

POLITECNICO DI MILANO

FACOLTÀ DI INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dei Materiali

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

"Giulio Natta"



**Studio della relazione tra la struttura
cristallografica e il comportamento a
corrosione di depositi di zinco**

Relatore: Antonello Vicenzo

Candidato: Stefano Algeri 750223

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Sommario

Indice delle Figure	4
Indice delle Tabelle	7
Introduzione	9
Capitolo 1 - Stato dell'arte	12
1.1 <i>Lo zinco come rivestimento per l'acciaio</i>	12
1.2 <i>Rivestimenti di zinco: processi</i>	15
1.2.1 <i>Zincatura a caldo</i>	15
1.2.2 <i>Elettrozincatura.....</i>	16
1.2.3 <i>Altre tecniche di deposizione.....</i>	16
1.2.4 <i>La zincatura elettrolitica.....</i>	16
1.2 <i>Il processo di deposizione elettrochimico.....</i>	17
1.3 <i>Meccanismi di trasporto alla superficie</i>	20
1.4 <i>Struttura cristallografica del deposito di zinco</i>	25
1.5 <i>Composizione del bagno e influenza del pH.....</i>	30
1.6 <i>Influenza degli additivi e della granulometria del deposito sulla resistenza alla corrosione</i>	37
1.7 <i>L' elettrodeposizione pulsata.....</i>	40
1.8 <i>Rivestimenti in lega zinco-nichel</i>	41
Capitolo 2 - Procedura sperimentale	42
2.1 <i>Prove potenziodinamiche.....</i>	42
2.2 <i>Prove potenziostatiche</i>	44
2.3 <i>Elettrodeposizione di zinco</i>	46
2.3.1 <i>Elettrodeposizione a impulsi</i>	47
2.3.2 <i>Elettrodeposizione con elettrodo rotante</i>	50
2.4 <i>Diffrazione di raggi X.....</i>	53

2.5 Determinazione dell'orientazione preferenziale del deposito cristallino tramite il metodo di Harris.....	54
2.6 Prove di polarizzazione potenziodinamica.....	56
Capitolo 3 - Studio e caratterizzazione dei depositi di zinco da bagni di solfati.....	60
3.1 Determinazione delle condizioni di lavoro.....	60
3.2 Determinazione del pH di lavoro.....	63
3.3 Influenza dell'agitazione e della densità di corrente.....	70
3.4 Bagni di solfati in presenza di additivi.....	76
3.4.1 Utilizzo del PEG.....	76
3.5 Caratterizzazione morfologica dei depositi di zinco.....	79
3.6 Studio della relazione tra la velocità di corrosione e l'orientazione cristallografica del deposito.....	88
3.6.1 Prove di polarizzazione potenziodinamica in assenza di ossigeno.....	88
3.6.2 Prove di polarizzazione potenziodinamica in presenza di ossigeno.....	91
3.6.3 Prove di corrosione per immersione.....	94
Conclusioni.....	99
Appendice.....	102
SEM.....	102
Bibliografia.....	104

Indice delle Figure

<i>Figura 1.1: Effetto della porosità in un rivestimento anodico rispetto alla base.</i>	13
<i>Figura 1.2: Profili ideali di concentrazione del reagente in funzione della distanza e andamento della corrente in funzione del potenziale. Profilo dello strato diffusivo di Nernst e definizione dello spessore dello strato, δ_N (a). Andamento della concentrazione del reagente (Ox) in funzione della distanza dalla superficie per una serie di valori di corrente; I_L è la corrente limite a cui si ha massima velocità di reazione (b). Andamento dell'intensità di corrente in funzione del potenziale di elettrodo per una reazione completamente reversibile (sotto controllo solo del trasporto di massa) (c).</i>	23
<i>Figura 1.3: Orientazioni cristallografiche su cristalli di zinco hcp.</i>	26
<i>Figura 1.4: Illustrazione schematica di 3 diversi tipi di piani cristallografici dello zinco: (a) basale, (b) piramidale-basale, (c) piramidale.</i>	26
<i>Figura 1.5: Diagramma dell'orientamento cristallografico in funzione della densità di corrente e del pH del bagno.</i>	28
<i>Figura 2.1: Schema dell'elettrodo rotante.</i>	44
<i>Figura 2.2: Grafico corrente vs tempo di una deposizione catodica seguita da dissoluzione anodica su elettrodo rotante in platino.</i>	45
<i>Figura 2.3: Proiezioni e misure della cella elettrolitica: (a) vista 3D trasparente, (b) vista 3D piena, (c) vista dall'alto e (d) vista laterale. Le misure sono espresse in millimetri.</i>	48
<i>Figura 2.4: Schema dell'elettrodo rotante e del terminale contenente il campione in acciaio.</i> .	51
<i>Figura 2.5: Schema della cella di elettrodeposizione.</i>	52
<i>Figura 2.6: Prova di polarizzazione potenziodinamica.</i>	57
<i>Figura 2.7: Calcolo della corrente di corrosione per via grafica, attraverso l'estrapolazione di Tafel.</i>	58
<i>Figura 3.1: Grafico del rendimento in funzione del Duty Cycle.</i>	61
<i>Figura 3.2: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco al variare del Duty Cycle.</i>	62
<i>Figura 3.3: Grafico delle diverse prove potenziodinamiche al variare del pH del bagno.</i>	64
<i>Figura 3.4: Grafico di una prova potenziostatica. In giallo è indicata l'area usata per il calcolo di Q_C e in blu quella usata per calcolare Q_A.</i>	65
<i>Figura 3.5: Grafico del rendimento in funzione del pH.</i>	67

<i>Figura 3.6: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco al variare del pH.</i>	69
<i>Figura 3.7: Grafico delle diverse prove potenziodinamiche al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo rotante.</i>	70
<i>Figura 3.8: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 3,5 e 3000rpm, al variare della densità di corrente di deposizione.</i>	72
<i>Figura 3.9: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 5,5 e 100rpm, al variare della densità di corrente di deposizione.</i>	73
<i>Figura 3.10: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 5,5 e 1000rpm, al variare della densità di corrente di deposizione.</i>	74
<i>Figura 3.11: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 5,5 e densità di corrente di deposizione di 0,1 A/cm², al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo.</i>	75
<i>Figura 3.12: Immagini AFM dei depositi di zinco; a) J=0,05 A/cm² ; b) J=0,2 A/cm²</i>	76
<i>Figura 3.13: Grafico delle prove potenziodinamiche per le soluzioni contenenti 100, 200 e 500ppm di PEG.</i>	77
<i>Figura 3.14: Spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco dei campioni 45 e 51.</i>	79
<i>Figura 3.15: Immagini al SEM dei depositi di zinco in diverse condizioni di deposizione.</i>	80
<i>Figura 3.16: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a pH 5,5 , densità di corrente di 0,05 A/cm² e velocità di rotazione dell'elettrodo variabile: a) 100rpm, b) 1000rpm e c) 3000rpm.</i>	81
<i>Figura 3.17: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a pH 5,5 , densità di corrente di 0,1 A/cm² e velocità di rotazione dell'elettrodo variabile: a) 100rpm, b) 1000rpm e c) 3000rpm.</i>	82
<i>Figura 3.18: Diagramma di Pourbaix dello zinco.</i>	83
<i>Figura 3.19: Rappresentazione schematica dell'effetto dell'agitazione sull'aumento del pH superficiale.</i>	83
<i>Figura 3.20: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a pH 5,5 , densità di corrente di 0,2 A/cm² e velocità di rotazione dell'elettrodo variabile: a) 100rpm, b) 1000rpm e c) 3000rpm.</i>	85
<i>Figura 3.21: Immagini SEM di depositi di zinco a densità di corrente di 0,1 A/cm², velocità di rotazione di 100rpm e pH variabile.</i>	86
<i>Figura 3.22: Immagini SEM di alcuni particolari dei depositi di zinco a pH 3.</i>	86

<i>Figura 3.23: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a velocità di rotazione dell'elettrodo di 100rpm, densità di corrente di 0,1 A/cm² e pH variabile: a) 4, b) 3 e c) 1,5.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.24: Schema delle reazioni che avvengono sulla superficie del campione durante una deposizione da bagni con pH < 4.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 3.25: Andamento dell'indice M_{hkl} in funzione dalle densità di corrente di corrosione per i diversi piani cristallografici.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 3.26: Calcolo della corrente di corrosione per via grafica.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 3.27: Andamento dell'indice M_{hkl} al variare dalle densità di corrente di corrosione per i diversi piani cristallografici.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 3.28: Spettri di diffrazione di raggi-X per i depositi di zinco usati per le prove di immersione.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3.29: Andamento della perdita di peso in relazione al tempo.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 3.30: Grafico dell'andamento della J_{corr} rispetto al tempo.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.31: Andamento dell'indice M_{hkl} al variare dalle densità di corrente di corrosione per i diversi piani cristallografici.....</i>	<i>98</i>

