



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

Analisi delle difettosità di rivestimenti di zinco depositati su fili di acciaio

Analysis of defects of zinc coatings deposited on steel wires

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di Laurea di:

Alessandro Lallone

A.A. 2019 / 2020

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
2. ZINCATURA DEI FILI	2
2.1. CENNI STORICI SUL PROCESSO DI ZINCATURA	2
2.2. PROTEZIONE ANTICORROSIVA	3
2.3. CENNI GENERALI SUL PROCESSO DI ZINCATURA DEI FILI DI ACCIAIO	4
2.4. PROCESSO DI ZINCATURA DEI FILI DI ACCIAIO	6
2.5. NATURA DELL'ACCIAIO RIVESTITO	9
2.6. PROPRIETÀ ED UTILIZZI	10
3. MATERIALI E METODI	14
3.1. MICROSCOPIA OTTICA	14
3.2. MICROSCOPIA ELETTRONICA	17
3.2.1. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM)	17
3.3. LAPPATRICE	21
3.4. LUCIDATRICE	22
3.5. METODO DI ANALISI DEI FILI ZINCATI CHE PRESENTANO DIFETTI IN SUPERFICIE	23
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	26
4.1. FILO INDENTATO	26
4.2. FILI CON PROTUBERANZE	31
4.3. FILI CON DIFETTI VARI	34
5. CONCLUSIONI	41
BIBLIOGRAFIA	43

1. INTRODUZIONE

Il filo di acciaio zincato è di uso comune in numerose applicazioni.

Realizzato mediante trafilatura con acciaio con un basso tenore di carbonio, tale da rendere il prodotto finito facilmente malleabile e lavorabile anche a mano, il filo di acciaio si fa largo soprattutto nei settori agricolo, edile ed industriale.

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.

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.

Il processo di lavorazione tipico utilizzato nella produzione di rivestimenti di zinco includono: zincatura a caldo, spruzzatura termica e elettrodeposizione. La procedura impiegata nel caso dei fili è la zincatura a caldo, ovvero il immersione di un manufatto di acciaio in un bagno liquido di zinco o lega di zinco. Durante la zincatura possono verificarsi problemi di omogeneità del rivestimento, i quali si tramutano in difetti superficiali tali da rendere il manufatto non idoneo al commercio.

Affinchè il filo sia esteticamente apprezzabile, vendibile e funzionale è necessario che sia privo di difetti.

Nel presente lavoro di tesi sono andato ad approfondire alcuni dei principali difetti riscontrati sui fili di acciaio zincati e si è cercato di porre le basi per un'eventuale soluzione.

2. ZINCATURA DEI FILI

2.1. CENNI STORICI SUL PROCESSO DI ZINCATURA

Lo zinco era già conosciuto nell'antichità. I greci e i romani fondevano carbonato di zinco insieme al rame per ottenere l'ottone. Nel 1746 la tedesca A.S. Marggraf è riuscita a produrre zinco metallico riscaldando l'ossido di zinco con il carbonio escludendo l'aria. Tuttavia, fu solo nel 1820 che questo processo acquisì importanza industriale.

La zincatura a caldo fu proposta per la prima volta nel 1741 da un chimico francese di nome Melouin, il quale scoprì che l'acciaio poteva essere protetto dalla ruggine mediante un rivestimento in zinco, benché egli non ne capisse il processo. Nel 1837 l'ingegnere francese Sorel brevettò la zincatura a caldo. Sorel parlò già allora di "galvanizzazione", in quanto aveva osservato come la corrente galvanica proteggesse l'acciaio anche quando il rivestimento si fosse rotto, rendendosi discontinuo.

I primi reparti di zincatura a caldo sorsero nel 1840, ma fino al 1920 circa la zincatura a caldo restò un processo puramente empirico. Poi, solo tra il 1920 e il 1950, il processo di zincatura a caldo diventò finalmente oggetto di ricerche sistematiche e fu ulteriormente sviluppato dal punto di vista tecnico. Oggi quando si parla di zincatura a caldo si intende l'immersione in un bagno di zinco di particolari in acciaio pretrattati.

La galvanizzazione prende il nome da Galvani, uno dei primi scienziati ad interessarsi dei fenomeni elettrici. Nella galvanizzazione infatti lo zinco e l'acciaio, quando entrano in reciproco contatto, creano una differenza di potenziale elettrico. Questa differenza di potenziale fa in modo che sia il rivestimento di zinco a corrodersi, risparmiando la struttura dell'acciaio.

2.2. PROTEZIONE ANTICORROSIVA

**MENTRE TU LEGGI QUESTO CARTELLO NEL
MONDO SI CORRODONO PIU' DI 10.000 KG DI
FERRO**

Figura 2.1 Cartello esposto durante la conferenza internazionale NACE-Corrosion 2002 negli USA

La corrosione: un problema profondo e antico che affligge il mondo dei metalli.

Per corrosione dei metalli si intende generalmente la loro indesiderata, spontanea, graduale e irreversibile distruzione causata dall'azione chimico-fisica o chimica dell'ambiente o da influenze biologiche. La corrosione dell'acciaio è una rottura del metallo dovuto alla sua reazione elettrochimica o chimica con un ambiente corrosivo.

Il modo in cui lo zinco protegge l'acciaio dalla corrosione deriva dalle sue vantaggiose caratteristiche fisiche e chimiche, che sono molto adatte a questo scopo:

- a. In una connessione elettricamente conduttiva con il ferro, lo zinco si comporta come un anodo sacrificale, cioè l'anodo viene prima attaccato da corrosione sicchè gli ioni di zinco vengono liberati dall'anodo stesso e vengono attratti dal catodo di ferro, che passa nello stato di immunità e di conseguenza non si corrode (Figura 2.2).
- b. Una caratteristica significativa dello zinco è che quando si deposita sulla superficie dei metalli ferrosi può creare una barriera metallica ad alta resistenza e aderenza con lo spessore richiesto per separare il prodotto rivestito da un ambiente corrosivo.
- c. Un aspetto importante è la capacità dello zinco di essere efficacemente passivato. Se la superficie di zinco è opportunamente trattato, la sua velocità di corrosione viene rallentata. Se un rivestimento di zinco è esposto a secco e in un ambiente sufficientemente ventilato diventa coperto da un

consistente strato di prodotti di corrosione con elevata resistenza meccanica, che ne rallenta la corrosione in atmosfere normali.

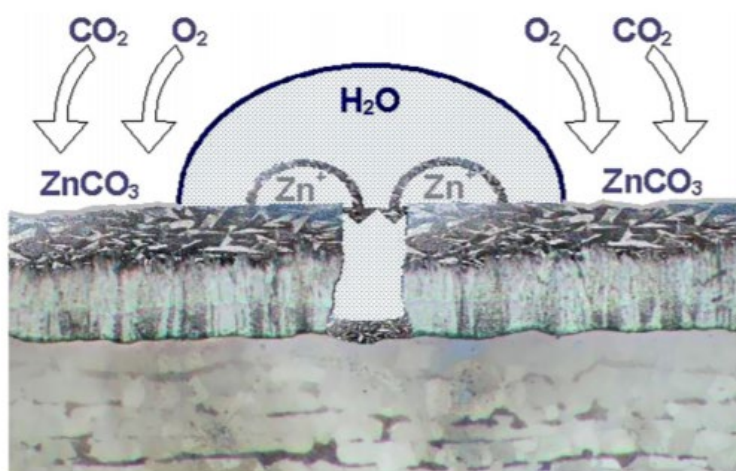


Figura 2.2 Barriera formata dal rivestimento di zinco, protezione catodica in un poro e passivazione di zinco sulla superficie di rivestimento.

2.3. CENNI GENERALI SUL PROCESSO DI ZINCATURA DEI FILI DI ACCIAIO

Le linee di zincatura a filo sono di tipo continuo e hanno una sequenza chimica simile alla zincatura classica (Figura 2.3) cioè sgrassaggio, decapaggio, risciacquo e flussaggio, richiedono quindi che il substrato di acciaio sia privo di sostanze come ruggine, incrostazioni, oli, grassi, etc. Il tipo di preparazione della superficie dipende dal processo e dal prodotto; esso può essere un trattamento di ricottura o pulizia mediante soluzioni acquose ma un numero crescente di aziende sta utilizzando le sequenze di pulizia non acquose.

Il filo zincato è suddiviso in due gruppi, formati da tipologie di filo con proprietà fisiche molto diverse e di conseguenza utilizzati per la produzione di diversi prodotti. Il primo gruppo è costituito da fili di acciaio dolce fabbricati con acciaio avente contenuto di carbonio inferiore allo 0,25%, con carico di rottura compreso tra 35 e 70 kg/mm², utilizzati direttamente come fili o per la fabbricazione di fili spinati, reti metalliche e recinzioni. L'altro gruppo è composto da fili di acciaio duro con contenuto di carbonio superiore allo 0,25%, generalmente 0,40-0,70%, 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, mentre nel secondo gruppo non è richiesto ma solitamente passano all'interno di bagni di metalli fusi per portare la lavorazione ad una temperatura adeguata e sgrassare il filo.

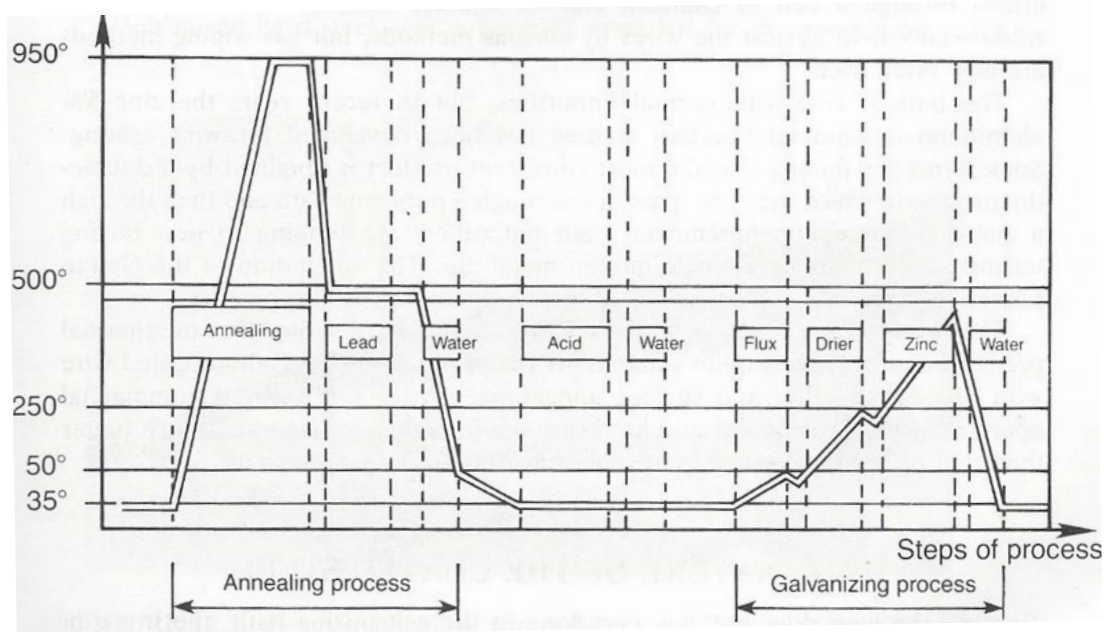


Figura 2.3 Processo tradizionale

2.4. PROCESSO DI ZINCATURA DEI FILI DI ACCIAIO

I fili di acciaio, essendo prodotti in serie, sono adatti per essere zincati in sistemi continui. Oltre ad un'elevata produttività, tali linee offrono il vantaggio di un'accurata impostazione dei parametri di processo consentendo di controllare in modo efficiente i parametri di base del rivestimento come aspetto, struttura e spessore. Il metodo di zincatura continuo più conosciuto è il processo Sendzimir. Il processo consiste in un trattamento che prevede il passaggio del filo in un bagno di zinco fuso a 650° contenuto in una vasca ricoperta da materiale refrattario. A questo bagno solitamente sono aggiunti piombo come elemento fluidificante e alluminio per favorire l'aderenza dello zinco all'acciaio.

