di spessore della sezione di filo analizzata. Le misurazioni effettuate per ogni settore sono state 4: una di spessore minimo e una di spessore massimo del rivestimento; trattandosi di un rivestimento di lega Zn-Al si osserva talvolta la presenza di una lega intermetallica, tra il substrato di acciaio e il rivestimento, della quale si è ancora una volta valutato lo spessore minimo e lo spessore massimo, dove esso era presente. Lo spessore di lega intermetallica è stato utilizzato per valutare la percentuale di spessore di questa lega in relazione alla media dello spessore totale.

$$\%Lega\ Intermetallica = \frac{\text{media spessori } L.I.}{\text{media spessori Rivestimento tot}} \cdot 100$$

Questi dati sono stati ottenuti tramite osservazioni al microscopio ottico, utilizzando un apposito software di visualizzazione di immagine e relativo strumento di misura. Tramite questo software è stato possibile osservare il rivestimento dei fili zincati e ottenere delle foto per ogni settore in esame per poi andare a effettuare le misure dei vari spessori.

Effettuate le dovute misure per ciascun settore, successivamente, i dati ricavati sono stati inseriti in una tabella per poi andare a calcolare la concentricità di ogni settore circolare.

3.6. Metodo di ottenimento di sezioni longitudinali di fili zincati in cui erano presenti delle imperfezioni

Durante la produzione dei fili zincati alcuni risultavano difettosi e in particolare determinati campioni presentavano delle protuberanze nel rivestimento, andando a provocare un ispessimento localizzato dello stesso costituito da una lega Zn-Al (Galfan), come mostrato in figura 3.8.

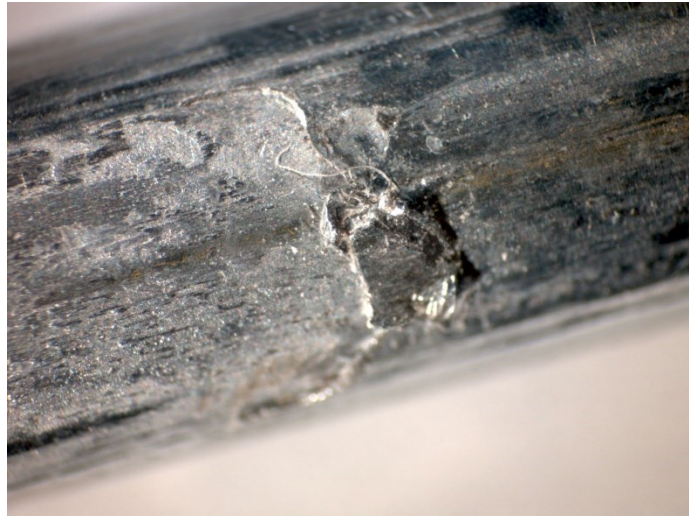


Figure 3.8 Foto acquisite tramite un macroscopio, raffiguranti un grumo

Avendo ipotizzato che la causa della formazione dei grumi fosse stata l'accumulo di materiale attorno a particelle di materiale differente rispetto a quello del rivestimento, si è andati ad osservare la sezione trasversale del filo alla ricerca delle inclusioni nel rivestimento.

Sono stati selezionati campioni di filo che presentavano dei grumi, una volta individuato il tratto in cui era presente il difetto è stato tagliato lo spezzone di filo da inserire orizzontalmente nell'apposito stampo dove veniva versata la resina per inglobare il campione da analizzare.

Si è posta attenzione a posizionare l'irregolarità del filo in posizione laterale rispetto al lato di appoggio del filo nello stampo in modo da avere la possibilità di ispezionare tutta la sezione longitudinale del filo, insieme al grumo.

Quando si è passati alla fase dell'assottigliamento mediante lappatrice, in un primo momento è stato asportato materiale fino ad arrivare a scoprire il tratto di filo preso in esame; considerando che il difetto del filo si trovava come sopra descritto, è stato asportato materiale per uno spessore pari alla metà del diametro del filo.

Si è andati poi alla lucidatrice per ultimare il provino, tale da essere così pronto per essere osservato al microscopio ottico.

Dato che durante l'osservazione al microscopio ottico non si riusciva ad individuare nessuna particella di inclusione, in corrispondenza della zona dove si trovava il grumo, è stato eseguito un attacco chimico del campione, consistente nell'immersione per qualche secondo dello stesso in una soluzione denominata Nital 10. Eseguita questa operazione il provino veniva asciugato con aria compressa.

In seguito a questa procedura, si sono potuti apprezzare diversi tratti di rivestimento con al loro interno inclusioni.

Per verificare la natura di questo materiale che provocava ispessimenti si è poi analizzato il provino al SEM.

Per permettere ciò è stata applicato sul provino una piccola striscia di alluminio che permetteva il contatto elettrico con lo stab, base dove appoggiava il campione, in tal modo si creava il percorso conduttivo necessario per le osservazioni al SEM. Inoltre, per ottenere informazioni di alta qualità è stata eseguita una procedura che consisteva nel metallizzare il campione con un sottile strato (~10 nm) di un materiale conduttivo come l'oro, per la sua elevata conduttività e la dimensione

relativamente piccola dei grani, che ha consentito di ottenere immagini ad alta risoluzione.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Concentricità

Sono stati analizzati due campioni di filo designati dalle lettere G ed H. Ciascuno è stato suddiviso in settori circolari con ampiezza pari a 45° come mostrato in figura 4.1.