Indice delle Tabelle

<i>Tabella 2.1: Parametri operativi dell'elettrodeposizione di zinco.</i>	46
<i>Tabella 3.1: Parametri operativi per l'elettrodeposizione pulsata e calcolo del rendimento.</i>	60
<i>Tabella 3.2: Calcolo del rendimento della corrente attraverso l'utilizzo di Q_A e Q_C, al variare del pH.</i>	66
<i>Tabella 3.3: Composizione del bagno di deposizione e condizioni operative.</i>	67
<i>Tabella 3.4: Calcolo del rendimento attraverso l'utilizzo della massa prima e dopo deposizione, al variare del pH.</i>	68
<i>Tabella 3.5: Valore dell'indice M_{hkl} per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare del pH.</i>	68
<i>Tabella 3.6: Calcolo del rendimento in funzione dello zinco deposto e valore dell'indice M_{hkl} per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della densità di corrente di deposizione.</i>	71
<i>Tabella 3.7: Calcolo del rendimento in funzione dello zinco deposto e valore dell'indice M_{hkl} per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della densità di corrente di deposizione.</i>	72
<i>Tabella 3.8: Valore dell'indice M_{hkl} per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della densità di corrente di deposizione.</i>	73
<i>Tabella 3.9: Valore dell'indice M_{hkl} per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo.</i>	74
<i>Tabella 3.10: Calcolo del rendimento delle prove potenziostatiche in presenza di PEG.</i>	77
<i>Tabella 3.11: (a) parametri di deposizione; (b) valore degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici per i campioni 45 e 51.</i>	78
<i>Tabella 3.12: Calcolo della velocità di corrosione e del valore degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici. I parametri operativi delle prove ed il valore del pH del bagno sono indicati rispettivamente nella prima e nella seconda colonna.</i>	89
<i>Tabella 3.13: Calcolo della velocità di corrosione e del valore degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici.</i>	92
<i>Tabella 3.14: Parametri operativi delle prove di deposizione per i campioni</i>	94

Tabella 3.15: Valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco nei diversi depositi. 95

Tabella 3.16: (a) valori delle diverse pesate effettuate in relazione al tempo trascorso; (b) calcolo del delta delle diverse pesate rispetto al peso iniziale P_0 96

Tabella 3.17: Calcolo della velocità di corrosione media per i diversi campioni. 97

Introduzione

La protezione contro la corrosione delle automobili è un problema di grande importanza economica, sia dal punto di vista dell'economia nazionale che per il singolo proprietario dell'auto privata. Numerosi sono i rapporti che testimoniano come il costo annuale legato alla corrosione nel settore automobilistico raggiunga cifre molto importanti; basti pensare che nei soli Stati Uniti, vengono spesi annualmente circa 16 miliardi di dollari per questo tipo di problema^[1]. La corrosione si verifica spesso in zone che non ricevono un corretto trattamento durante la produzione a causa di un accesso limitato o in fessure che raccolgono lo sporco, sale e umidità.

La preoccupazione delle case automobilistiche per la protezione contro la corrosione può essere riassunta dal target 10-2-5 della General Motors che significa 10 anni di protezione dalla perforazione, 5 anni dalla corrosione esterna (danneggiamento del rivestimento per sfogliatura o scheggiamento e conseguente corrosione del substrato con affioramento di ruggine) e 2 anni dalla corrosione del vano motore. Questi obiettivi sono raggiunti principalmente trattando l'acciaio con un rivestimento di zinco o di sue leghe.

Il rivestimento di zinco protegge l'acciaio dalla corrosione attraverso uno o più dei seguenti meccanismi:

- Barriera: l'acciaio è isolato dall'ambiente corrosivo dal rivestimento di zinco.
- Galvanico: l'acciaio che non è coperto dal rivestimento di zinco per via di difetti o mancanze, è galvanicamente protetto dalla dissoluzione preferenziale del rivestimento di zinco e dalla concomitante polarizzazione catodica dell'acciaio.
- Prodotti di corrosione dello zinco: l'acciaio che non è coperto dal rivestimento di zinco per via di difetti o mancanze è protetto da uno strato barriera di prodotti di corrosione. Il pH elevato alla superficie dell'acciaio protetto catodicamente promuove la deposizione di zinco disciolto in forma di idrossido e composti correlati.

Secondo un recente rapporto sull'industria automobilistica europea, in media, il 40% del corpo di un'automobile è zincato, di cui un terzo a caldo e i restanti due terzi tramite zincatura elettrolitica. Le plastiche rappresentano una frazione significativa ma limitata dei materiali impiegati nella realizzazione della scocca (poco più del 10%) cosicché il 25% del costo di produzione della carrozzeria è dovuto alla protezione contro la corrosione. Il corpo di una macchina del peso di 300 kg comprende 22 kg di materiali di protezione contro la corrosione, di cui lo zinco ricopre una parte molto significativa.

Il rivestimento della lamiera di acciaio (acciaio basso-legato laminato a freddo o acciai micro-legati ad alta resistenza) consiste generalmente di cinque strati: uno strato di zinco o leghe di zinco, uno di fosfatazione, un rivestimento organico elettrodeposto, uno strato di colore applicato a spray e un rivestimento finale autopulente (trasparente).

La lamiera di acciaio può essere zincata mediante diversi metodi; zincatura a caldo, zincatura Galvanneal, elettrodeposizione di zinco e sue leghe (Zn-Ni o Zn-Fe). La lamiera zincata a caldo è stato il primo prodotto largamente usato per le carrozzerie delle auto ed è ampiamente usato anche oggi per molte componenti interne, con uno spessore dello strato di zinco di 6-20 μm . Una lamiera zincata a caldo costa circa il 20% in più di un acciaio non rivestito.

La zincatura Galvanneal si ottiene mediante ricottura della lamiera zincata a caldo formando un rivestimento di lega Zn-Fe di fase δ (~10% Fe). Questo tipo di rivestimento è molto usato per le parti esposte, con uno spessore che varia tra 6 e 12 μm . Lo spessore tipico per lamiera destinata all'industria automobilistica è 7 μm (~50 g m^{-2} Zn).

La zincatura elettrolitica è attualmente il sistema più utilizzato come rivestimento esterno per via dello spessore generalmente uniforme e le caratteristiche superficiali del deposito che sono migliori rispetto a quelle ottenute con una zincatura a caldo. Una lamiera che ha subito zincatura elettrolitica costa il 40% in più di un pannello non trattato. Gli spessori generalmente usati variano tra 5 e 14 μm per lato.

Rivestimenti elettrolitici in lega zinco-nichel contengono generalmente dal 10 al 14% di nichel. Sono elettrodeposti con un processo simile a quello per i rivestimenti di zinco puro ma con un elettrolita differente. Gli spessori vanno mediamente dai 3 ai 7 μm e lo zinco-nichel è utilizzato per pannelli sia interni che esterni.

La zincatura elettrolitica di leghe zinco-ferro, con tenore in ferro fino a 15%, è usata con spessori di 7 μm per lato, ed è adatta sia per rivestimenti interni che esterni.

La zincatura è un processo fondamentale per l'industria automobilistica ed è per questo che vengono continuamente studiati e sperimentati nuovi metodi di deposizione e nuovi tipo di rivestimenti in zinco. Le motivazioni principali della ricerca sono il tentativo di ridurre il peso dei veicoli (e di conseguenza il consumo), diminuire il costo delle lavorazioni ed aumentare le prestazioni e la resistenza alla corrosione.

Nel corso degli ultimi anni il settore dell'automotive ha visto crescere l'importanza della zincatura elettrolitica con lega Zn-Ni che garantisce una resistenza alla corrosione più elevata rispetto al rivestimento in solo zinco. Il costo di tale processo è però sensibilmente superiore a quello con zinco puro e ciò è dovuto principalmente al costo del nichel. Inoltre, l'attuale tendenza della legislazione europea sulla restrizione d'uso di sostanze potenzialmente cancerogene pone in prospettiva l'esigenza di trovare alternative alla lega Zn-Ni.

Con questa tesi si è voluto studiare l'influenza dell'orientamento preferenziale dello strato di zinco elettrolitico sul comportamento a corrosione in vista di uno sviluppo del processo di zincatura più specificamente finalizzato al controllo dell'orientazione cristallografica preferenziale secondo i piani basali (002). Infatti uno strato di zinco fortemente orientato potrebbe garantire una protezione dalla corrosione paragonabile con quella delle leghe in zinco-nichel con un notevole vantaggio dal punto di vista economico.