Nella produzione del filo zincato, prima del passaggio nello zinco, è sottoposto a un trattamento di sgrassatura per l'eliminazione delle impurità superficiali e successivamente decapato in acido cloridrico per l'eliminazione degli ossidi di ferro. Lo spessore desiderato di rivestimento dipende dalla velocità di trascinamento del filo medesimo e controllato mediante un sistema di regolazione di lame d'aria. Il filo, terminato il trattamento, viene avvolto, ed è pronto successive lavorazioni.

I rivestimenti di zinco su filo vengono 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 2.4) o lisci.



Figura 2.4 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 2.5).

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



Figura 2.5 Tuffatore eroso

Facendo riferimento alla Figura 2.6, 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.

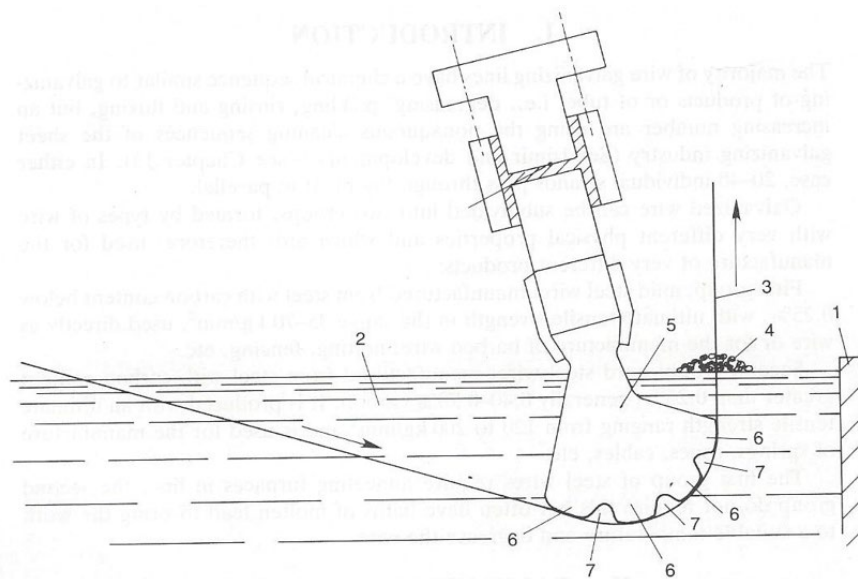


Figura 2.6 Sezione del tuffatore immerso in vasca

Per la produzione di rivestimenti spessi, il filo normalmente lascia il bagno di zinco verticalmente, ma per i rivestimenti sottili $40-100 \text{ g / m}^2$, il filo esce dal bagno quasi orizzontalmente e passa immediatamente ai raschiatori.

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 al cui interno viene soffiato N_2 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.

Attualmente il prodotto migliore si ottiene con un processo a doppia immersione (“double step”) 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 alcuni produttori stanno cercando nuove tecniche di flussaggio per fare in modo che il processo di zincatura consista in una singola immersione nella lega Zn-Al5% fusa (“single step”).

Sia da test di laboratorio che da esposizione reale in atmosfera si è dimostrato che la resistenza alla corrosione per il rivestimento Galfan, è molto migliore; il che vuol dire che a parità di spessore del rivestimento, la lega Galfan assicura una durabilità nettamente superiore al filo zincato (dalle due o tre volte).

2.5. NATURA DELL’ACCIAIO RIVESTITO

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

Il rivestimento Galfan può essere riconosciuto dalla sua superficie metallica e leggermente a struttura cellulare. La composizione eutettica del 95% di Zn e 5% di Al migliora l'adesione del rivestimento e consente una struttura di rivestimento lamellare in micro-scala, che lo rende un rivestimento duttile e facilmente formabile.

La microstruttura del rivestimento di Galfan 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 2.7).

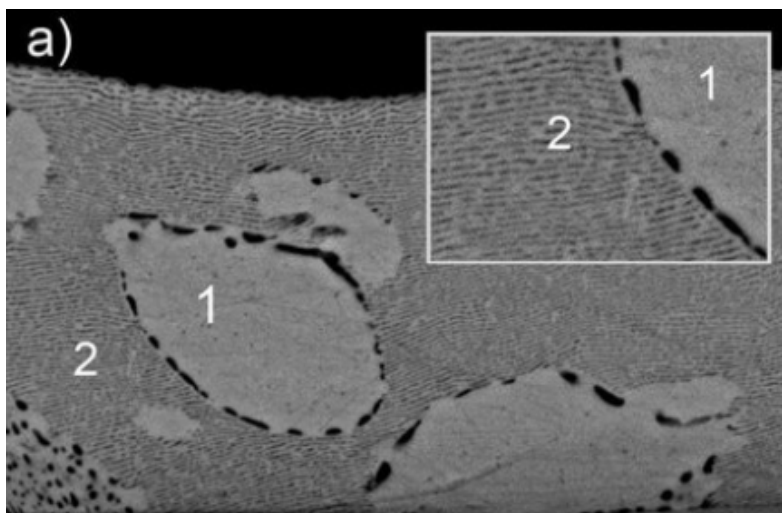


Figura 2.7 Microstruttura Galfan

A causa della natura sacrificale del Galfan, il rivestimento fornisce protezione a superfici in acciaio esposte alla corrosione, come zone dove il rivestimento è danneggiato (graffi, urti, ecc.). La completa protezione dalla corrosione si realizza anche in aree pesantemente deformate grazie ad una bassa tendenza al “peeling”, un basso coefficiente d'attrito e un'ottima aderenza del rivestimento.

2.6. PROPRIETÀ ED UTILIZZI

La percentuale di gran lunga maggiore di filo di acciaio dolce zincato viene consumata per prodotti viticoli, filo spinato, reti per recinzioni. (Figura 2.8-2.10)



Figura 2.8 Filo zincato per vigneti



Figura 2.9 Filo spinato



Figura 2.10 Rete

Il filo di acciaio duro zincato è fondamentale per la produzione di funi e cavi (Figura 2.11-2.12). 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

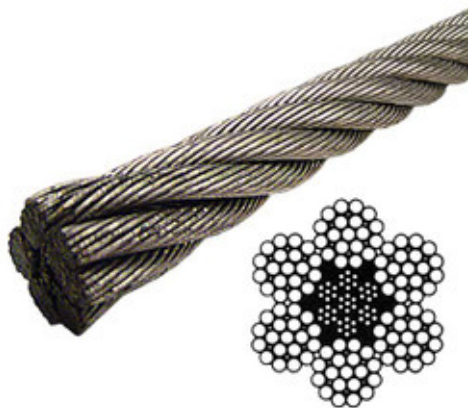


Figura 2.12 Trefolo in acciaio zincato

Si possono definire due categorie di cavi in base alle necessità d'impiego: 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 di sezione possono arrivare fino al 90%, sia con lo zinco che con la lega zinco-5% alluminio (Galfan).

I rivestimenti in Galfan 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 climatica, dove viene vaporizzata una soluzione salina (5% NaCl) ad una temperatura di 35°C. In questo modo il materiale in prova si corrode in tempi relativamente brevi rispetto a come si corroderebbe in esposizione naturale. Il risultato della prova di esposizione in nebbia salina non può essere utilizzato per estrapolare il tempo di comparsa della ruggine rossa alla durata reale in condizioni ambientali diverse, tuttavia è utile per paragonare il comportamento di materiali simili.

3. MATERIALI E METODI

3.1. MICROSCOPIA OTTICA

La microscopia ottica è la tecnica che utilizza un sistema di lenti capaci di raccogliere, indirizzare e focalizzare i raggi di luce emessi da una sorgente così da produrre un'immagine ingrandita di oggetti molto piccoli.

Il microscopio ottico utilizza la luce visibile e la serie di lenti; 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 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.

La luce utilizzata è dello spettro del visibile e comprende pertanto le lunghezze d'onda percepibili all'occhio umano (dai 390 ai 700 nm circa).

I microscopi moderni sono tutti strumenti composti: l'immagine ingrandita che si forma attraverso le lenti dell'obiettivo viene cioè ulteriormente amplificata per mezzo di una o più lenti aggiuntive (Figura 3.1).

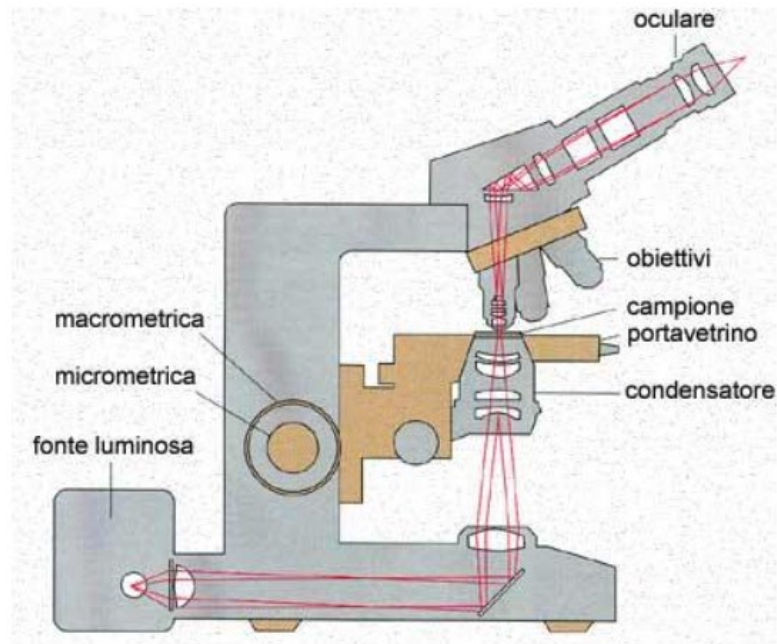


Figura 3.1 Schematizzazione microscopio ottico

Il sistema d'illuminazione è costituito da una sorgente luminosa, che illumina il campione posizionato sul vetrino e da un condensatore che fa convergere la luce su quest'ultimo. L'apparato ottico è rappresentato invece da due sistemi di lenti (lenti dell'obiettivo e lenti dell'oculare). L'immagine viene quindi ingrandita dapprima dalle lenti dell'obiettivo, quindi da quelle dell'oculare: l'ingrandimento totale è pertanto il prodotto dei due diversi ingrandimenti. 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.