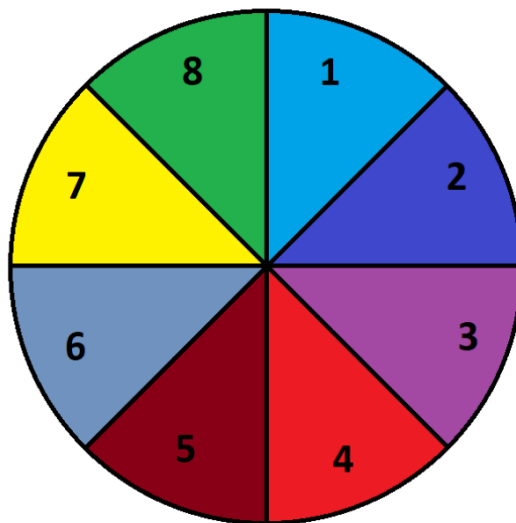


Figura 4.1.1 *Suddivisione geometrica della sezione trasversale del filo zincato.*

Di seguito, per ogni campione, vengono riportate le foto acquisite al microscopio ottico e le misure di spessore effettuate con il software descritto al Capitolo 3. Ciascuna foto raffigura un settore partendo dal numero 1 proseguendo in senso orario fino ad arrivare all'ultimo settore numero 8 (figure 4.1.2-4.1.18). Ogni immagine è stata scattata con un ingrandimento pari a 50x e le misure mostrate nelle immagini sono espresse in μm .

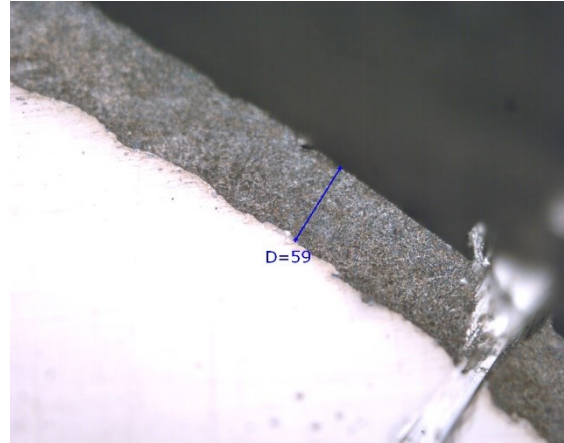
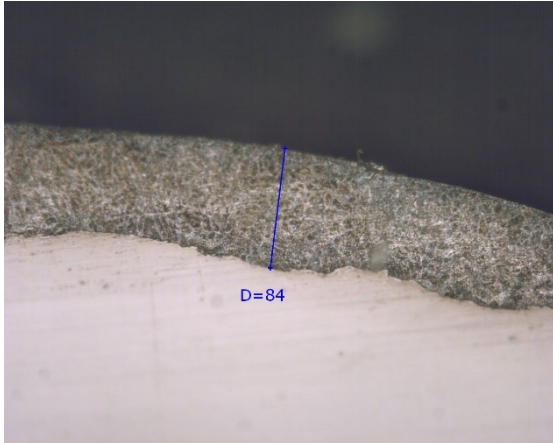


Figura 4.1.2 *Campione G, settore 1, spessore massimo e minimo del rivestimento totale*

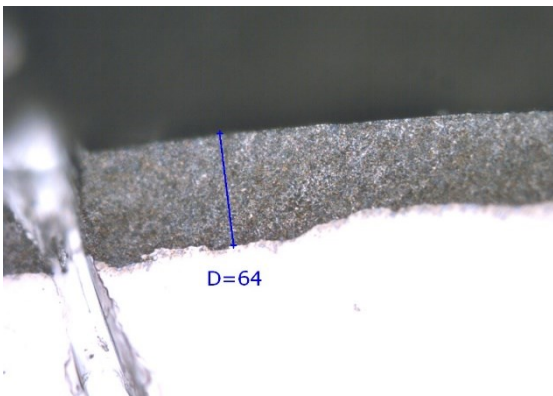


Figura 4.1.3 *Campione G, settore 2, spessore massimo e minimo del rivestimento totale*

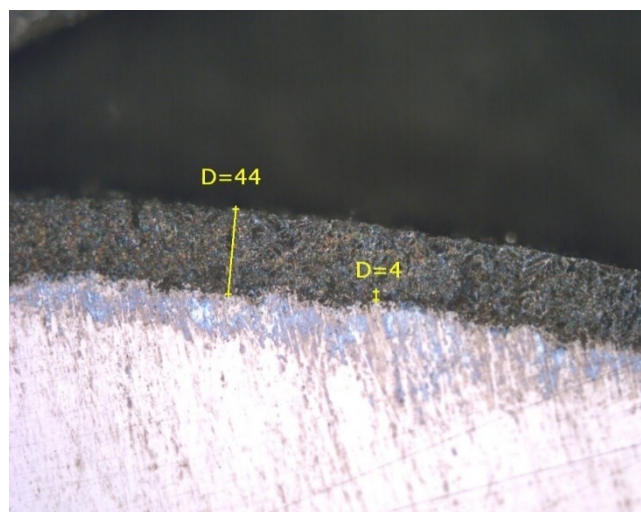


Figura 4.1.4 *Campione G, settore 3, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore della lega intermetallica*