Capitolo 1 - Stato dell'arte

1.1 Lo zinco come rivestimento per l'acciaio

L'impiego dei rivestimenti metallici ed in particolare dello zinco, costituisce uno dei metodi più comuni di prevenzione contro la corrosione. I metalli e le leghe possono essere ordinati a seconda della loro elettronegatività e divisi quindi in base al loro comportamento in anodici e catodici. Quando un metallo con un comportamento anodico (tendenza a perdere elettroni), viene connesso elettricamente a un metallo con comportamento catodico ed entrambi vengono immersi in un elettrolita, si crea una cella galvanica e si instaura un flusso di elettroni dal metallo più anodico a quello più catodico. La differenza di potenziale tra i due metalli costituisce la forza motrice del processo.

La principale caratteristica dello zinco nei confronti del ferro, la protezione contro la corrosione atmosferica, discende quindi proprio dalla serie elettrochimica dei metalli. E' noto con il termine di "corrosione galvanica" quel tipo di corrosione che si manifesta tra coppie di metalli diversi in presenza di un elettrolita. Essa intacca solitamente il metallo meno nobile perché meno elettropositivo. Questa gerarchia tra metalli diversi viene determinata dal loro potenziale elettrochimico classificandoli così dai meno elettropositivi (meno nobili) ai più elettropositivi (più nobili) nell'ordine seguente:

Elemento	E° (volt)
Mg	-2,34
Al	-1,67
Zn	-0,76
Cr	-0,71
Fe	-0,44
Ni	-0,23
Sn	-0,14
Cu	+0,35
Ag	+0,8
Au	+1,42

Nel caso della protezione del ferro, se si sceglie un rivestimento più nobile del metallo rivestito, ad esempio stagno su ferro, la protezione è dovuta esclusivamente alla resistenza contro la corrosione presentata dalla barriera del rivestimento stesso, che deve essere continuo e privo di pori. Quando per una qualsiasi ragione il rivestimento viene ad essere interrotto in un punto in modo che resti scoperta la superficie del metallo sottostante, in quel punto si viene a formare un elemento galvanico locale che corrode il ferro molto più energicamente che non in assenza del rivestimento^[2].

Se invece il metallo che costituisce il rivestimento risulta meno nobile del materiale metallico ricoperto, le eventuali discontinuità del rivestimento, e in particolare quindi la sua porosità, perdono in gran parte il loro carattere di pericolosità, in quanto è il metallo stesso del rivestimento che in tal caso assume funzionamento anodico e subisce attacco (Figura 1.1 a, b).

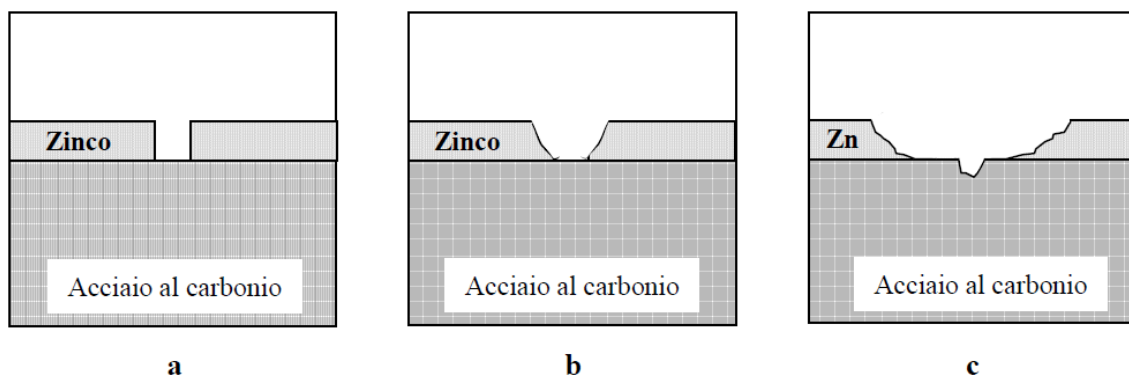


Figura 1.1: Effetto della porosità in un rivestimento anodico rispetto alla base.

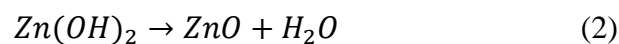
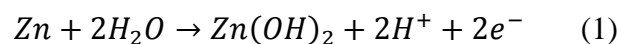
Rivestimenti di questo tipo sono quelli di zinco e in certi ambienti anche quelli di stagno su acciaio. L'estensione della superficie del metallo ricoperto su cui si esplica l'azione protettiva del rivestimento, è legata alla geometria dell'accoppiamento e alla conducibilità dell'ambiente aggressivo. Ad esempio, per rivestimenti di zinco su acciaio, una zona scoperta di poco più di 1 mm di diametro può, in atmosfera o in acqua distillata, presentare al centro segni di corrosione, (Figura 1.1 c) mentre invece in acqua salmastra o di mare, esercitandosi l'azione protettiva a distanza in virtù dell'elevata conducibilità dell'elettrolita, l'attacco corrosivo sull'acciaio non si manifesta anche in presenza di ampie zone scoperte. Anche per i rivestimenti anodici rispetto alla base (ad esempio nel caso di una lamiera zincata) a contatto con acqua di adeguata durezza, l'alcalinità prodotta alla superficie catodica causa la separazione di carbonati con

conseguente sigillatura dei pori o dei difetti. Se la base è costituita da un metallo suscettibile di infragilimento da idrogeno l'accoppiamento con materiali meno nobili va discusso caso per caso.

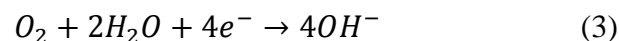
Particolarmente importanti dal punto di vista corrosionistico sono la continuità e l'uniformità del rivestimento, nonché l'assenza di porosità dei depositi. Infatti, se il rivestimento è continuo e non poroso, la protezione nei confronti della base risulta completa, potendo l'attacco corrosivo interessare solo il materiale che costituisce il rivestimento stesso. Nel caso contrario si forma una coppia galvanica in corto circuito, costituita dal rivestimento e dalle aree scoperte dalla base, il cui funzionamento, a seconda che il rivestimento funga da anodo o viceversa da catodo rispetto alla base stessa, può offrire a questa una protezione di tipo elettrico oppure stimolarne l'attacco come descritto precedentemente. Le imperfezioni si possono anzitutto generare durante la preparazione del rivestimento. Spesso il metallo non si deposita o non aderisce alla base o si deposita in forma eccessivamente porosa perché i rivestimenti sono stati applicati su superfici non pretrattate in modo adeguato, o per errate condizioni operative, ad esempio nel caso di depositi galvanici perché si è operato a densità di corrente eccessiva.

Un breve riepilogo dei meccanismi di corrosione atmosferica dello zinco è stato dato da Graedel. Le reazioni di corrosione dello zinco si possono riassumere nel modo seguente:

Reazione anodica



Reazione catodica



Quando lo strato di zinco si corrode, si forma $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (1) che ricopre la superficie. Dal momento che la conducibilità elettrica di $\text{Zn}(\text{OH})_2$ è bassa, la riduzione di ossigeno è ritardata(3).

$Zn(OH)_2$ è, tuttavia, trasformato in ZnO dalla reazione (2). ZnO è un semiconduttore di tipo n e quindi è meno efficace nel sopprimere la reazione (3), consentendo in tal modo il progresso della corrosione. Se la reazione (2) è inibita, la corrosione può essere ritardata. È stato osservato che la lega di zinco-nichel inibisce la reazione (2) migliorando così la resistenza alla corrosione del rivestimento.

1.2 Rivestimenti di zinco: processi

Esistono diversi processi attraverso i quali è possibile creare un rivestimento protettivo di zinco su una superficie di acciaio. In questo paragrafo verranno descritti ed analizzati i principali metodi utilizzati^[3].

1.2.1 Zincatura a caldo

Nella zincatura a caldo, l'acciaio da zincare è totalmente immerso in un bagno di zinco fuso. È il processo più antico di zincatura ma ancora oggi molto utilizzato per la finitura in continuo di semilavorati come tubi, lamiere e fili. D'altra parte il vantaggio fondamentale di zincare dopo fabbricazione sta nel fatto che lo zinco va a coprire anche bordi e saldature proteggendole dalla corrosione.

Il deposito che si forma è costituito da una serie di strati di composizione differente. Partendo dallo strato di acciaio di base, si trovano diversi strati a composizione di zinco differente, fino ad arrivare allo strato più esterno costituito unicamente da zinco puro. La struttura del deposito e lo spessore dipendono dalla composizione e dalle condizioni del substrato e dai fattori precedentemente citati, che influenzano la zincatura. Lo spessore del deposito è influenzato dal tempo di immersione e dalla velocità di passaggio dei pezzi nel bagno. La temperatura del bagno varia tra i 430 e i 470 °C ed ha un effetto poco significativo sulla natura del deposito.