In generale un classico microscopio ottico ha una struttura di base simile a quella riportata di seguito (Figura 3.2).

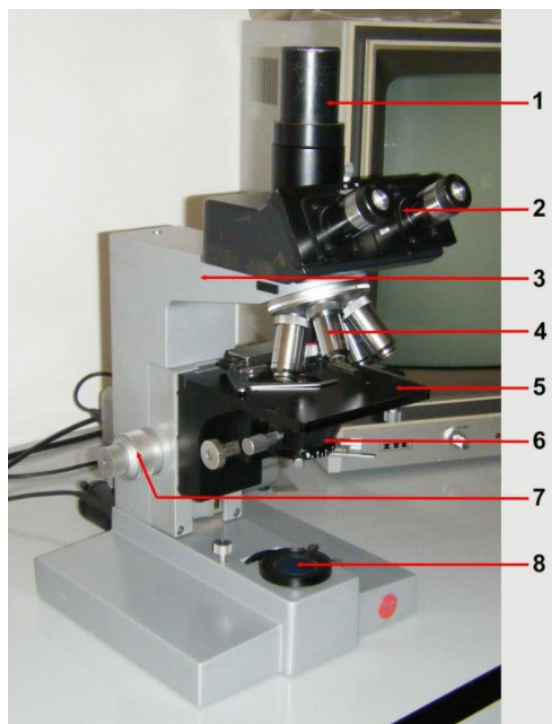


Figura 3.2 Tipico microscopio ottico

Vedendone le varie parti:

1. **Tubo per la fotografia:** connette l'oculare ad una macchina fotografica, laddove si desideri acquisire l'immagine;
2. **Oculari:** permettono l'osservazione del campione;
3. **Stativo:** basamento del microscopio, ne sostiene tutta la struttura;
4. **Revolver:** è una semisfera rotabile dotata di diversi obiettivi, corrispondenti a differenti livelli d'ingrandimento;
5. **Tavolino porta oggetti:** è dove viene posto il campione da osservare dopo essere stato adeguatamente sistemato su un apposito vetrino;
6. **Condensatore** fa convergere la luce sul vetrino;
7. **Manopole di messa a fuoco:** il livello di messa a fuoco avviene variando la distanza tra vetrino col campione ed obiettivo proprio grazie ad esse. Sono di due tipi (macrometrica, la più grande e micrometrica l'altra);
8. **Sorgente di luce**

3.2. MICROSCOPIA ELETTRONICA

La microscopia elettronica vanta un vasto repertorio che si differenzia in base al metodo utilizzato, 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.

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)

Il microscopio elettronico a scansione (Figura 3.3) non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni, bensì il fascio viene generato da una sorgente elettronica che emette un flusso di elettroni primari concentrato da una serie di lenti elettromagnetiche e deflesso da una lente obbiettivo. Quest'ultima, oltre a rifocalizzare ulteriormente il fascio, impone allo stesso una deflessione controllata, in modo da permettere la scansione di aree del campione.

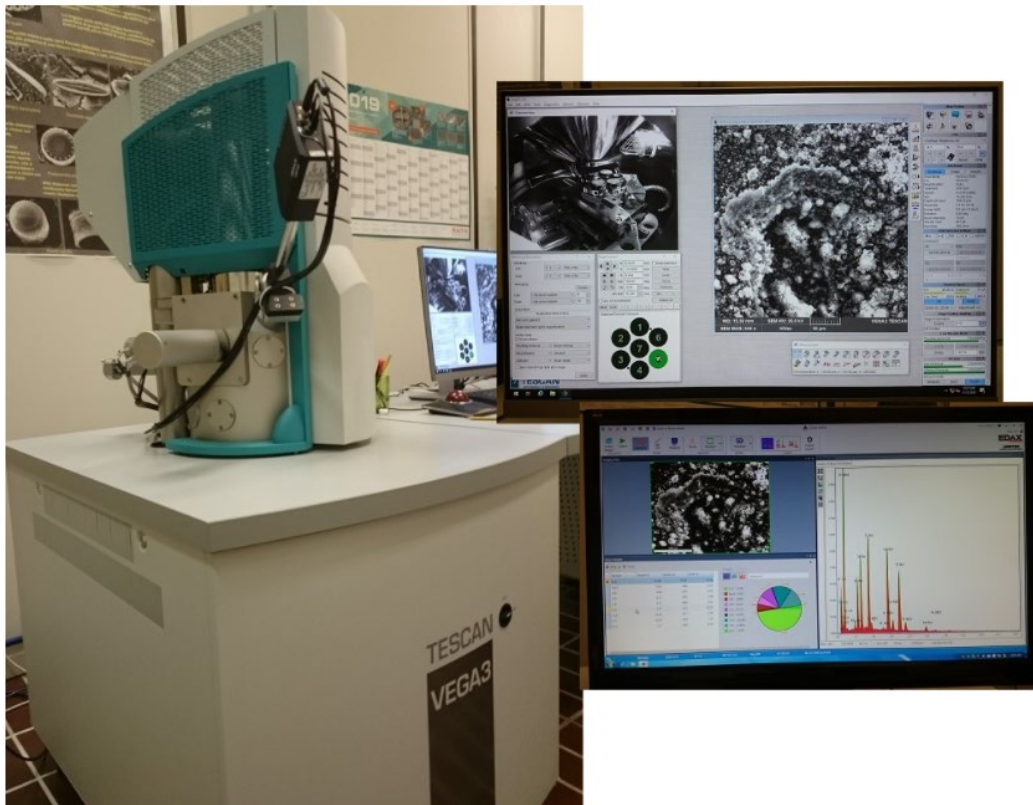


Figura 3.3 Microscopio Tescan Vega 3 presente nei laboratori Simau UNIVPM

Gli elettroni sono catturati da un rivelatore e convertiti in impulsi elettrici che vengono inviati in tempo reale, ad un monitor dove viene eseguita simultaneamente una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo.

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.

Il SEM deve operare in vuoto spinto (pressioni inferiori a 10^{-3} Pa) per permettere la produzione e il campione deve essere conduttivo e messo a terra, in modo da poter allontanare dalla zona di analisi ogni possibile accumulo di carica che renderebbe impossibile l'osservazione. Campioni non conduttivi possono comunque essere osservati al SEM operando rivestimenti metallici, disidratando i campioni umidi oppure eseguendo l'operazione in maniera rapida in modo tale da evitare che l'accumulo di cariche vada a surriscaldare l'oggetto in questione.

Lo strumento, inoltre, è anche dotato di una microanalisi a dispersione di energia (EDX) per l'analisi chimica del campione e di uno speciale detector EBIC (Electron Beam Induced Current) per lo studio delle proprietà elettriche dei materiali.

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) (Figura 3.4-3.5).

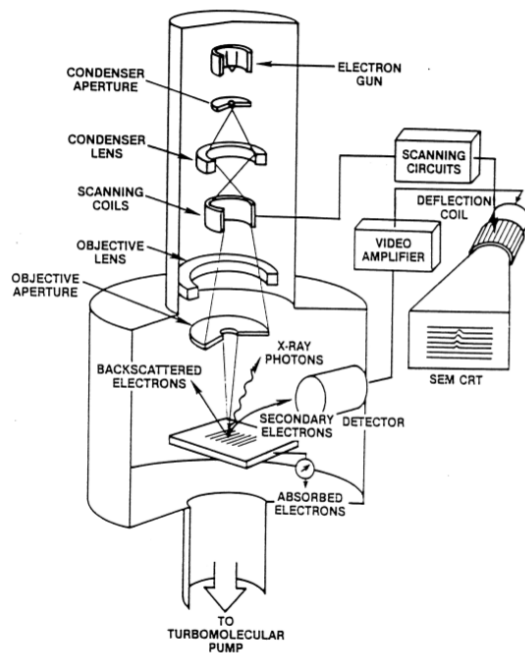


Figura 3.4 Schema di un SEM

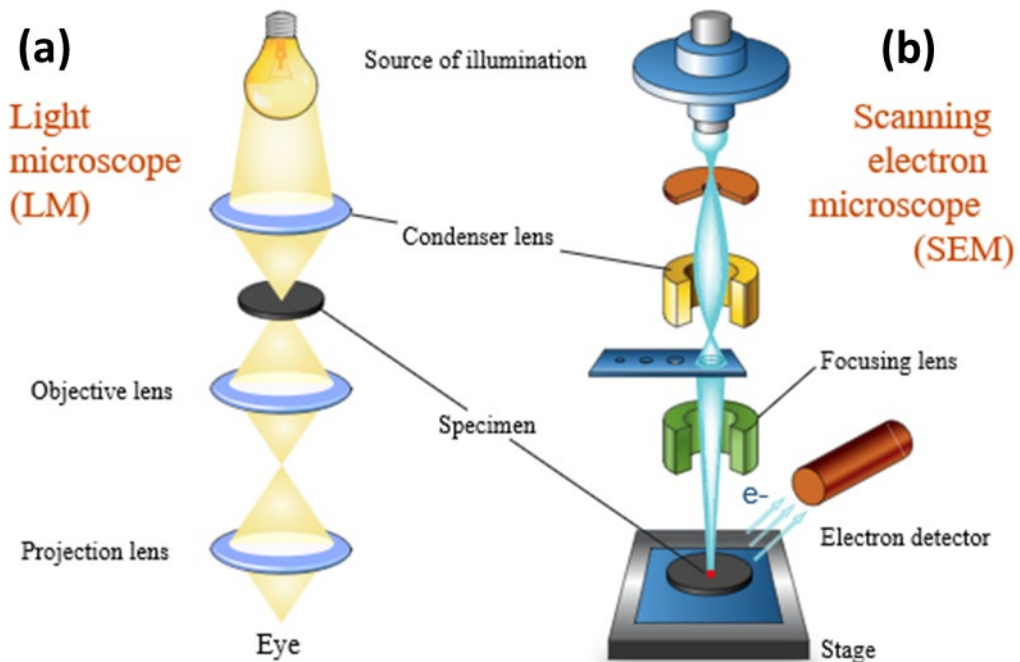


Figura 3.5 Rappresentazione schematica di un microscopio ottico (a) confrontato a un microscopio elettronico a scansione (b).