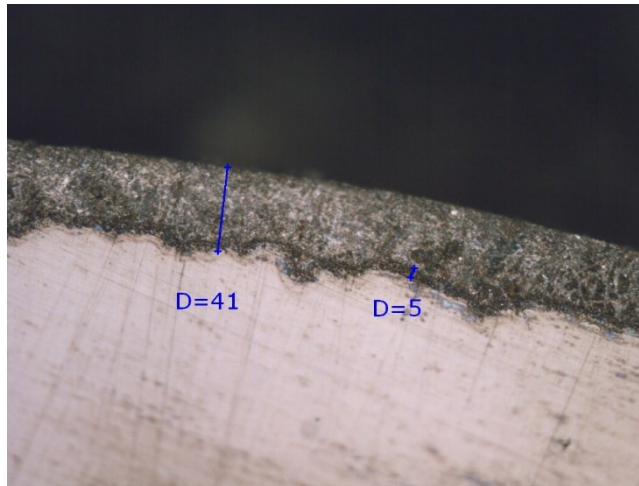


Figura 4.1.5 *Campione G, settore 4, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica*

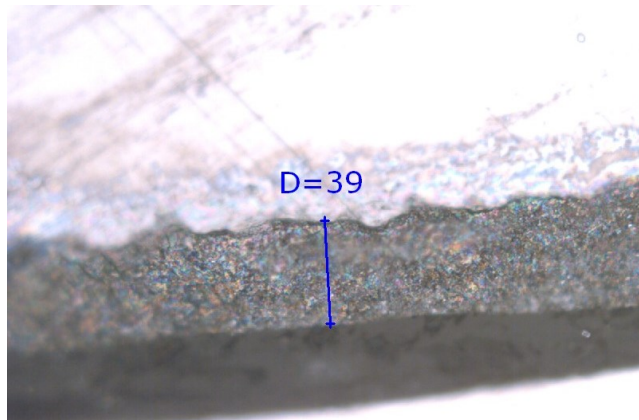


Figura 4.1.6 *Campione G, settore 5, spessore uniforme del rivestimento totale*

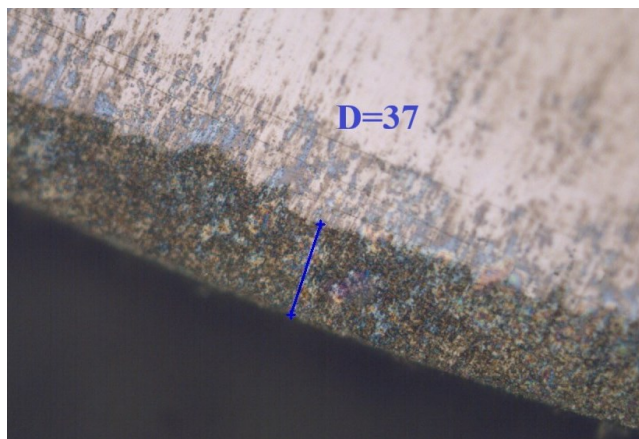


Figura 4.1.7 *Campione G, settore 6, spessore uniforme del rivestimento totale*

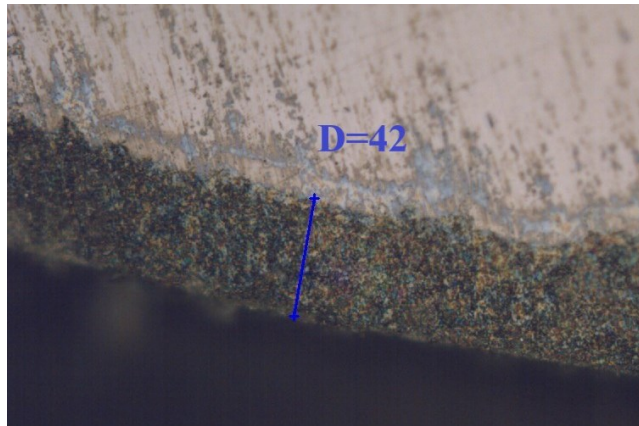


Figura 4.1.8 *Campione G, settore 7, spessore uniforme del rivestimento totale*

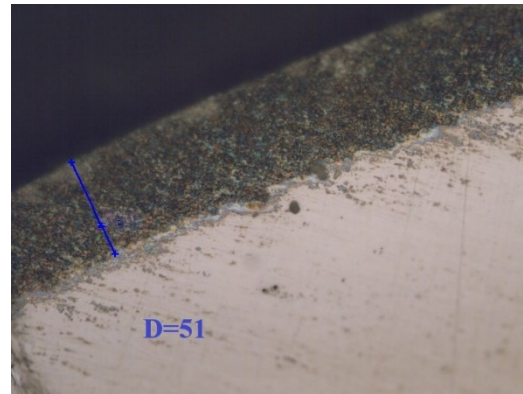
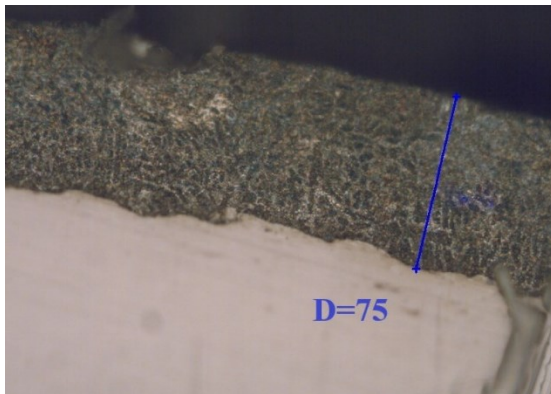


Figura 4.1.9 *Campione G, settore 8, spessore massimo e minimo del rivestimento totale*