Il rivestimento può essere applicato attraverso un processo continuo detto Sandzimir che utilizza nel bagno di zinco una piccola quantità di alluminio come inibitore di reazione, producendo così un rivestimento a microstruttura e composizione controllata (in fase η o δ , a seconda del tipo di substrato: acciaio extra-dolce o microalligato, rispettivamente)

e con una duttilità che permette di effettuare l'imbutitura e la piegatura senza danneggiare il rivestimento.

Prima che i componenti in acciaio siano immersi nello zinco fuso è necessario rimuovere i residui di ruggine e incrostazioni. Solitamente si fa un decapaggio in una soluzione acida. Per rimuovere i residui dello stampaggio e la grafite che resta in superficie, viene generalmente usata una sabbiatura seguita poi da decapaggio. È fondamentale in questo tipo di zincatura per avere una buona qualità, controllare la temperatura, la pulizia e il flusso nel bagno.

1.2.2 Elettrozincatura

L'elettrozincatura è il processo di elettrodeposizione di zinco su acciaio, lamiera, filo, tubo, eseguito in impianti continui ad elevata velocità.

L'elettrodeposizione di zinco consente di ottenere un rivestimento sottile e uniforme di zinco puro, ideale per un successivo trattamento di verniciatura. L'elettrozincatura su acciaio è prodotta tramite elettrodeposizione di un film di zinco aderente sulla lamiera o su filo.

Il rivestimento di zinco puro che si forma è molto duttile ed ha una ottima adesione, questo fa sì che i manufatti in acciaio che hanno subito tale trattamento, abbiano ottime proprietà di lavorabilità e possano essere piegati senza che si verifichi la rottura dello strato. La superficie ha una tessitura liscia che può variare aggiungendo additivi al bagno di deposizione.

1.2.3 Altre tecniche di deposizione

La termospruzzatura e la deposizione meccanica sono altri due metodi di deposizione dello zinco che trovano applicazione limitate.

1.2.4 La zincatura elettrolitica

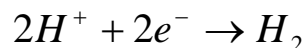
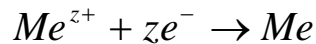
La zincatura elettrolitica consiste nel porre gli oggetti da zincare (precedentemente trattati in modo opportuno) come catodo in un bagno elettrolitico. Gli articoli da zincare sono posti su degli appositi telai e quindi immersi nel bagno di zincatura. Nello stesso bagno sono immersi (rispettando alcuni principi geometrici) alcune barre del metallo da depositare collegate all'anodo e nel bagno sali solubili del metallo da depositare.

Quando si alimenta la corrente gli ioni positivi del metallo da depositare migrano verso il polo negativo, dove si scaricano depositandosi sotto forma di uno strato metallico continuo. Al polo positivo si ha invece la dissoluzione del metallo con la formazione di ioni in soluzione, che vanno a reintegrare gli ioni scaricati al catodo. La reazione complessiva è una ossidoriduzione, come risultato della ossidazione anodica del metallo che si scioglie perdendo elettroni e della riduzione catodica dello ione che si deposita come metallo acquisendo elettroni. Il processo può essere svolto con corrente continua o pulsata.

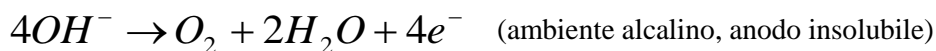
1.2 Il processo di deposizione elettrochimico

Nel presente lavoro di tesi, il metodo utilizzato per deporre lo zinco sul substrato di acciaio è stato la deposizione elettrochimica. L'elettrodeposizione consiste nella riduzione catodica su substrati conduttori di ioni metallici presenti in fase acquosa e un sistema elettrochimico è costituito da una catena di conduttori elettronici e ionici^[4]. Le reazioni elettrochimiche prevalenti che hanno luogo agli elettrodi sono le seguenti:

Processi catodici:



Processi anodici:



dove Me^{z+} è lo ione del metallo da deporre e Me è il metallo elettrodeposto (nel nostro caso lo zinco).

I metalli e le leghe più comunemente impiegati come substrato per rivestimenti galvanici sono: acciai comuni e basso-legati, acciaio inossidabile, alluminio e sue leghe, rame e sue leghe (ottone, bronzi e Cu-Be), leghe di titanio e leghe di magnesio. Tra i materiali polimerici: ABS, miscele ABS-policarbonato e poliammide.

I rivestimenti metallici ottenuti per elettrodeposizione sono: zinco, rame, cromo, nichel, argento, oro, platino, rutenio, rodio, palladio, stagno, piombo, cadmio, indio, ferro. Per ciascuno di questi vi sono, in genere, vari processi che si differenziano per la composizione chimica dei bagni elettrolitici e per l'applicazione finale dei riporti.

I componenti base di un bagno galvanico sono sali inorganici o organici del metallo o dei metalli da depositare, eventuali leganti (anioni o specie neutre), acidi o basi per aumentare la conducibilità, agenti tampone per stabilizzare e controllare il pH dell'elettrolita. Altre specie, sia organiche che inorganiche, sono aggiunte con specifiche funzioni.

Gli elettroliti acidi sono in genere a base di un sale semplice del metallo (solfato o cloruro) e dell'acido corrispondente, la cui elevata concentrazione è motivata sia dal suo ruolo di elettrolita di supporto sia dall'opportunità di avere un pH stabile.

I bagni alcalini sono di norma complessi: quelli a base cianuro sono usati per la deposizione di rame, argento, leghe di oro e zinco. Una caratteristica fondamentale di questi bagni, è il rapporto tra concentrazione di cianuro e concentrazione dello ione metallico. Questo rapporto ha un'influenza notevole sul potere penetrante ovvero sull'uniformità di spessore del rivestimento che si ottiene su un determinato oggetto.

I processi di elettrodeposizione sono sempre il risultato del concorso di più reazioni, anche se, nella maggior parte dei casi, le reazioni competitive rispetto alla riduzione del metallo hanno un'incidenza limitata sul rendimento di corrente.

La più comune reazione catodica è la scarica di idrogeno. Altre possibili reazioni sono la riduzione catodica o ossidazione anodica di impurità, additivi e loro prodotti di decomposizione chimica.

Il processo chimico risultante dalle semi-reazioni anodiche e catodiche che hanno luogo in un sistema elettrochimico è rappresentabile con l'equazione di reazione:

$$\sum \nu_y Y$$

dove ν_y sono i coefficienti stechiometrici in valore e segno (positivi se prodotti, negativi se reagenti) e Y sono le specie che prendono parte al processo elettrochimico. Naturalmente è possibile che il bilancio materiale globale di un sistema elettrochimico sia rappresentato da più di una equazioni di reazione.

Se la reazione di conversione di Y è l'unico processo elettrodico, la massa depositata o disciolta della specie Y , a seguito della circolazione di una carica q , è data da:

$$m_y = n_y PM_y = \nu_y \frac{q}{zF} PM$$

indicando con PM_Y il peso molecolare della specie Y e zF carica elettrica necessaria per trasformare una mole di sostanza.

Si definisce e_y [g/Ah] come equivalente elettrochimico della specie Y : questo parametro è un'indice della massa della specie Y -esima trasformata in una reazione elettrodica per una mole di elettroni.

$$e_y = \frac{m_y}{\nu_y q} = \frac{PM_y}{zF}$$

Il rendimento di corrente per una specie Y si definisce dunque come il rapporto tra l'equivalente elettrochimico reale di reazione e quello teorico. Essendo la densità di un rivestimento

$$\rho = \frac{m_y}{As}$$

dove A è la sezione di area dell'elettrodo attraverso cui circola la corrente e s è lo spessore medio depositato o disciolto a seguito della reazione, la relazione tra spessore medio e tempo di deposizione è:

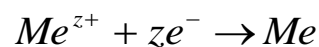
$$s = \frac{m_y}{A\rho} = \frac{e_y q}{A\rho} = \frac{e_y it}{\rho}$$

considerando la carica q il prodotto della densità di corrente i per il tempo t di deposizione.

Il rendimento di corrente di un bagno galvanico dipende da numerosi fattori, primi fra tutti la natura dell'elettrolita e i parametri di processo utilizzati.

La cinetica di un processo elettrochimico dipende dalla velocità dei singoli stadi elementari. Tralasciando quei fenomeni a cui sono associati effetti dissipativi in generale trascurabili (eventuale diffusione superficiale, incorporazione o rimozione di un atomo nel/dal reticolo cristallino), le diverse condizioni di controllo cinetico che possono incontrarsi nei processi elettrochimici industriali sono sostanzialmente le seguenti: controllo cinetico di attivazione; di trasporto di massa; di reazione chimica.