3.3. LAPPATRICE

La lappatrice è un dispositivo costituito da uno o più piatti rotanti sopra i quali vengono montate le carte abrasive (Figura 3.6). 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 intermedie.

Le carte sono classificate secondo una normativa internazionale assegnandone un numero che indica la densità media dei carburi di silicio per inch^2 ("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 $6 \mu\text{m}$ di diametro e profondità. Le carte più diffuse sono le seguenti: 180, 320, 600, 1200, 2400, 4000.



Figura 3.6 *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 3.7).



Figura 3.7 Lucidatrice Pedemax

3.5. METODO DI ANALISI DEI FILI ZINCATI CHE PRESENTANO DIFETTI IN SUPERFICIE

Durante il processo di produzione di fili zincati si sono verificate diverse difettosità. Sono stati analizzati 3 differenti gruppi di fili tra cui:

- N°1 filo che presenta indentazioni (Figura 3.8);
- N°2 fili che presentano protuberanze (Figura 3.9)
- N°14 fili con difetti vari, i quali sono stati raggruppati in base al comune difetto (Figura 3.10)



Figura 3.8 Filo indentato

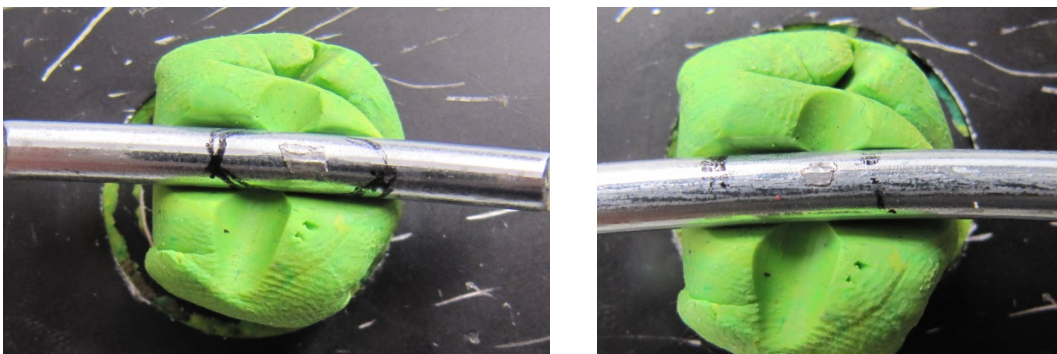


Figura 3.9 Fili con difetti vari

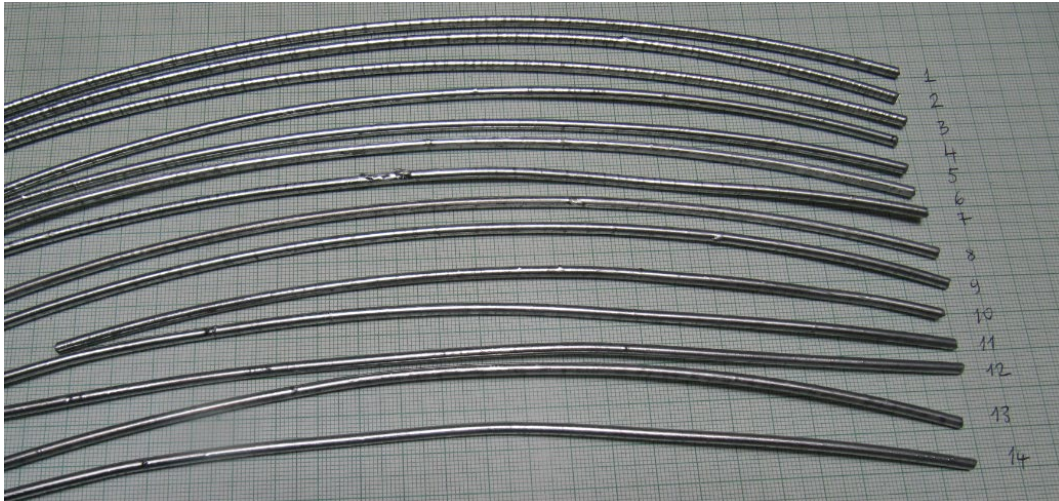


Figura 3.10 Fili con difetti vari

Per effettuare l'analisi metallografica è stato selezionato ogni singolo filo da cui è stato ricavato un campione di qualche cm. Per quanto riguarda il gruppo composto da 14 fili, essi sono stati suddivisi in base alla loro imperfezione comune ed è stato scelto un solo campione per ogni difetto ricorrente, in particolare, facendo riferimento alla Figura 3.10, sono stati analizzati i fili 1, 2, 4, 7, 8 e 9.

Il provino tagliato è stato, successivamente, inglobato in una resina fenolica termoindurente tramite inglobatrice (Figura 3.11). Il processo avviene a temperatura pari di 160°C, pressione 8-10 bar e dura circa 5-8 minuti. A compattazione avvenuta, si raffredda il campione fino alla temperatura ambiente facendo scorrere acqua corrente su bobine avvolte attorno alla camera nella quale sono alloggiati campione e resina.



Figura 3.11 Inglobatrice

Si è prestata particolare attenzione a posizionare ogni singolo filo in posizione tale da avere la possibilità di ispezionare l'irregolarità con precisione.

Quindi si è passati poi alla fase di assottigliamento mediante lappatrice asportando materiale fin quando non si è giunti al difetto. Successivamente è stata effettuata la lucidatura come finitura ultima della superficie del provino da osservare al microscopio ottico.

Per mettere in risalto bordi di grano o inclusioni, è stato determinante effettuare un attacco chimico del campione, consistente nell'immersione per qualche secondo dello stesso in una soluzione di alcol e acido nitrico 10% (Nital 10), in modo da creare un contrasto superficiale che permetta alla luce riflessa di evidenziare la microstruttura e la morfologia.

Infine per capire la natura e l'origine dei difetti riscontrati nei fili si è proceduto ad osservare i campioni al SEM.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Sono stati presi in esame tre diversi gruppi di campioni di filo, già descritti nel capitolo precedente. Di seguito, al fine di una migliore e più semplice trattazione, verranno rinominati i fili in base al loro difetto, rispettivamente il filo che presenta indentazioni (Figura 3.8) sarà denominato **filo indentato**; i fili che presentano protuberanze (Figura 3.9) saranno denominati **fili con protuberanze** e infine i 14 fili con difetti vari (Figura 3.10) verranno chiamati **fili con difetti vari** e indicati in base al numero progressivo presente in Figura 3.10.

4.1. FILO INDENTATO

Sul campione, che presenta delle incisioni superficiali piuttosto regolari come profondità e distribuzione, è stata eseguita un'analisi metallografica, quindi dopo inglobatura, assottigliamento tramite lappatrice e lucidatura è stato osservato al microscopio.

Di seguito vengono riportate le foto acquisite al microscopio ottico e le misure effettuate con il software descritto al Capitolo 3. Ciascuna foto raffigura il difetto in sezione longitudinale con dimensioni in μm (Figura 4.1-4.4).