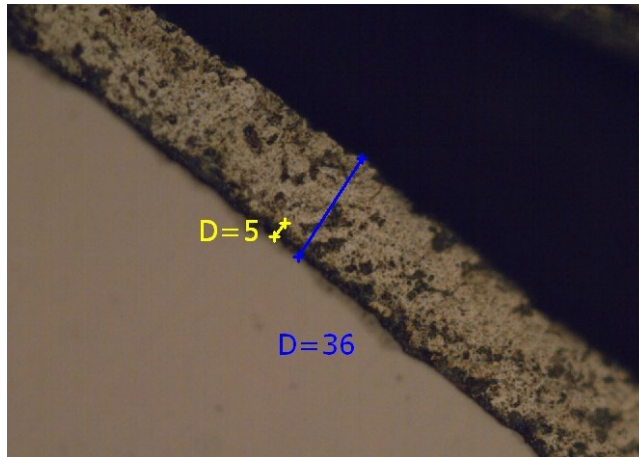


Figura 4.1.10 *Campione H, settore 1, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica*

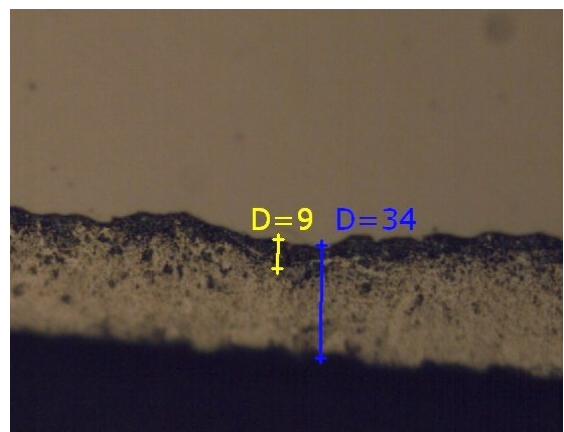
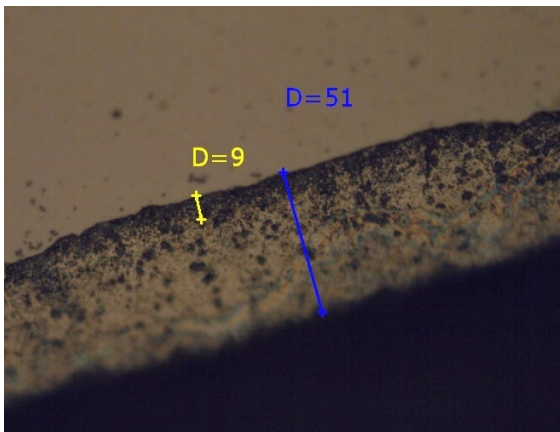


Figura 4.1.11 *Campione H, settore 2, spessore massimo e minimo del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica*

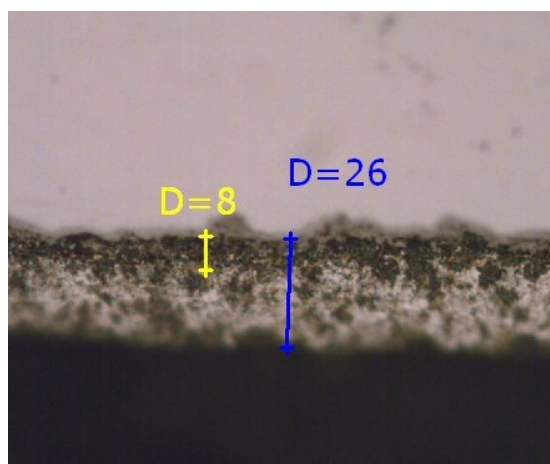


Figura 4.1.12 *Campione H, settore 3, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica*

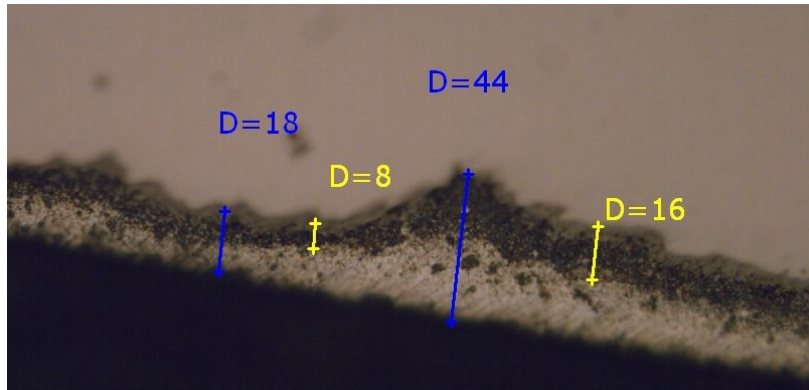


Figura 4.1.13 *Campione H, settore 4, spessore massimo e minimo del rivestimento totale, spessore massimo e minimo della lega intermetallica*

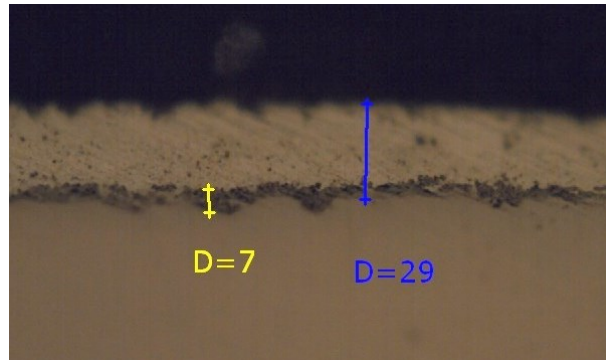


Figura 4.1.14 *Campione H, settore 5, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica*