La reazione catodica



consiste di tre stadi consecutivi:

1. trasporto di reagente dalla massa (*bulk*) della soluzione alla superficie dell'elettrodo;
2. trasferimento di elettroni con riduzione del reagente;
3. eventuale ossidazione del reagente e trasporto del prodotto dalla superficie dell'elettrodo alla massa dell'elettrolita.

1.3 Meccanismi di trasporto alla superficie

Il trasporto di massa, o trasporto ionico, nelle celle elettrochimiche è il risultato di tre diversi contributi: diffusione, convezione e migrazione. I diversi meccanismi operanti sono innescati dai gradienti di potenziale e di concentrazione presenti nel sistema elettrochimico, distribuiti nell'elettrolita o localizzati in prossimità della superficie dell'elettrodo, e dalla velocità di flusso convettivo della soluzione^[5].

La migrazione è il moto di una specie carica sotto l'azione di un gradiente di potenziale (campo elettrico); è determinata da forze elettrostatiche e quindi dipende dal segno e dal valore della carica degli ioni.

La diffusione è il moto di una specie sotto l'azione di un gradiente di concentrazione. A causa della trasformazione chimica della specie elettroattiva alla superficie dell'elettrodo, vi è sempre un sottile strato di elettrolita a contatto della superficie elettrodica entro il quale si sviluppa un gradiente di concentrazione per la specie reagente e/o prodotta.

La convezione è il moto delle specie presenti in movimentazione o circolazione forzata del fluido, ad esempio per mezzo di un dispositivo di agitazione meccanica o un apparato di pompaggio, o alla movimentazione degli elettrodi. Nel caso di "convezione naturale", piccole differenze di densità della soluzione (provocate da variazioni chimiche sulla superficie dell'elettrodo o da fluttuazioni localizzate di temperatura) sono responsabili del gradiente di velocità. La "convezione forzata" è il meccanismo dominante del trasporto di massa ed è ottenuta mediante il movimento dell'elettrodo o dell'elettrolita.

In elettrodeposizione il trasporto della specie elettroattiva per migrazione non ha di regola importanza, poiché le soluzioni contengono un'elevata concentrazione di elettrolita di supporto.

Se la cinetica del processo è controllata unicamente dal trasporto di massa (convettivo-diffusivo) la reazione decorre alla massima velocità consentita dalla velocità di apporto del reagente all'interfaccia, cioè alla densità di corrente limite di diffusione.

In queste condizioni la cinetica elettrochimica determinata dagli effetti di barriera all'interfaccia non è più rilevante.

La resistenza cinetica dovuta al trasporto di massa si presenta in condizioni di bassa concentrazione del reagente, di insufficiente o nulla agitazione dell'elettrolita (soluzione stagnante) o di elevata densità di corrente di deposizione.

Il flusso molare di una specie, cioè la quantità della specie che attraversa nell'unità di tempo una superficie di area unitaria, si esprime come:

$$\frac{i}{zF} = \frac{I}{AzF} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$$

dove i è la densità di corrente (cioè l'intensità di corrente I per unità di area elettrodica A), F è la costante di Faraday e z l'equivalenza di reazione.

Se la diffusione è l'unico meccanismo di trasporto di massa operante, il flusso può essere messo in relazione con il gradiente di concentrazione del reagente, dc/dx , mediante la prima legge di Fick (si ammettono condizioni di diffusione lineare; x è la coordinata lungo la direzione normale alla superficie dell'elettrodo):

$$\frac{i}{zF} = -D \frac{dc}{dx}$$

dove D è il coefficiente di diffusione della specie e c la sua concentrazione. Questa espressione è valida per il caso di diffusione lineare verso elettrodo piano, assumendo cioè che la concentrazione vari solo in direzione perpendicolare alla superficie dell'elettrodo. Il segno negativo significa che le specie diffondono da una porzione di soluzione più concentrata ad una più diluita.

Si consideri ora la reazione catodica complessiva; per la legge di conservazione della massa, sulla superficie dell'elettrodo ($x = 0$), in ogni istante deve valere il bilancio: flusso del reagente = flusso molare faradico = flusso del prodotto:

$$-D_{Oss} \left(\frac{\delta c_{Oss}}{\delta x} \right)_{x=0} = \frac{i}{zF} = D_{Rid} \left(\frac{\delta c_{Rid}}{\delta x} \right)_{x=0}$$

dove c_{Oss} e c_{Rid} rappresentano rispettivamente le concentrazioni delle specie ossidate e ridotte, mentre D_{Oss} e D_{Rid} sono i loro coefficienti di diffusione. Con riferimento alla reazione di riduzione alla superficie dell'elettrodo risulta

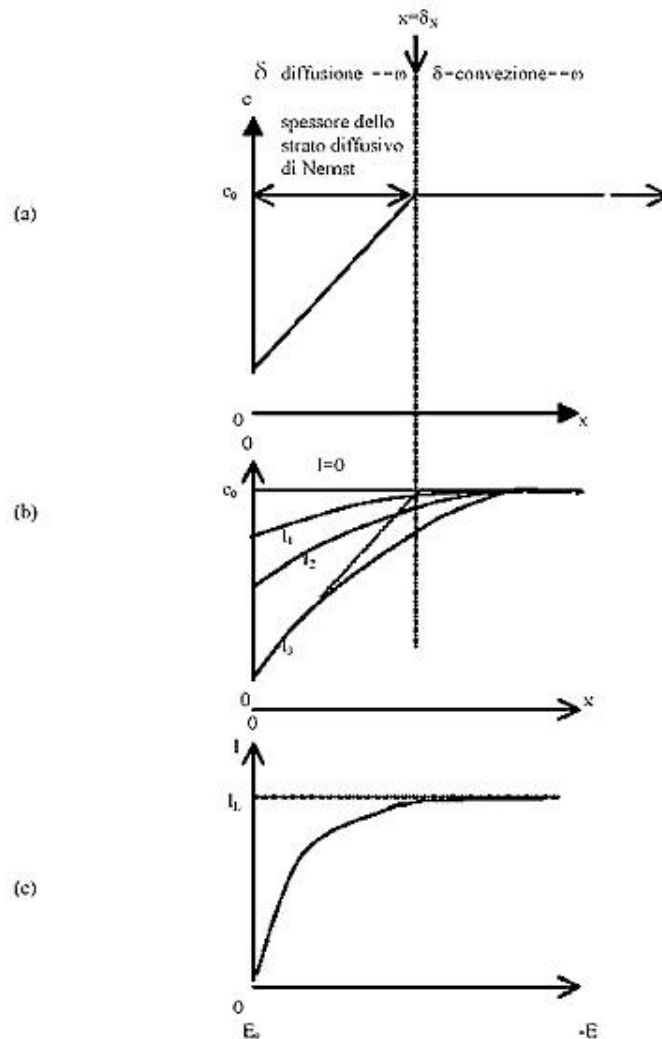
$$i = -zFD_{Oss} \left(\frac{\delta c_{Oss}}{\delta x} \right)_{x=0}$$

Nella maggior parte dei casi pratici si è sempre in presenza di fenomeni di convezione: per esempio, l'elettrolita può essere pompato nella cella o agitato con gorgogliamento di aria, meccanicamente o a causa dell'evoluzione di gas agli elettrodi; oppure è l'elettrodo ad essere mantenuto in movimento con moto alternativo, mediante vibrazione o rotazione. Nel caso di un sistema statico elettrodo-elettrolita, si instaurano condizioni di convezione naturale, a seguito di differenze di densità (o di temperatura) negli strati di elettrolita adiacenti l'elettrodo.

La combinazione di convezione e diffusione può produrre profili complessi di velocità e di concentrazione in prossimità della superficie elettrodica. Il modo più semplice, per formalizzare questa condizione è noto come modello dello strato di diffusione di Nernst.

Questo modello ipotizza che lo strato di elettrolita prossimo alla superficie dell'elettrodo possa essere suddiviso in due zone, come indicato in Figura 1.2(a).

Figura 1.2: Profili ideali di concentrazione del reagente in funzione della distanza e andamento della corrente in funzione del potenziale. Profilo dello strato diffusivo di Nernst e definizione dello spessore dello strato, δ_N (a). Andamento della concentrazione del reagente (Ox) in funzione della distanza dalla superficie per una serie di valori di corrente; I_L è la corrente limite a cui si ha massima velocità di reazione (b). Andamento dell'intensità di corrente in funzione del potenziale di elettrodo per una reazione completamente reversibile (sotto controllo solo del trasporto di massa) (c).



Vicino alla superficie si assume che esista uno strato stagnante (di spessore δ_N), nel quale l'unico meccanismo di trasporto di massa è la diffusione. All'esterno di questo strato, $x \geq \delta_N$, si ha soltanto il campo di moto convettivo. In realtà, per $x = \delta_N$, non si ha una netta demarcazione tra diffusione pura e convezione pura; si ha invece una transizione graduale, come è posto in evidenza in Figura 1.2(b).