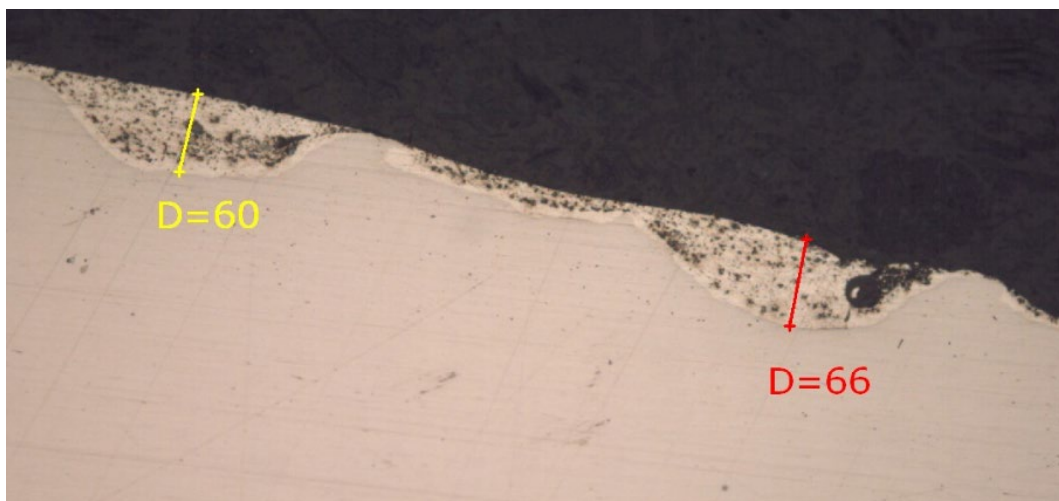


Figura 4.1 filo indentato in sezione longitudinale



Figura 4.2 Completo riempimento delle indentazioni

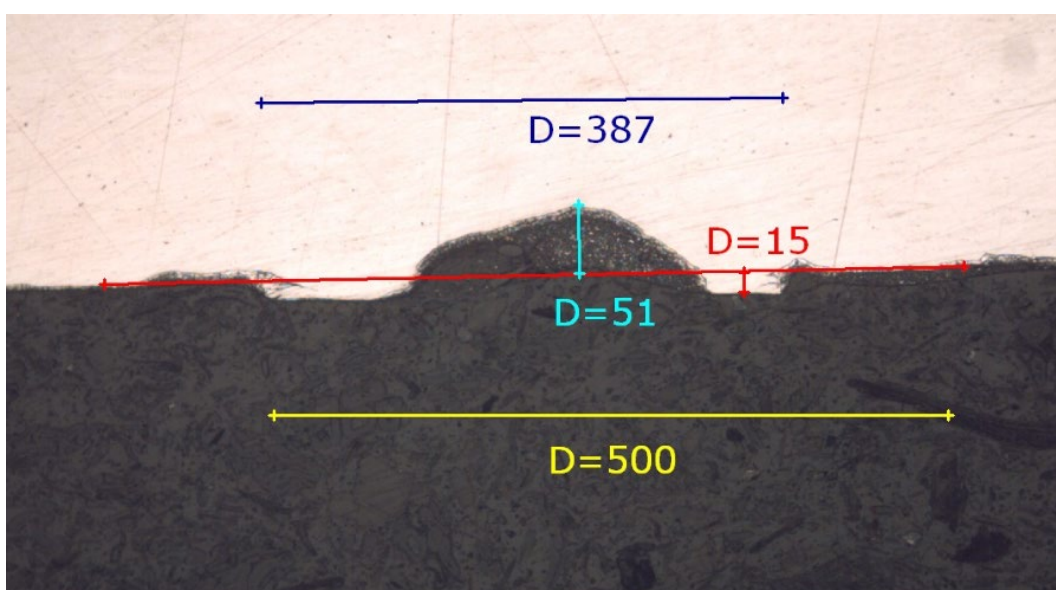


Figura 4.3 Ulteriore difetto

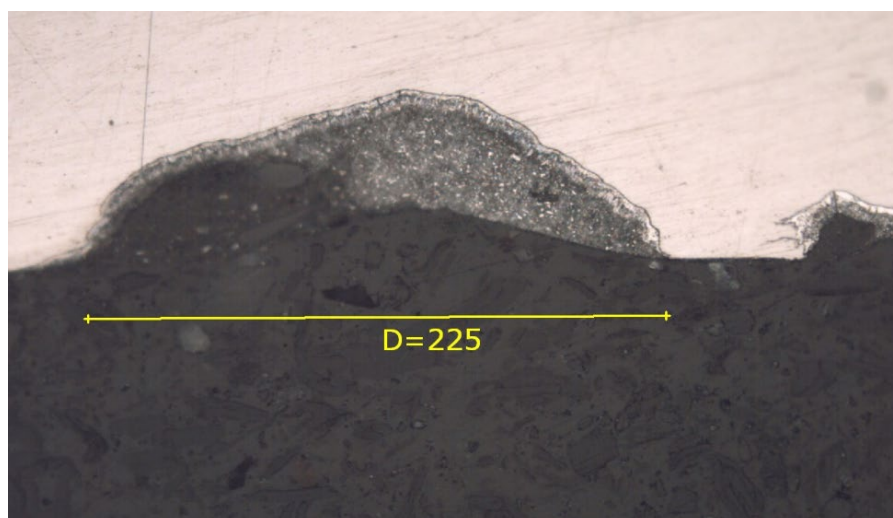
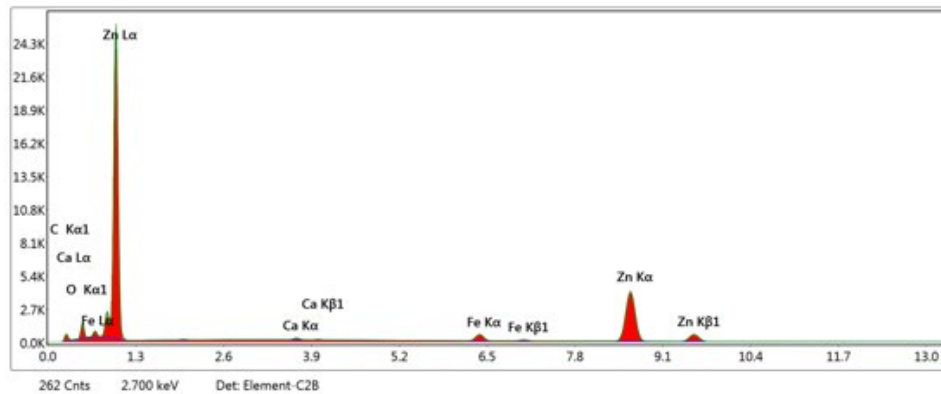
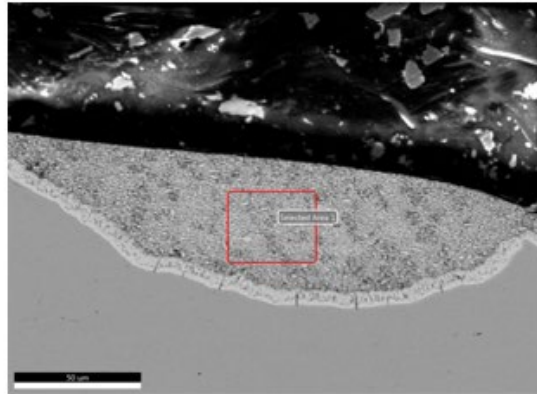


Figura 4.4 Ingrandimento della indentazione di cui in figura 4.1.3

Successivamente si è andati ad investigare sulla natura del riempimento del difetto osservandolo al SEM tramite analisi EDS con spot nella zona identificata dal riquadro rosso (Figura 4.5).



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	8.03	28.52	108.88	11.79	0.0143	1.2937	0.1378	1.0000
O K	5.30	14.13	239.11	9.95	0.0170	1.2449	0.2575	1.0000
CaK	0.65	0.69	56.74	16.00	0.0064	1.0902	0.8819	1.0242
FeK	4.39	3.35	248.67	4.96	0.0482	0.9813	0.9895	1.1316
ZnK	81.64	53.31	2215.68	2.16	0.7724	0.9453	0.9988	1.0020

Figura 4.5 Analisi del difetto al SEM-EDX

Dall'analisi al SEM-EDX si è dedotto che le indentazioni, in particolare Figura 4.4, sono principalmente riempite da zinco. La percentuale di zinco 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 dovuti al ferro proveniente dal cuore del filo.

Infine è stato asportato tutto lo strato di zinco con acido su un altro spezzone di filo, portandolo così ad acciaio nudo, (Figura 4.6) per andare ad approfondire l'origine del difetto.

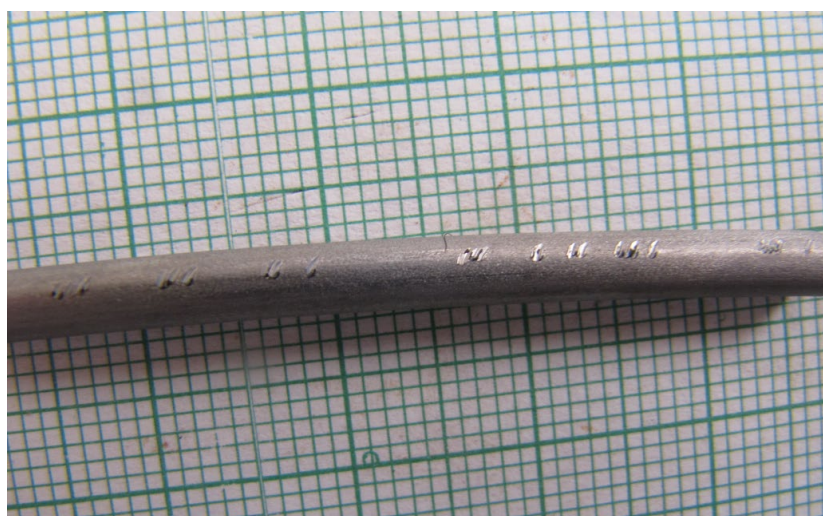


Figura 4.6 Filo nudo

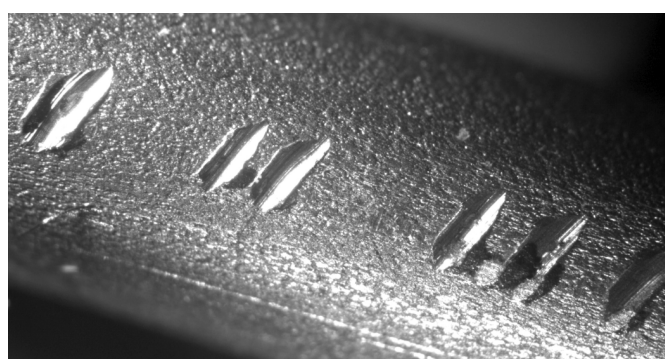


Figura 4.7 Indentazioni viste al macroscopio

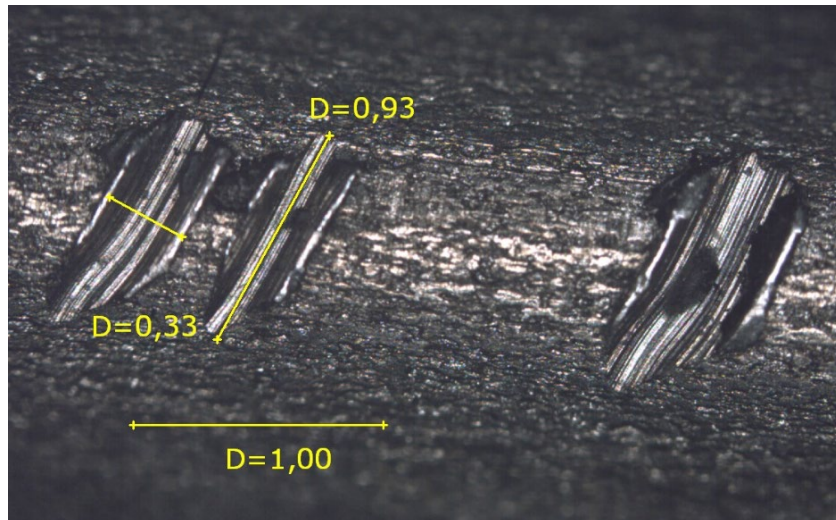


Figura 4.8 Dimensionamento del difetto con dimensioni in mm

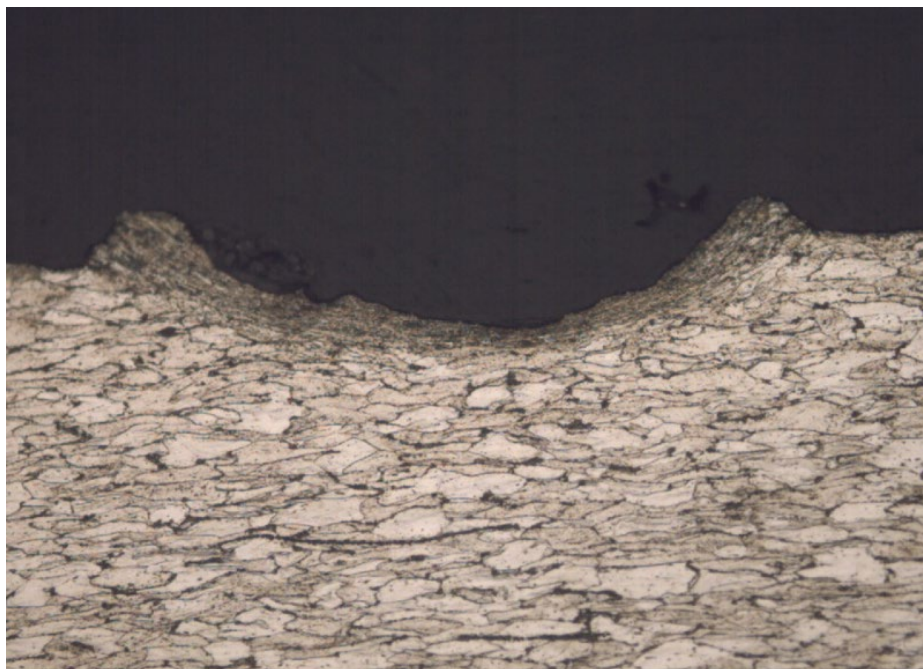


Figura 4.9 Grani dell'acciaio in corrispondenza del difetto

La rimozione del rivestimento di zinco è stata determinante per poter osservare che i difetti non sono localizzati sullo strato di rivestimento esterno, bensì sul filo nudo. Inoltre i grani sono schiacciati in corrispondenza dell'indentazione (Figura 4.9), a dimostrazione del fatto che i difetti sono causati da compressione meccanica in corrispondenza degli stessi. Probabilmente questo è accaduto durante le operazioni di bobinamento del filo dopo trafilatura, prima della zincatura.