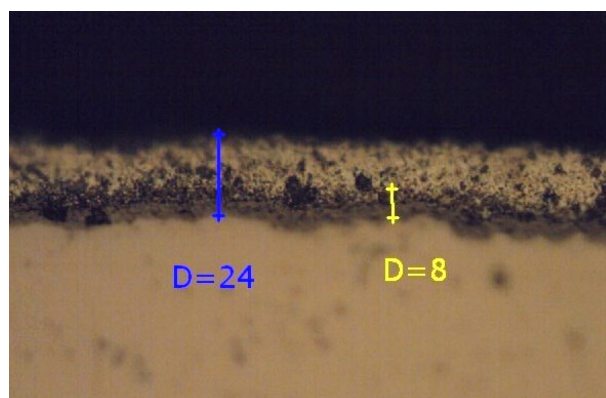


Figura 4.1.15 *Campione H, settore 6, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica*

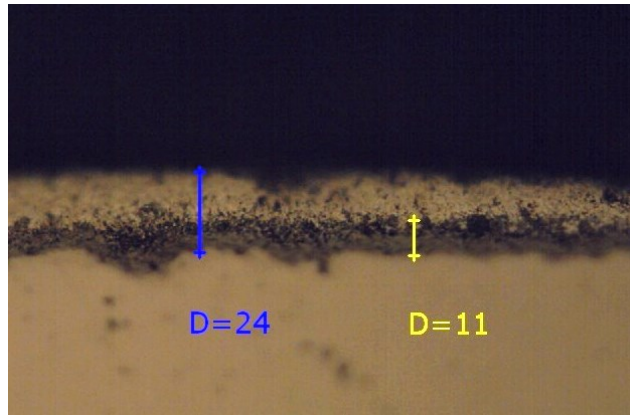


Figura 4.1.16 Campione H, settore 7, spessore uniforme del rivestimento totale e spessore uniforme della lega intermetallica

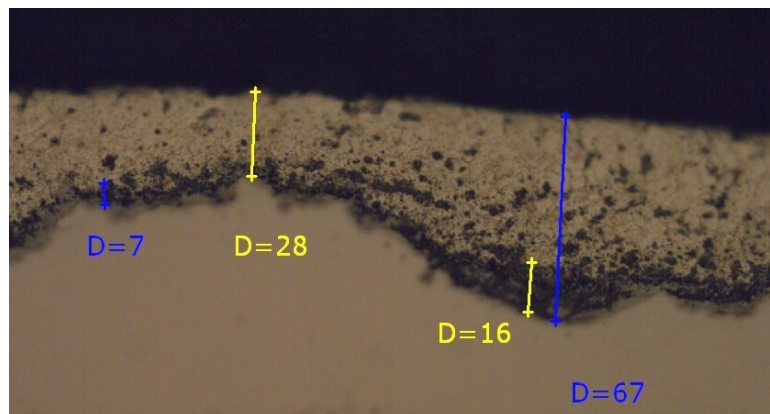


Figura 4.1.17 Campione H, settore 8, spessore massimo e minimo del rivestimento totale, spessore massimo e minimo della lega intermetallica

Per ogni settore di ciascun campione, dopo aver effettuato le dovute misurazioni, si è andati a calcolare la media tra lo spessore massimo e lo spessore minimo del rivestimento totale; le medie ottenute sono state analizzate in modo da selezionare un massimo e un minimo. Questi due valori sono stati impiegati nel calcolo della concentricità (tabelle 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4).

Tabella 4.1.1 Spessori rilevati campione G

Campione	Spessori	Settori							
		1	2	3	4	5	6	7	8
G	Lega intermetallica (µm) MAX			4	5				
	Lega intermetallica (µm) min			4	5				
	Rivestimento totale (µm) MAX	84	64	44	41	39	37	42	75
	Rivestimento totale (µm) min	59	39	44	41	39	37	42	51
	Media rivestimento totale (µm)	71,5	51,5	44	41	39	37	42	63
	Media lega intermetallica (µm)			4	5				

Tabella 4.1.2 Calcolo concentricità (%) campione G

Campione	Spessori	MAX	min	Concentricità (%)	Intervallo	Deviazione standard
G	Lega intermetallica (µm) MAX	5	4	51,75	1	
	Lega intermetallica (µm) min	5	4		1	
	Rivestimento totale (µm) MAX	84	37		47	
	Rivestimento totale (µm) min	59	37		22	
	Media rivestimento totale (µm)	71,5	37			14
	Media lega intermetallica (µm)	5	4			1

Tabella 4.1.3 Spessori rilevati campione H

Campione	Spessori	Settori							
		1	2	3	4	5	6	7	8
H	Lega intermetallica (µm) MAX	5	9	8	16	7	8	11	12
	Lega intermetallica (µm) min	5	9	8	8	7	8	11	12
	Rivestimento totale (µm) MAX	36	51	26	44	29	24	24	67
	Rivestimento totale (µm) min	36	34	26	18	29	24	24	28
	Media rivestimento totale (µm)	36	43	26	31	29	24	24	47,5
	Media lega intermetallica (µm)	5	9	8	12	7	8	11	12

Tabella 4.1.4 Calcolo concentricità (%) campione H

Campione	Spessori	MAX	min	Concentricità (%)	Intervallo	Deviazione standard
H	Lega intermetallica (µm) MAX	16	5	50,53	11	
	Lega intermetallica (µm) min	12	5		7	
	Rivestimento totale (µm) MAX	67	24		43	
	Rivestimento totale (µm) min	36	18		18	
	Media rivestimento totale (µm)	47,5	24		23,5	10
	Media lega intermetallica (µm)	12	5		7	3

Come mostrato nelle precedenti tabelle, la concentricità dei due campioni in esame superava il valore minimo accettabile per avere la giusta protezione a corrosione, il quale è pari a 50%.