Si consideri una reazione sotto controllo di trasporto di massa e una serie di valori di intensità di corrente, da zero ($I = 0$) al valore per cui si ha la massima velocità di reazione ($I = I_L$), in altre parole, si considera la formazione dello strato limite diffusivo dopo chiusura del circuito con tensione di cella imposta sufficientemente grande.

A circuito aperto, la concentrazione del reagente è uguale a quella nella massa dell'elettrolita, C_O , dato che non vi sono trasformazioni da *Oss* a *Rid*.

Chiudendo il circuito, imponendo quindi un potenziale di deposizione, all'aumentare della corrente, si ha conversione di *Oss* in *Rid* a velocità crescente finché la concentrazione del reagente alla superficie si annulla. Questo valore massimo di corrente nel circuito è detta corrente limite (I_L).

Si assume quindi che il gradiente di concentrazione entro questo fittizio strato limite diffusivo sia quello corrispondente al flusso alla superficie dell'elettrodo; in altre parole si estrapola linearmente il valore del gradiente alla superficie entro lo strato limite di elettrolita a contatto dell'elettrodo.

Lo spessore dello strato limite diffusivo così definito, strato diffusivo di Nernst, è un parametro indicativo della resistenza al trasporto di massa.

Per una data configurazione di cella, lo spessore dello strato diffusivo di Nernst è funzione delle condizioni idrodinamiche; uno spessore più sottile corrisponde a condizioni di agitazione più intensa e di trasporto più facile, quindi a valori più grandi della densità di corrente limite.

1.4 Struttura cristallografica del deposito di zinco

La resistenza alla corrosione di rivestimenti metallici dipende dalla morfologia del deposito, dall'orientazione cristallografica e dalla composizione chimica del deposito. L'orientamento preferenziale nei metalli elettrodeposti è la disposizione preferenziale di certi piani cristallografici parallelamente alla superficie catodica. Quando un metallo è esposto a un ambiente corrosivo, il tasso di corrosione di ogni grano varia a causa della differente energia di legame tra gli atomi dei reticoli cristallini ^[6]. Scully ^[7-8] sostiene che l'energia totale coinvolta nella rottura dei legami e la seguente dissoluzione di atomi, è più alta per i piani cristallografici che hanno un alto numero di atomi primi vicini. Pertanto, i piani a basso indice, sono noti per essere più resistenti alla dissoluzione a causa della maggiore energia di legame degli atomi superficiali. Oltre alla differente resistenza alla corrosione tra componenti con diversa orientazione cristallografica, anche la distribuzione caratteristica dei grani esposti influenza il comportamento a corrosione. Molti studi hanno dimostrato il legame tra l'orientazione cristallografica del rivestimento ed il comportamento alla corrosione.

Tacheiki e collaboratori ^[9] utilizzando prove di polarizzazione potenziodinamica come test di corrosione, notarono che i rivestimenti di zinco con orientazione cristallografica preferenzialmente basale (00.2) hanno una migliore resistenza alla corrosione rispetto ai piani cristallografici piramidali. Numerosi studiosi confermano questi risultati, come quelli condotti da Raichevski and Vitkova ^[10] che, utilizzando anch'essi come test corrosivo la polarizzazione potenziodinamica arrivarono a definire la seguente scala di resistenza alla corrosione per le diverse tessiture a partire dalla più resistente fino ad arrivare a quella con resistenza minore: (002) > (101) > (112).

Gli studi condotti da Xingpu Ye, J.P.Celis e J.R.Roos ^[11] sull'elettrodeposizione di zinco da bagni di solfati contenenti NaCl hanno portato a risultati interessanti. Le prove sono state condotte facendo variare il pH da 2 a 5,3 e la densità di corrente da 0,02 A/cm² 0,12 A/cm². I risultati mostrano come una orientazione cristallografica di tipo (00.2) è stata ottenuta a valori di pH di 5,3 e 0,12 A/cm² così come a pH 3 e 0,12 A/cm².

In Figura 1.3 sono rappresentati i diversi piani cristallografici che si possono ritrovare da una deposizione di zinco.

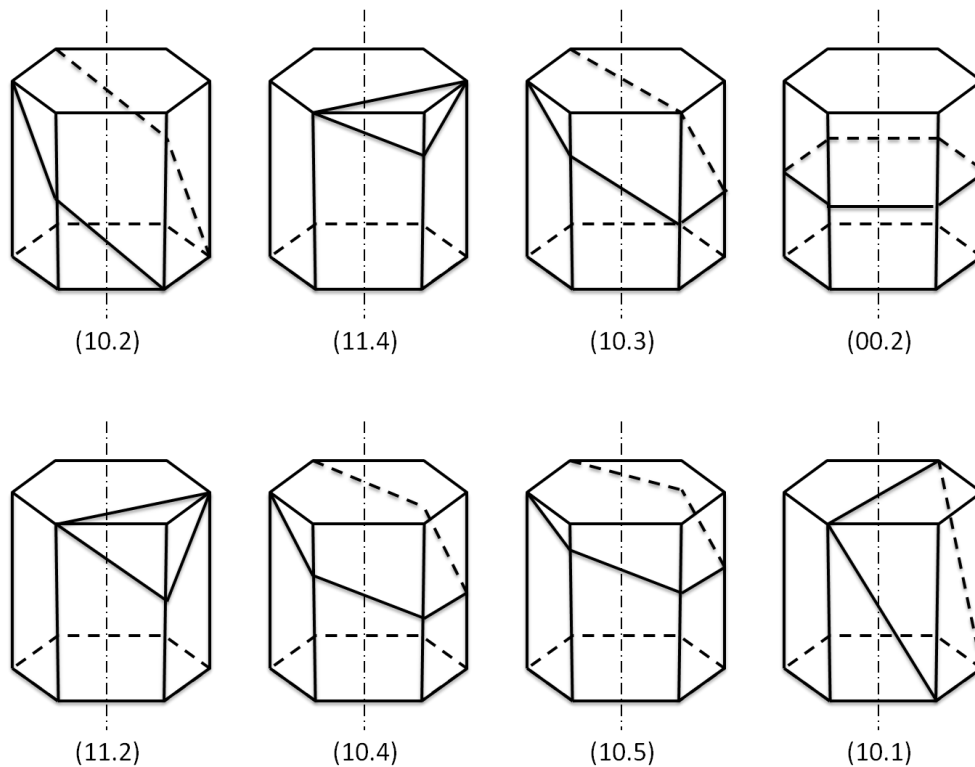


Figura 1.3: Orientazioni cristallografiche su cristalli di zinco hcp.

H. Park e J. A. Szpunar ^[12] fornirono una schematica rappresentazione dei differenti orientamenti che possiamo riscontrare in un rivestimento di zinco. Tre diverse morfologie vengono individuate e illustrate in Figura 1.4: (a) la morfologia dei piani basali; (b) l'orientamento piramidale-basale e (c) la struttura piramidale classica.

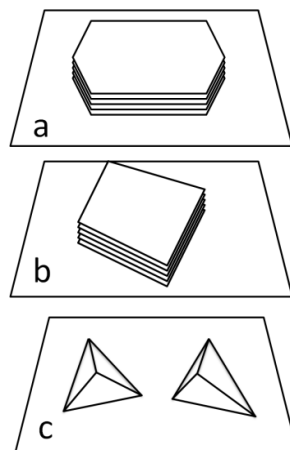


Figura 1.4: Illustrazione schematica di 3 diversi tipi di piani cristallografici dello zinco: (a) basale, (b) piramidale-basale, (c) piramidale.

Attraverso il loro studio, Park e Szpunar confermarono che la migliore resistenza alla corrosione si aveva nel caso (a), quando è prevalente una orientazione preferenziale basale del tipo (002) mentre alla struttura piramidale è associata la minore resistenza alla corrosione.

Numerosi studi dimostrano che durante l'elettrodeposizione, la microstruttura del deposito è determinata dalle cinetiche di nucleazione e crescita dei piani cristallini. Raeissi e collaboratori ^[13], nel loro studio sulla nucleazione elettrochimica dello zinco sull'acciaio in soluzioni di solfato a valori di pH diversi, attribuiscono i cambiamenti nella struttura cristallografica dei depositi alla diversa modalità di nucleazione dovuta all'assorbimento di idrossido. È stato dimostrato che a pH 2 la nucleazione istantanea è predominante, mentre a pH 4 la nucleazione assume carattere progressivo. Attraverso i loro studi di elettrodeposizione di zinco da soluzioni acide, D.Vasilakopoulos, M.Bouroushian e N.Spyrellis ^[14-15] sono riusciti a definire una "mappa di nucleazione" che definisce, al variare del pH e della densità di corrente, le diverse orientazioni cristallografiche preferenziali attese. Dai risultati ottenuti si nota che una tessitura basale (002) è prevalente ad alte densità di corrente ($J > 0,05 \text{ A/cm}^2$) e pH acidi (< 3).