4.2. FILI CON PROTUBERANZE

Sono stati analizzati i due fili (Figura 3.10) che presentano delle vistose protuberanze (Figura 4.10). Entrambi i campioni evidenziavano difetti comuni, quindi è stata posta l'attenzione su uno solo di essi.

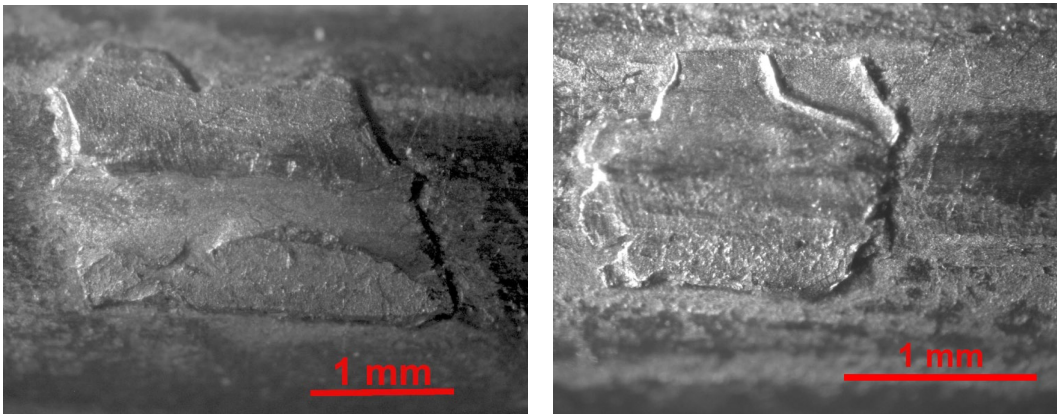


Figura 4.10 Fili con protuberanze visti al macroscopio

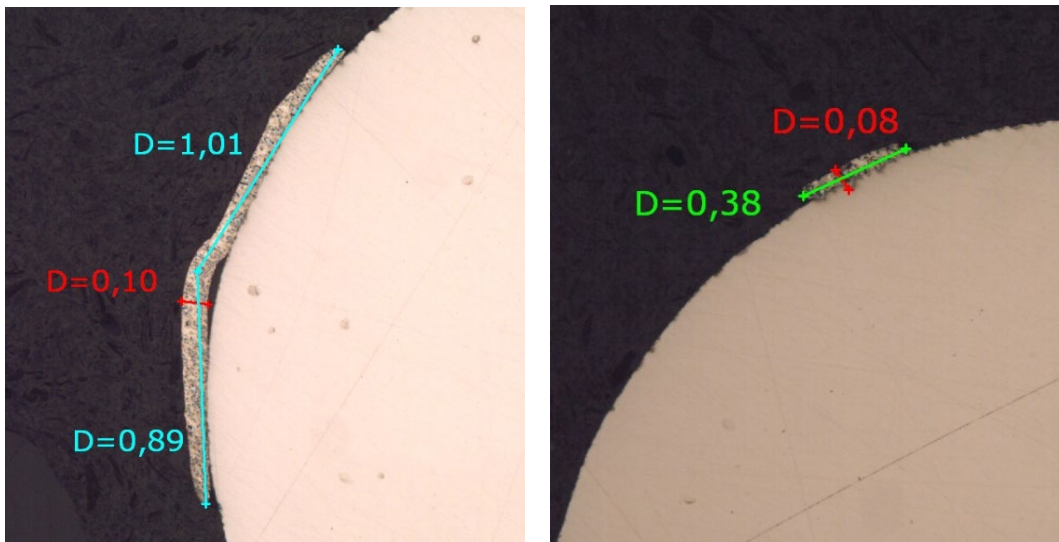


Figura 4.11 Fili con protuberanze in sezione trasversale dimensionati al microscopio con dimensioni in mm

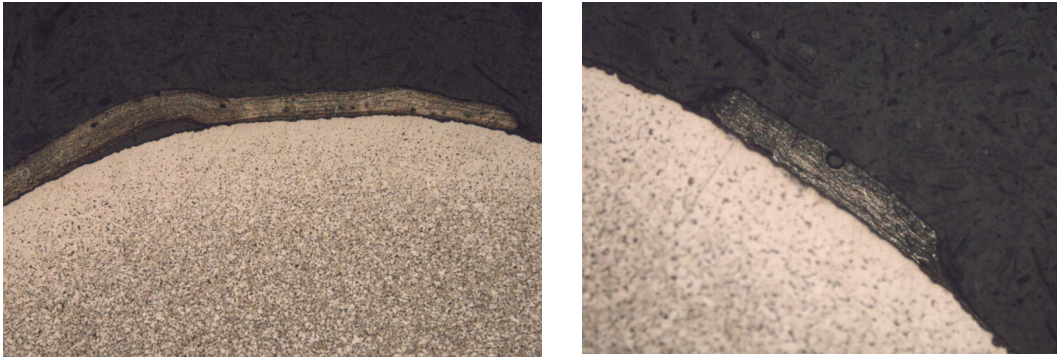
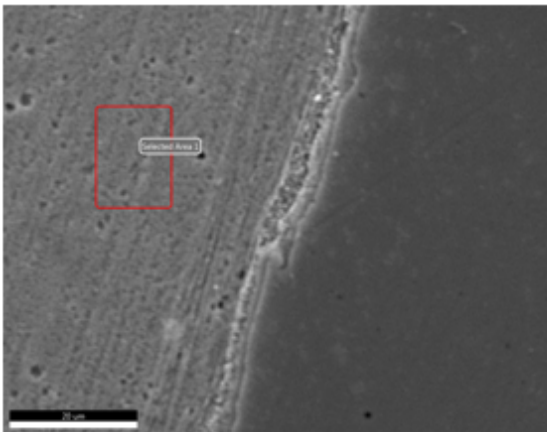


Figura 4.12 Difetti visti al microscopio dopo attacco chimico



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Error %
Bollezza protuberanza Area 3 Selected Area 1			
C K	9.44	34.63	10.68
O K	1.99	5.48	11.61
FeK	1.42	1.12	4.51
ZnK	87.15	58.78	1.04

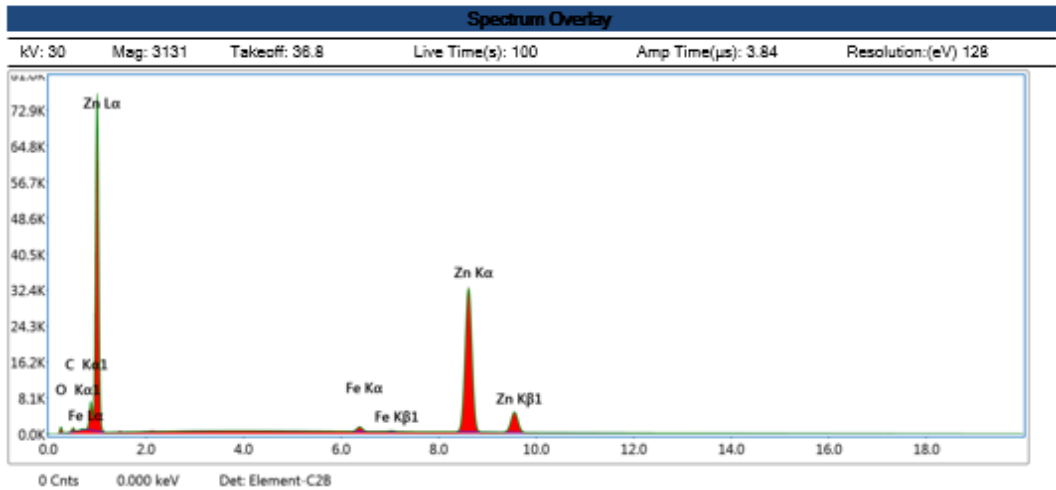


Figura 4.13 Analisi al SEM-EDX del difetto

Dopo aver effettuato un attacco chimico con Nital 10 si è notato un “aspetto legnoso” delle escrescenze (Figura 4.12); in seguito, essendo simili, è stata posta l’attenzione su un solo difetto, andando ad analizzare approfonditamente a SEM-EDX.

Dalle analisi effettuate al SEM si è evidenziato che le protuberanze erano composte da zinco, quindi il difetto è da attribuirsi a un problema durante in processo di zincatura.

4.3. FILI CON DIFETTI VARI

In questa sezione vengono presi in considerazione i campioni di filo che presentavano dei vari difetti (Figura 3.10). Come annunciato nel capitolo precedente, è stata svolta l'analisi metallografica dei seguenti campioni di filo:

- campione n°1 (Figura 4.14 - 4.15)
- campione n°4 (Figura 4.16)
- campione n°7 (Figura 4.17 - 4.19)
- campione n°8 (figura 4.20)
- campione n°9 (figura 4.21 - 4.22)