Per quanto riguarda il calcolo della percentuale di lega intermetallica è stato adottato un approccio simile al precedente, tranne che per il fatto di andare a calcolare la percentuale di lega sul rivestimento totale per ogni settore, dove essa era presente. È stato quindi calcolato il rapporto tra la media dello spessore di lega intermetallica e la media dello spessore totale in quel settore (tabelle 4.1.5 e 4.1.6).

Tabella 4.1.5 *Calcolo Lega intermetallica (%) campione G*

Campione	Spessori	Settori							
		1	2	3	4	5	6	7	8
G	Media rivestimento totale (µm)	71,5	51,5	44	41	39	37	42	63
	Media lega intermetallica (µm)			4	5				
		% Lega intermetallica su Rivestimento totale							
				9,1	12,2				

Tabella 4.1.6 *Calcolo Lega intermetallica (%) campione H*

Campione	Spessori	Settori							
		1	2	3	4	5	6	7	8
H	Media rivestimento totale (µm)	36	43	26	31	29	24	24	47,5
	Media lega intermetallica (µm)	5	9	8	12	7	8	11	12
		% Lega intermetallica su Rivestimento totale							
		13,9	20,9	30,8	38,7	24,1	33,3	45,8	25,3

4.2. Analisi dei difetti del rivestimento dei fili zincati

Avendo supposto che i rigonfiamenti presenti sui fili fossero dovuti ad un addensamento di Galfan attorno a delle particelle di materiale ferroso, sono state formulate due ipotesi circa la provenienza di queste inclusioni intrappolate nel rivestimento.

- A. Nella prima ipotesi si è sostenuto che i grumi nel rivestimento erano formati da cristalli di scorie che si attaccano alla superficie; questi cristalli si formano nei nuclei di cristallizzazione estranei mediante trasformazione in condizioni di equilibrio, essi derivano dal fatto che il ferro presente nel bagno sovrassatura la lega di zinco e quindi precipita in fase di raffreddamento del rivestimento. Una condizione preliminare per tale trasformazione è una concentrazione sufficientemente elevata di ferro disciolto nel bagno di zinco. Se la temperatura del fuso di zinco che circonda l'articolo zincato diminuisce, principalmente a causa della trasmissione di calore al materiale zincato, alcune particelle estranee (soluzione di decapaggio trattenuta, superficie in acciaio contaminato) possono servire come nuclei di cristallizzazione in cui i cristalli di scorie possono crescere. Inoltre, se alcuni elementi strutturali di un articolo zincato sono in posizione orizzontale durante la rimozione dal bagno, cristalli liberi di scorie possono essere catturati sulla superficie e quindi rimanere inglobati nel rivestimento a base di zinco.
- B. La seconda ipotesi formulata sosteneva invece che le particelle provenissero direttamente dal filo in acciaio e che durante il passaggio del filo in vasca, il suo sfregamento sul tuffatore comportava delle relative deformazioni plastiche

che tendevano a sollevare scaglette di ferro che poi si staccavano durante le fasi di zincatura, rimanendo intrappolate all'interno del rivestimento.

Andando ad ispezionare la sezione trasversale del provino tramite microscopio ottico, si è potuto apprezzare che in prossimità di un rigonfiamento si potevano notare delle inclusioni di colore bianco (figura 4.2.1), simile a quello dell'anima del filo. Osservando meglio la sezione del filo è stato visto che la superficie di confine tra il filo e il rivestimento in alcuni punti era particolarmente dentellata (figura 4.2.2), come se alcune scaglette non fossero riuscite a distaccarsi completamente dal filo prima della fine del processo di zincatura. Inoltre la dimensione delle inclusioni nel rivestimento e delle scaglie parzialmente distaccate poteva essere confrontabile. Questo poteva essere un buon indizio per dare più credito alla seconda ipotesi rispetto alla prima.

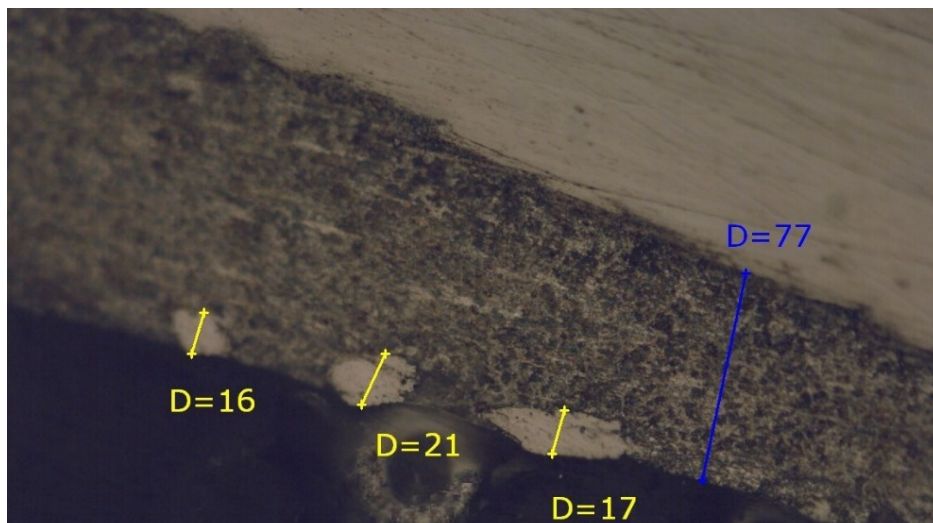


Figura 4.2.1 Immagine ad ingrandimento 50x rilevata mediante microscopio ottico raffigurante le particelle ferrose inglobate nello strato di rivestimento.