Il bagno utilizzato per la deposizione era così composto: 1,3 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,18 M NaCl e 0,16 M H_3BO_4 .

Un ulteriore approfondimento degli stessi autori ha mostrato come, in assenza di additivi, l'elettrodeposizione di zinco da soluzione di solfato identica a quella prima citata, è un processo a bassa inibizione in quanto il pH acido impedisce una intensa auto-inibizione causata dalla formazione di idrossido di zinco colloidale sul catodo. In questo caso è stato usato un catodo a disco rotante (800 giri/min) per controllare il trasferimento di massa e la densità di corrente di picco (J_p) è stata fatta variare tra 2, 10 e 20 A/dm^2 . L'impulso usato ha forma d'onda rettangolare e corrente zero come base, la frequenza compresa tra 0.01 e 100 Hz e il Duty Cycle dal 10 al 90%.

Applicando una bassa densità di corrente si prevede che vi sia tempo sufficiente per la crescita laterale, portando a ben definiti cristalli di zinco.

Si è constatato che per i valori più elevati di densità di corrente, vale a dire 10-40 A/dm², e per tutto l'intervallo di pH (2.0-4.5), prevale una orientazione preferenziale di tipo basale (002). L'orientamento piramidale di indici (10X) (X = 3, 4, 5) e (114) è dominante a pH relativamente alti (> 3.5) e medio-bassa corrente (1-10 A/dm²), mentre i rivestimenti con cristalli distribuiti in modo casuale sono stati ottenuti a correnti di deposizione inferiori a 1 A/dm² (Figura 1.5).

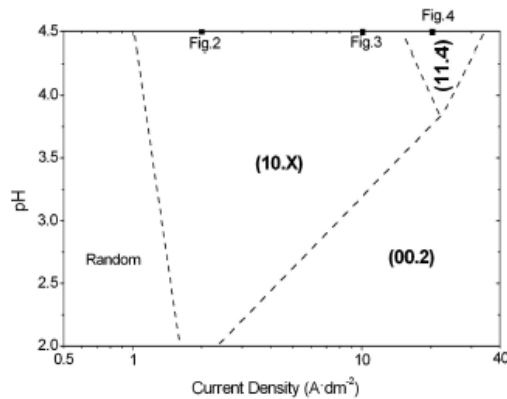


Figura 1.5: Diagramma dell'orientamento cristallografico in funzione della densità di corrente e del pH del bagno.

L'ipotesi di partenza è che la crescita dei cristalli basali nella direzione [001] sia tipicamente normale per l'elettrodeposizione da bagno acido, in quanto derivanti da un rapido sviluppo di un denso strato atomico (00.2) di Zn parallelo al substrato e da uno strato a crescita lenta per la direzione [001]. Il processo normale di crescita (00.2) può essere però decelerato se:

- il tasso di riduzione degli ioni Zn²⁺ non è sufficiente per sostenere il processo "normale" di deposizione; questo accade quando la corrente applicata è bassa.
- un adsorbente o un composto rallenta il processo di formazione.

È interessante notare che un impulso di corrente di picco di 2 A/dm² e carica elettrochimica simile, ripristina l'orientazione preferenziale basale (002) nella maggior parte della gamma dei parametri applicati.

Questo vale in particolare per le frequenze di impulsi relativamente elevati (> 1 Hz) entro l'intera gamma dei cicli di funzionamento, mentre alle frequenze più basse (<1

Hz), le regioni con orientazione preferenziale (00.2) appaiono nell'intervallo di Duty Cycle 10-30% e 70-90%. Una densità di corrente costante di 10 A/dm^2 (pH = 4.5) porta in modo simile a depositi (10X), mentre usando l'elettrodeposizione pulsata, con la stessa corrente di picco, otteniamo di nuovo una struttura basale (00.2), quando il Duty Cycle è inferiore al 50%. Infine, aumentando ulteriormente la densità di corrente (20 A/dm^2), l'orientamento (114) osservato nella deposizione in corrente continua praticamente scompare (in realtà si trova in una regione ristretta per Duty Cycle > 85%), mentre si impone la tessitura (002) a Duty Cycle < 50%.

A bassa densità di corrente ($0.5-3.0 \text{ A/dm}^2$), la struttura è indipendente dal pH perché la sovratensione di idrogeno non è ancora stata superata e la riduzione di idrogeno è limitata. A densità di corrente intermedia ($3-30 \text{ A/dm}^2$) le reazioni legate all'idrogeno diventano più influenti e aumenta l'alcalinità del bagno, compromettendo seriamente la elettrocristallizzazione. L'influenza del pH del bagno è stata analizzata in termini di effetto dei cationi idrogeno sulla cinetica del processo catodico. La riduzione di idrogeno durante l'elettrolisi in un bagno acido di solfato porta ad una alcalinizzazione progressiva dello strato catodico, con la conseguenza che la formazione di Zn(OH)_2 può influenzare la velocità di crescita dei piani cristallini e cambiarla.

Pertanto, al pH di lavoro di 4.5 è atteso un effetto di auto-inibizione per la formazione di idrossido. Tuttavia non vi sono evidenze sperimentali circa la formazione di una seconda fase al catodo (l'idrossido) a pH 4.5. In effetti, nella deposizione a corrente pulsata, il pH locale è mantenuto grazie al continuo apporto di H^+ dalla soluzione durante il tempo di riposo.

Nelle condizioni di corrente continua, i cristalli generalmente mantengono la loro dimensione, anche a pH differenti. E' stata verificata, però, che l'applicazione di una corrente a impulsi aumenta la nucleazione e limita la crescita dei cristalli. Anche quando la deposizione procede attraverso una quasi costante riduzione di ioni a metallo e loro incorporazione nel reticolo, come è il caso di deposizione di zinco, un cristallo può smettere di crescere (ad esempio per adsorbimento di impurità) e un'ulteriore crescita si verifica solo da nucleazione di un nuovo cristallo su quello precedente.

La modalità di impulso induce una forte perturbazione nel processo di cristallizzazione, modificando la cinetica della crescita e della nucleazione dei cristalli. Pertanto, è del tutto ragionevole che un cambiamento nella struttura venga osservato da corrente continua a corrente pulsata in condizioni simili. Come spiegazione del fatto che nessuna crescita secondaria dei cristalli già esistenti si svolge durante il processo di elettrodeposizione in corrente pulsata, è stato suggerito che l'assorbimento di anioni solfato possa bloccare l'accrescimento durante T_{OFF} , e di conseguenza il sistema sia costretto a creare nuovi nuclei con ogni impulso nuovo. Gli anioni solfato sono periodicamente espulsi e reintegrati all'interfaccia elettrodo di lavoro-soluzione, e potrebbe davvero influenzare la cristallizzazione. Tuttavia, in assenza di qualsiasi verifica sperimentale circa la natura e l'azione di specie di blocco, l'attivazione energetica dei siti del substrato normalmente inibiti durante ogni impulso, è sufficiente ad aumentare la nucleazione e rendere meno rigenerativa la crescita.

In realtà, una descrizione esatta dei fenomeni in questione è più complicata in quanto la distribuzione di corrente all'elettrodo durante l'uso di corrente pulsata è diversa da quella con corrente continua. È stato mostrato che quando la densità di corrente applicata è una frazione significativa del suo valore limite, come è il caso qui, la sua distribuzione sull'elettrodo catodico non è uniforme, a causa della non uniforme caduta ohmica del potenziale nella soluzione vicina al catodo.

1.5 Composizione del bagno e influenza del pH

Lo zinco forma molti sali solubili e, sotto determinate condizioni, può essere elettrodeposto da soluzioni acide (al solfato, fluoborato, cloruro, solfamato, ecc.) e da soluzioni alcaline (al cianuro, piosolfato, zincato, etanolamine, ecc.). A seconda delle esigenze di produzione e del tipo di zincatura si possono realizzare impianti automatici programmati per lavorazioni varie. Risulta importante ottenere depositi di zinco puro, poiché la presenza in essi di metalli estranei (nichel, piombo, stagno e rame) può accelerare di molto la corrosione atmosferica.

Sotto questo punto di vista le soluzioni acide al solfato sono da preferirsi a quelle al cianuro, perché c'è minor tendenza di passaggio di impurezze metalliche dagli anodi ai

depositi nei bagni al solfato che in quelli al cianuro, nei quali ultimi i potenziali di scarica di parecchi dei metalli estranei sono molto vicini.