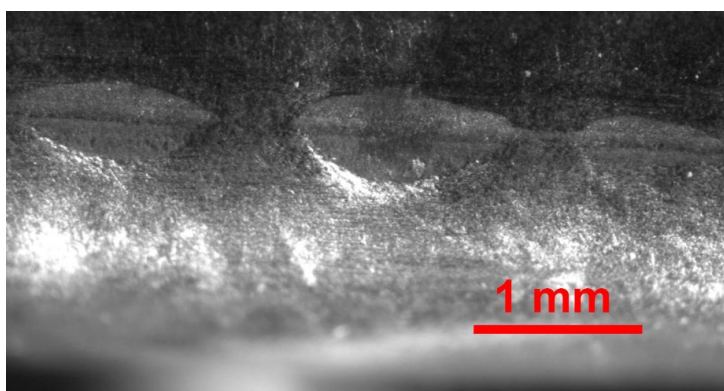


Figura 4.14 Campione n°1 visto al macroscopio

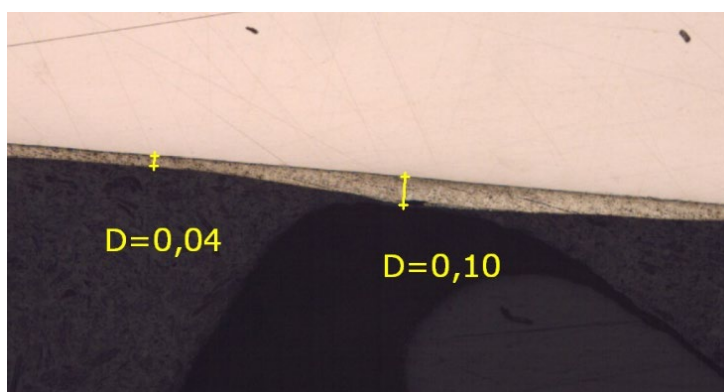


Figura 4.15 Campione n°1 visto al microscopio

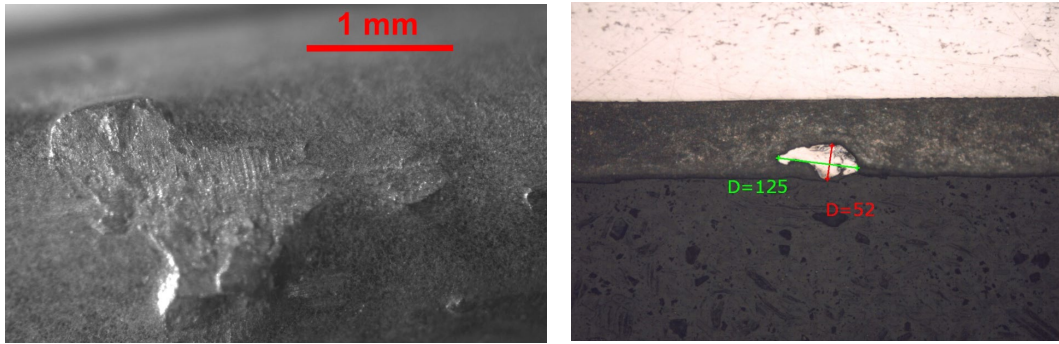


Figura 4.16 Campione n°4 visto al macroscopio (sx) e al microscopio (dx)

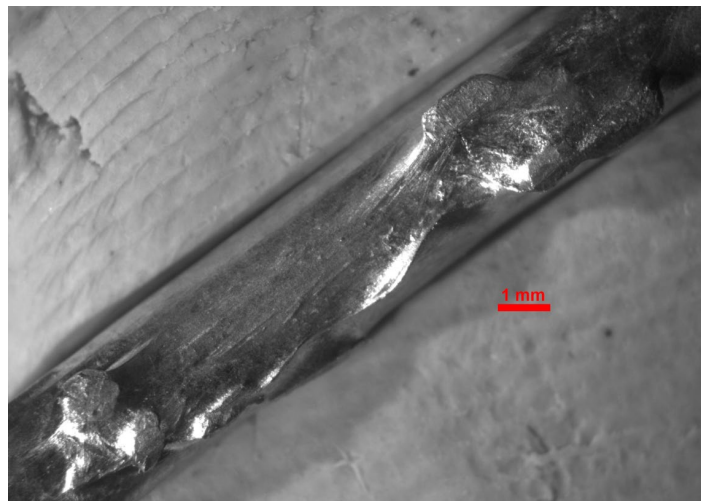


Figura 4.17 Campione n°7 al macroscopio

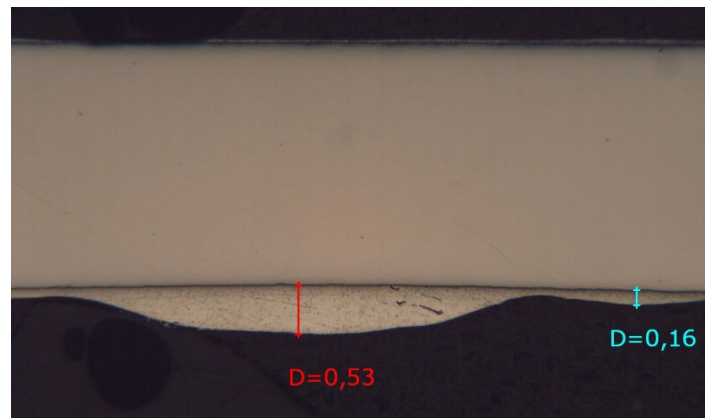


Figura 4.18 Campione n°7 al microscopio

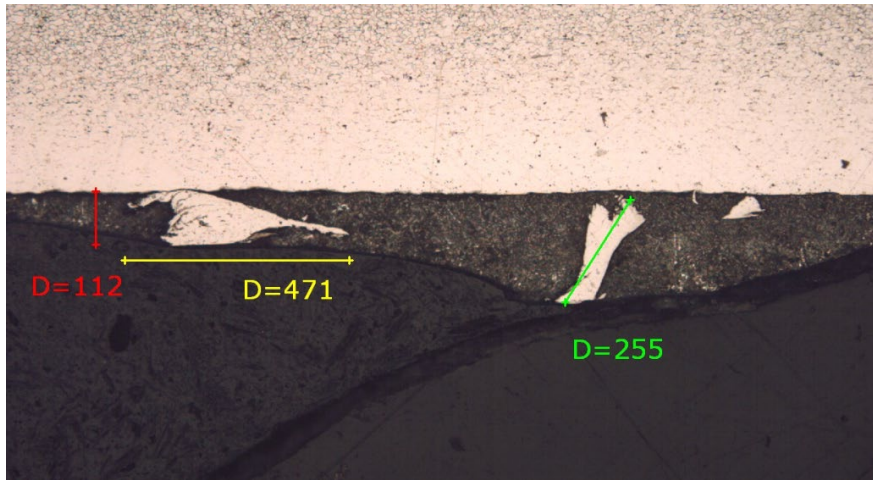


Figura 4.19 Caratterizzazione del filo n°7 dopo attacco chimico

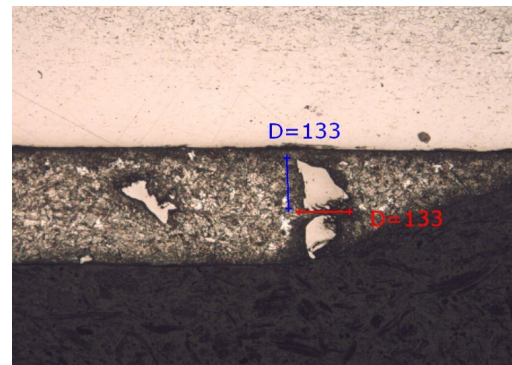
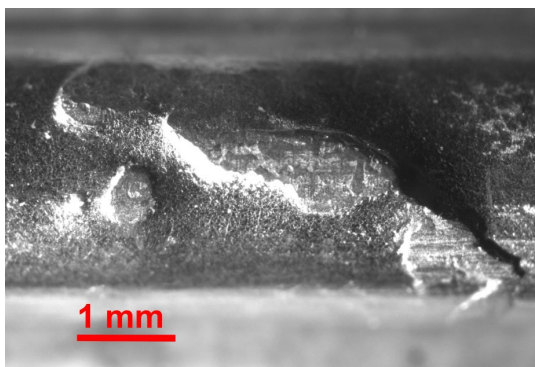


Figura 4.20 Campione n°8 al macroscopio (sx) e microscopio (sx)

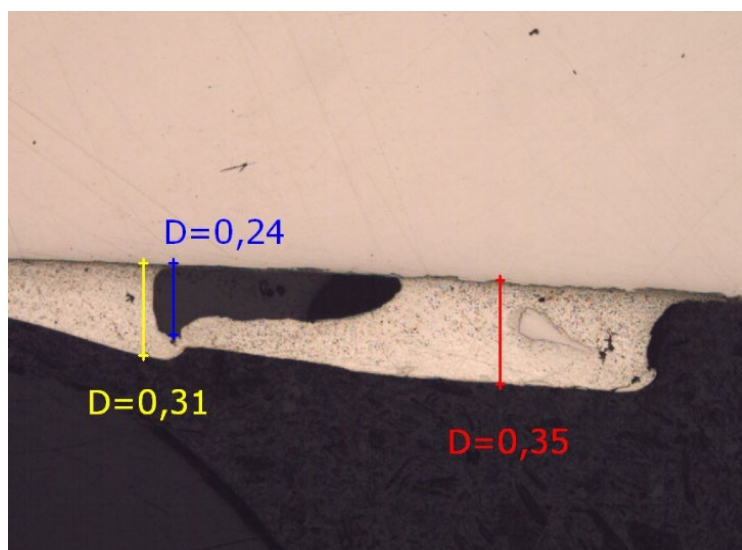


Figura 4.21 Filo n°9 osservato al microscopio ottico

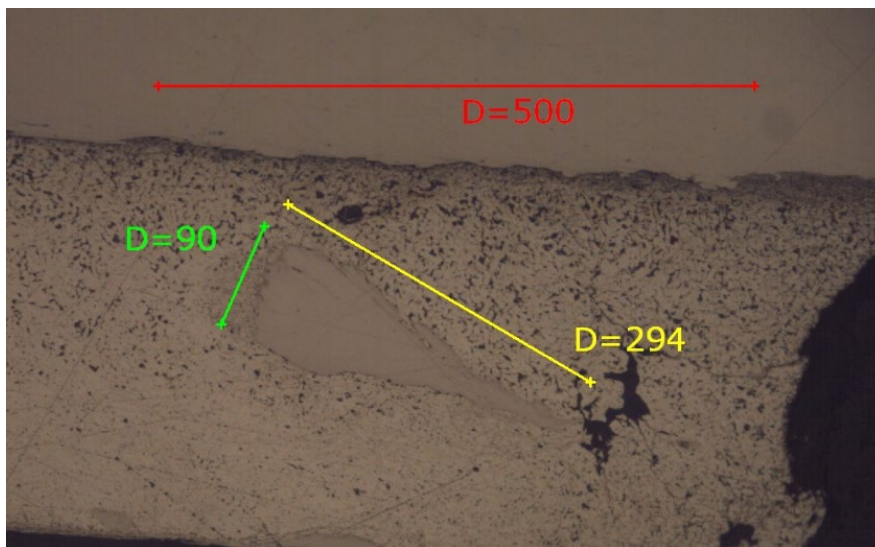


Figura 4.22 Dimensionamento dell'inclusione in figura 4.21

Dall'analisi dei campioni si possono evincere sostanzialmente 2 gruppi di difetti. Sono stati presi in esame i difetti più vistosi di ciascun gruppo, in particolare, per il primo gruppo è stato analizzato il campione n°1 che presenta la stessa difettosità della totalità dei campioni. In Figura 4.14 si può notare un effetto “bambù” sulla superficie del filo, denominato così per l’analogia alla conformazione delle omonime canne, dovuto alla disomogeneità di rivestimento di zinco sul filo come si evince dalla Figura 4.15.

Difettosità di questo tipo dipendono dalle condizioni di rimozione del rivestimento di zinco o Galfan durante la fase di drenaggio; in particolare dipendono dalla velocità del filo, dalle vibrazioni del filo, dalla sua centratura e dal flusso di azoto insufflato dalle busette durante questa fase.