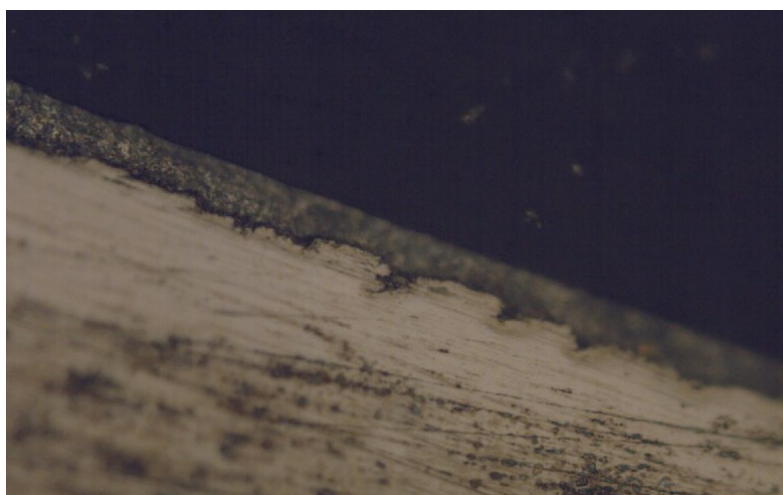


Figura 4.2.2 Immagine raffigurante la superficie dentellata

Il provino è stato osservato al SEM ed è stata eseguita l'analisi EDX. Questa analisi è servita per determinare la natura chimica dell'inclusione che è stata supposta costituita da Fe, ma soprattutto per determinare la percentuale di quest'ultimo, perché, nel caso in cui la percentuale fosse stata alta, quindi riconducibile alla composizione dell'acciaio di cui è costituito il filo, si poteva concludere confermando la seconda ipotesi. Mentre se la percentuale di Fe fosse stata bassa queste inclusioni potevano essere dovute ai composti intermetallici Zn-Fe che si formano durante il processo di zincatura. Dai risultati ottenuti dall'analisi EDX si può vedere come la percentuale di ferro si aggiri attorno al 70% in diversi punti del rivestimento, dove è presente il rigonfiamento (figure 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5). La percentuale di ferro non poteva essere prossima al 100% perché occorre tener conto che la superficie metallografica viene preparata mediante lucidatura che pur sempre consiste in un'abrasione, pertanto non si possono escludere inquinamenti dovuto allo zinco

proveniente dal rivestimento. Queste analisi aiutano a confermare definitivamente la seconda ipotesi formulata.

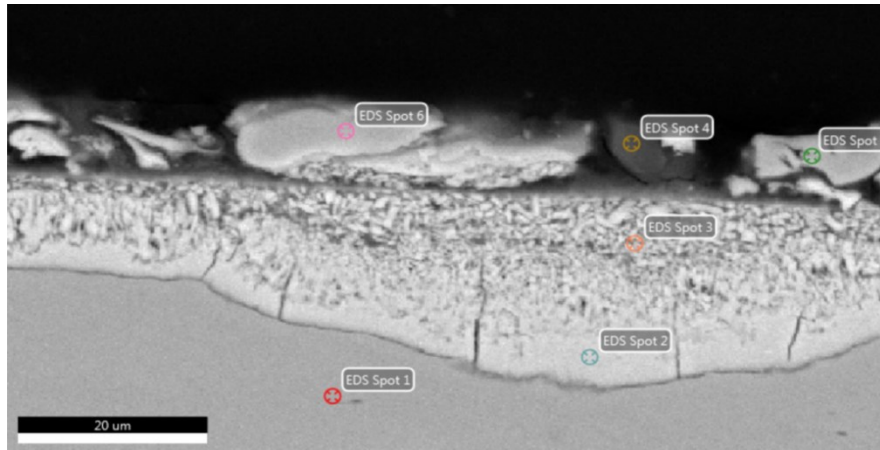


Figura 4.2.3 Tratto di filo su cui è stata fatta l'analisi EDX. I marcatori colorati indicano i punti dove è stata effettuata questa analisi.

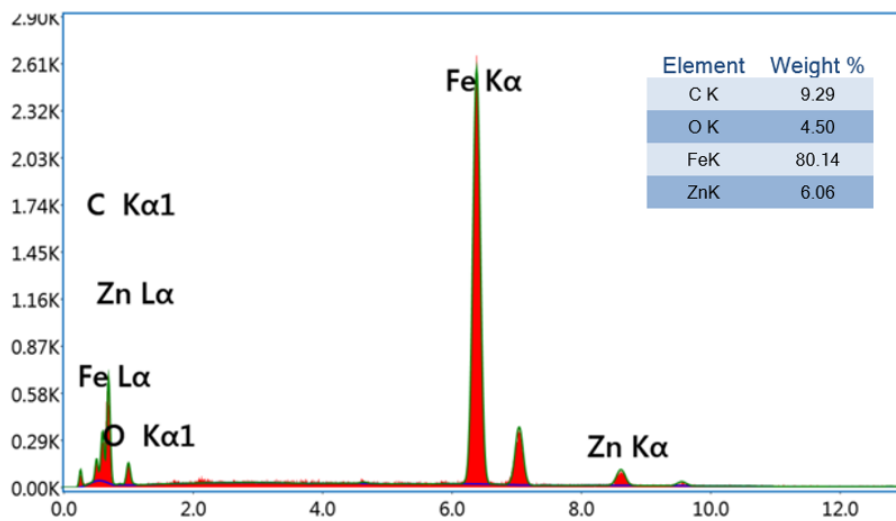


Figura 4.2.4 Spettro dell'analisi EDX sullo spot 5 con relative percentuali degli elementi evidenziati

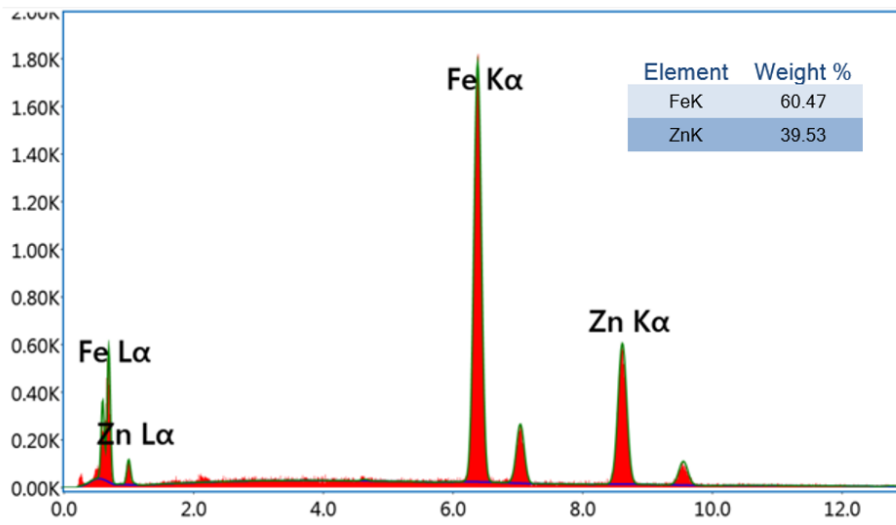


Figura 4.2.5 Spettro dell'analisi EDX sullo spot 6 con relative percentuali degli elementi evidenziati

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata studiata la zincatura mediante Galfan dei fili in acciaio trafilato, in particolare sono stati presi in esame due aspetti quali uniformità e difetti del rivestimento.

Il primo aspetto è stato studiato in modo da risalire alla qualità del rivestimento mettendo a punto il metodo di osservazione della sezione dei fili, misurando gli spessori in 8 settori uguali. Così facendo è stata calcolata la concentricità percentuale della matrice del rivestimento di zinco di due campioni di filo. Per il primo campione (G) è stata calcolata una concentricità pari al 51,75% mentre per il secondo campione (H) essa è risultata 50,53%. Esse, superando il valore minimo accettabile di concentricità pari al 50%, danno delle informazioni positive sulla qualità dei fili zincati presi in esame. Questo parametro è molto importante per definire se il filo può garantire la giusta protezione a corrosione. Nel caso di lavori futuri sarebbe interessante andare a studiare almeno due sezioni dello stesso filo in modo da avere più dati a disposizione e ottenere così dei risultati più affidabili.

Il secondo aspetto affrontato in questo lavoro di tesi ha riguardato l'analisi dei difetti introdotti dal processo di zincatura. In particolare, sono stati ispezionati i rigonfiamenti di rivestimento denominati grumi. Durante lo studio di uno spezzone di filo, è stato dimostrato come queste imperfezioni di forma aciculare, siano dovute a delle particelle ferrose, che durante il contatto con il tuffatore si staccavano dal filo per deformazione plastica e rimanevano inglobate nel rivestimento. Si è risaliti alla natura di queste inclusioni osservando, in primo luogo, tramite microscopio ottico la superficie di confine tra anima e rivestimento del filo, dov'erano presenti delle scagliette prossime al distacco, per poi confermare la loro composizione a base di ferro tramite

un'analisi EDX, dopo osservazioni al SEM. Queste analisi hanno mostrato che la percentuale di Fe presente nelle particelle fosse attorno al 70%, quando nei composti intermetallici Zn-Fe che si formano nel bagno di zincatura essa si aggira intorno al 6%, quindi è stata confermata l'ipotesi che le particelle di ferro inglobate nel rivestimento, che andavano a formare i grumi, provenissero dal filo che entrava in contatto con il tuffatore. Una soluzione per limitare la formazione di grumi potrebbe essere quella di operare in modo da avere un allentamento della tensione dei fili sul tuffatore, riducendo così l'attrito.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Vlastimil Kuklik Ph.D., Jan Kudlacek Ph.D, *Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures*, Butterworth-Heinemann, 2016.
2. “Old galv plant” <https://www.galvanizing.org.uk/hot-dip-galvanizing/history-of-galvanizing/>
3. Frank C. Porter, *Zinc handbook / Properties, Processing, and Use in Design*, Marcel Dekker, 1991
4. “Sinker roll” <http://www.huayplant.com/hot-dip-galvanizing-line/sink-roll-mat/sink-roll.html>,
<https://www.indiamart.com/proddetail/sinker-bar-or-sinker-roller-12207173788.html>
5. “Microstruttura Galfan”
<https://www.researchgate.net/figure/SEM-BSE-micrograph-of-the-Galfan-coating-microstructure-for-non-treated-a-and>
6. “Ferro ARMCO” <https://www.aksteel.co.uk/products/armco-pure-iron/>
7. “Test in nebbia salina”
https://www.crioclima.it/test_shock_termico/test_nebbia_salina.html
8. “Lucidatrice” “Lappatrice” Dispense di Metodologie metallografiche, M. Cabibbo