Le difettosità riscontrate nel secondo gruppo sono costituite da inclusioni presenti all'interno dello strato di Galfan (Figura 4.19, 4.21, 4.22). In particolar modo si è andati ad approfondire tramite osservazione al SEM con analisi EDX la natura chimica delle inclusioni presenti nei campioni 8 e 9.

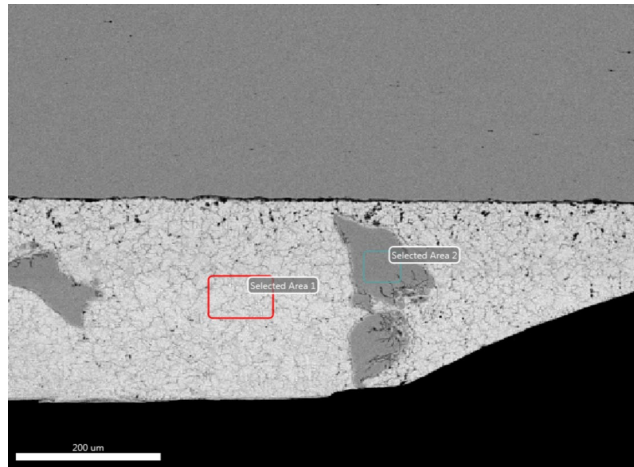
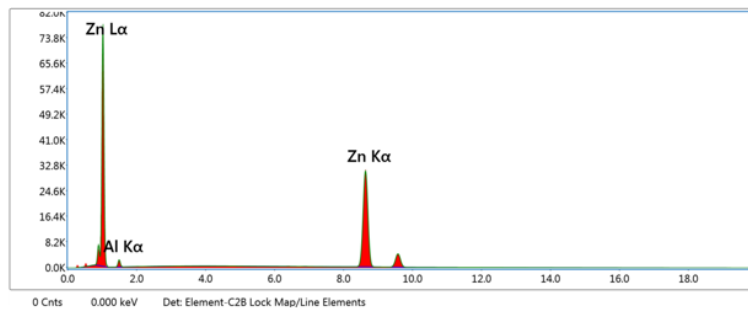


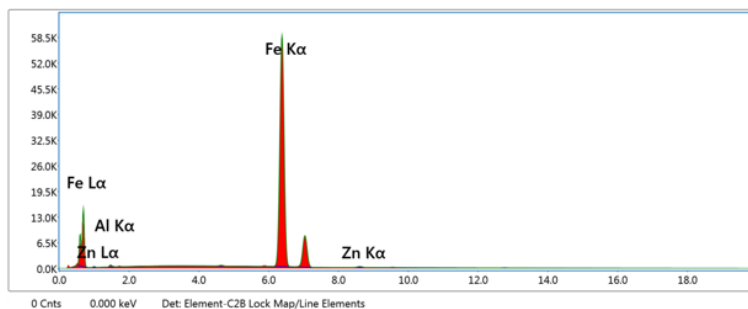
Figura 4.23 Tratto di filo n°8 su cui è stata fatta l'analisi EDX



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Kratio	Z	A	F
AlK	6.76	14.95	177.87	0.0106	1.1373	0.1379	1.0008
ZnK	93.24	85.05	5104.20	0.9233	0.9888	1.0004	1.0011

Figura 4.24 Spettro dell'analisi EDX sull'area 1 con relative percentuali degli elementi evidenziati



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Kratio	Z	A	F
AlK	1.04	2.14	40.27	0.0022	1.1185	0.1923	1.0017
FeK	98.09	97.13	8355.69	0.9801	0.9989	0.9994	1.0009
ZnK	0.87	0.73	42.39	0.0072	0.9692	0.8427	1.0140

Figura 4.25 Spettro dell'analisi EDX sull'area 2 con relative percentuali degli elementi evidenziati

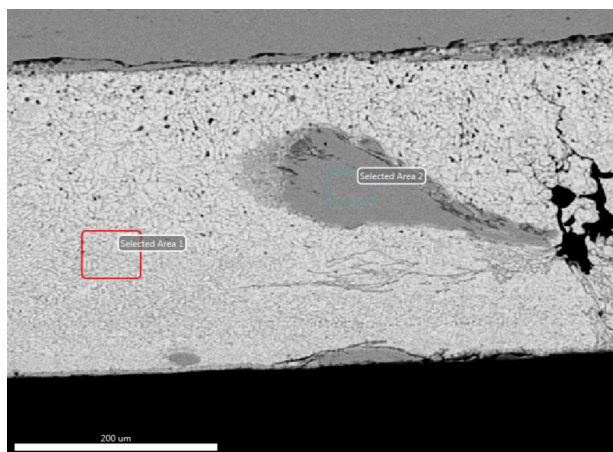
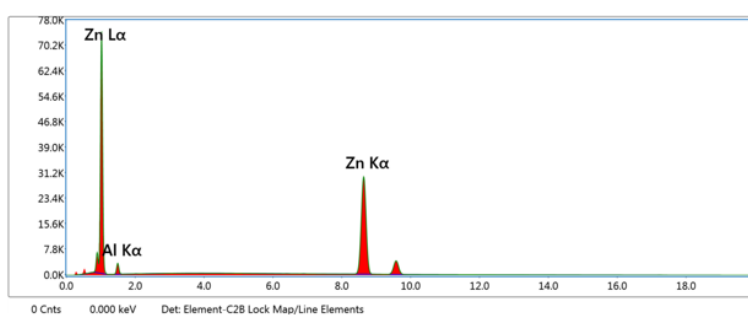


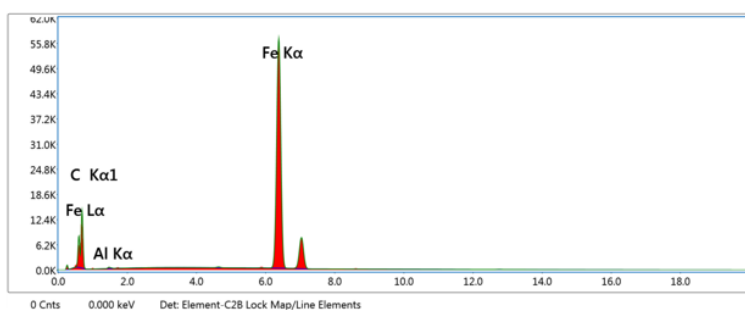
Figura 4.26 Tratto di filo n°9 su cui è stata fatta l'analisi EDX



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Kratio	Z	A	F
AlK	9.56	20.39	257.96	0.0154	1.1326	0.1421	1.0008
ZnK	90.44	79.61	4932.10	0.8920	0.9842	1.0006	1.0016

Figura 4.27 Spettro dell'analisi EDX sull'area 1 con relative percentuali degli elementi evidenziati



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Kratio	Z	A	F
C K	5.12	19.95	54.94	0.0141	1.2495	0.2202	1.0000
AlK	0.66	1.14	26.45	0.0014	1.1008	0.2001	1.0018
FeK	94.22	78.91	8083.97	0.9286	0.9826	1.0027	1.0003

Figura 4.28 Spettro dell'analisi EDX sull'area 2 con relative percentuali degli elementi evidenziati

Dall'analisi EDX di entrambi i campioni è evidente che le inclusioni sono costituite da ferro, mentre il rivestimento è costituito da lega Galfan. Sono state formulate tre ipotesi circa la provenienza delle suddette particelle ferrose intrappolate nel rivestimento:

1. i grumi presenti nel rivestimento sono 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 Galfan sovrassatura la lega di Zn-Al, di conseguenza precipitano in fase di raffreddamento del rivestimento. Pertanto durante il passaggio in bagno Galfan alcuni composti intermetallici Zn-Fe rimangono inglobati nel rivestimento;

2. lo sfregamento del filo sul rullo tuffatore. Le particelle potrebbero provenire direttamente dal filo in acciaio che durante il passaggio in vasca, il suo sfregamento sul tuffatore comporterebbe delle relative deformazioni plastiche che tendono a sollevare scaglie di ferro che poi si staccano durante le fasi di zincatura, rimanendo così intrappolate all'interno del rivestimento;

3. la rugosità superficiale indotta dal decappaggio tende a staccare i grani di ferro deformati durante la trafilatura che restano intrappolati nel rivestimento.

L'analisi metallografica, la conseguente indagine al microscopio elettronico e l'analisi EDX fa propendere per la 2° e 3° ipotesi, piuttosto che per la prima, infatti le dimensioni delle particelle inglobate hanno dimensioni maggiori rispetto a quelle Zn-Fe che solitamente si generano durante la fase di zincatura aventi una composizione percentuale di Fe del 6-7%, mentre nelle analisi effettuate sono prossime al 100%, ricordando che la superficie metallografica viene preparata tramite abrasione quindi si manifesta un inquinamento di Zn.

5. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata la zincatura dei fili in acciaio trafilato andando ad approfondire i difetti superficiali che si sono riscontrati.

È stato analizzato dapprima uno spezzone di filo che presentava delle vistose indentature ripetute su un intero lato dello stesso, osservando che questi difetti sono stati causati da una compressione meccanica, dimostrato dai grani dell'acciaio schiacciati in corrispondenza del difetto.

In seguito sono stati esaminati due campioni di filo con delle protuberanze poste esternamente sul rivestimento di zinco. I grumi depositati sul filo, composti principalmente da zinco, sono da attribuirsi a un problema durante la fase di drenaggio del filo dopo essere stati sottoposti al bagno di zinco.

Infine si è andati porre l'attenzione su alcuni campioni di filo che presentavano difetti tra loro comuni, quindi sono stati suddivisi in due gruppi in base al difetto prendendo in esame solo i campioni con i difetti più vistosi. Nel primo gruppo presentante rigonfiamenti ripetuti, denominato "effetto bambù", è stato supposto che questa difettosità dipende dalle condizioni di rimozione del rivestimento di zinco o Galfan durante la fase di drenaggio. È probabile che le difettosità si verificano quando le condizioni di processo presentano delle discontinuità, come nel caso di ripartenze, velocità del filo o variazione del flusso del gas utilizzato per insufflare azoto tramite le busette.

Le difettosità riscontrate nel secondo gruppo di fili sono costituite da inclusioni presenti all'interno dello strato di Galfan. Durante l'analisi di uno spezzone di filo, è stato dimostrato come queste particelle di natura ferrosa, durante il contatto con il tuffatore si staccavano dal filo per deformazione plastica rimandando inglobate nel rivestimento di Galfan. 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 prossimo al 100%, 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.

BIBLIOGRAFIA

1. Vlastimil Kuklik Ph.D., Jan Kudlacek Ph.D, Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures, Butterworth-Heinemann, 2016
2. Peter Maaß and Peter Peißker, Handbook of Hot-dip Galvanization, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011
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. “Lucidatrice” “Lappatrice” “Inglobatrice” Dispense di Metodologie metallografiche, M. Cabibbo