Il perché lo zinco, metallo poco nobile, si separa bene da soluzioni acide e con rendimenti di corrente molto alti, sta nel fatto che l' idrogeno sullo zinco possiede una sovratensione molto elevata. Per evitare una contemporanea separazione dell' idrogeno con lo zinco è però necessaria l' assenza nel bagno di impurezze, che potrebbero abbassare la sovratensione, oppure l' assenza di particelle di carbone o di grafite sulla superficie catodica.

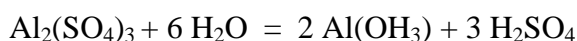
I bagni al solfato sono tra i bagni acidi più usati per la zincatura di acciaio, per questo ci concentreremo nella nostra trattazione su questo tipo di soluzione. Per scopi protettivi non rigorosi sono sufficienti 0,0025-0,013 mm di spessore; per maggiore protezione si devono realizzare depositi di 0,0127-0,038 mm di spessore.

Il prodotto-base che si adopera in tali bagni e che serve a dare il contenuto in ioni zinco è il solfato di zinco cristallizzato ($ZnSO_4 \times 7H_2O$). Esso deve avere un buon aspetto bianco ed essere privo o quasi di metalli estranei ed in particolare di piombo, rame, arsenico e ferro. La presenza di tali impurezze può essere causa di depositi spugnosi. La concentrazione del solfato di zinco può variare fra i 240 g/l ed i 410 g/l: di solito è di 360 g/l. Gli *anodi* constano solitamente di lastre di zinco (99,99 %) che vengono appese alle barre anodiche a mezzo di opportuni ganci anch'essi in zinco. Per i bagni fortemente acidi al solfato si possono usare anche anodi di piombo, di piombo e argento, di zinco in lega con l' alluminio, con il magnesio oppure con il calcio. L' agitazione del bagno e l' elevarsi della temperatura favoriscono la velocità della deposizione e la solubilità degli anodi. I bagni acidi contengono quasi sempre una certa quantità di acido solforico libero allo scopo fra l'altro di aumentare la conducibilità dell' elettrolita e di migliorarne il potere penetrante, che per la verità è piuttosto scarso ^[16]. Il potere penetrante può essere alquanto migliorato con aggiunta di solfato sodico.

Il campo di acidità dei bagni convenzionali di zincatura è a pH 3,5-4,6 per lavorazioni in vasche comuni; tale acidità corrisponde ad un tenore in acido di 0,01-0,02 N. Se si lascia divenire alcalini i bagni, i depositi risultano spugnosi ed inutilizzabili. Anche se l' acidità è troppo elevata si ottengono rivestimenti spugnosi e butterati. Dato che lo zinco

nelle soluzioni acide si scioglie chimicamente (svolgendo idrogeno), nei bagni acidi di zincatura, a differenza per esempio di quelli di nichelatura, si ha una dissoluzione anodica elettrochimica (provocata dalla corrente) ed una chimica (provocata dall'acido libero); ne deriva che l'acidità a poco a poco diminuisce, sì che occorre di tanto in tanto effettuare delle aggiunte di acido. Ne deriva anche che in tali bagni non si devono lasciare immersi gli anodi quando non passa corrente. Il solfato di alluminio, il cloruro di alluminio, l'acido bórico e l'acetato di sodio, hanno azione tampone; controllano cioè le variazioni di pH della soluzione. Questo fenomeno merita una considerazione particolare ed è dovuto alla idrolisi del solfato o del cloruro di alluminio, che avviene ad un determinato pH della soluzione.

Un bagno per zincatura acida, affinché possa produrre depositi accettabili sotto condizioni normali di corrente e temperatura, deve avere un determinato pH. Infatti, se la soluzione è troppo acida, si rischia di avere durante il passaggio della corrente un forte sviluppo di idrogeno al catodo, mentre a circuito aperto l'attacco degli anodi per via chimica è notevole. Tuttavia, se la soluzione non è abbastanza acida, si nota l'apparire della forma spugnosa (dovuta alla formazione di composti basici per l'idrolisi dei sali di zinco). Ripetuti esperimenti hanno dimostrato che il pH cui i sali di zinco subiscono la scissione idrolitica è molto vicino a 5. Quindi, per lavorare correttamente, è necessario che il pH della soluzione abbia un valore inferiore a 5. Ma sia durante l'impiego del bagno, sia durante le ore di inattività, esso è in continua evoluzione; il che richiede continue ed onerose correzioni. Il problema della stabilità del pH è invece risolto dalla presenza nella soluzione delle sostanze aventi azione tampone. Fra queste speciali sostanze i sali di alluminio hanno l'azione più efficace. Essi subiscono infatti l'idrolisi fra pH 4 e pH 5 e quindi prima dei sali di zinco ^[17]. Man mano che la concentrazione di ioni idrogeno diminuisce, il solfato di alluminio, si idrolizza così:



L'idrato colloidale che si forma non ha azione dannosa sul deposito di zinco, anzi favorisce la formazione di cristalli a struttura più fine. L'acido bórico ha modesta azione tampone in queste soluzioni, perché esso si oppone alle variazioni di pH solo quando questo raggiunge il valore di 5,5. Si fa impiego dell'acido bórico al posto del solfato di alluminio in qualche formulazione per bagno da usarsi in apparecchio rotativo per

minuteria in massa, in cui si è costretti a mantenere un valore di pH leggermente superiore a 5. I risultati che si ottengono in questo caso non sono tecnicamente perfetti.

Per la corrosione degli anodi, oltre l'acido libero, sono utilizzati i cloruri e particolarmente quelli d'ammonio. Per aumentare la conducibilità sono usati i cloruri, oppure i solfati di sodio, di ammonio e di magnesio. Quest'ultimo, il solfato di alluminio, il silicato, il trisolfato e il bisolfito sodico, nonché sostanze colloidali varie contribuiscono a migliorare la struttura cristallina del deposito.

Nei bagni acidi comuni si opera a temperatura ordinaria, la densità di corrente è di 1-3 A/dm² e il voltaggio di 2,5-4,5 V. In quelli fortemente acidi, usati per la zincatura dei fili, si possono raggiungere densità di corrente di 50 A/dm² e tensioni di 5-12 V.

Allo scopo di ottenere depositi dalla grana fine, lisci ed uniformemente distribuiti, è necessario l'uso di additivi nei bagni. Essi possono agire talvolta anche da splendogeni e dare quindi zincature lucide.

I principali additivi utilizzati sono: destrina (1g/l), estratto (o polvere) di radici di liquirizia (1g/l), glucosio (30 g/l), gelatina, colla da falegname, maltosio, glicerina piridina, chinolina, naftalindisolfonato sodico (5g/l), acido citrico o citrati alcalini (30-60 g/l), cloruro mercurico (0,25-1 g/l). Per quanto riguarda gli splendogeni, per *zincatura lucida* è possibile l'utilizzo di svariati prodotti (per la maggior parte brevettati). Ne citiamo qualcuno oltre a quelli già menzionati in precedenza: tiourea, glicolaldeidi, piperonalio e furfurolo con colloidali, benzonati, prodotti solfonati del fenolo e del cresolo, chinaldina e antrachinone, betaina e derivati, chinina, dimetilamina, caffeina, solfato o allume di cromo con agar-agar, acido trifluoroacetico e melasso. Secondo E.B.Saubestre e collaboratori il miglior elettrolita-base acido su cui eventualmente far agire un opportuno splendogeno, è il seguente:

Solfato di zinco	180 g/l (1 M)
Cloruro di zinco	14 g/l (0,1 M)
Acido borico	12 g/l (0,2 M)
Temperatura	30 °C
pH	4
Densità di corrente	0,5-7,5 A/dm ²

Da questo bagno si ottengono depositi bianchi e di un discreto lucido. Il cloruro di zinco consente di migliorare l'aspetto ed il ricoprimento anche a basse d.d.c.

Spesso gli agenti di addizione vengono occlusi (in piccola parte) nei depositi, inoltre coagulano e quindi vanno di tanto in tanto rimpiazzati. Non si deve eccedere nel loro uso, altrimenti il rendimento catodico diminuisce di molto ed il potere penetrante ne soffre. Le ricette più comuni di bagni con agenti di addizione atti a conferire ai depositi di zinco un aspetto semilucido o lucido sono:

Solfato di zinco	250-375 g/l
Cloruro di ammonio	15-25 g/l
Acido bórico	30-45 g/l
Beta naftolo	0,5-1 g/l
Temperatura	20 °C
pH	3,5-4,5
Densità di corrente	2-4 A/dm ²

Solfato di zinco	450 g/l
Solfato di alluminio	30 g/l
Solfato di sodio	100 g/l
Naftalindisolfonato sodico	5 g/l
Temperatura	20°C
pH	4-4,5
Densità di corrente	3 A/dm ²

Secondo W. Blum e G.B.Hogaboom si possono utilizzare vantaggiosamente le seguenti ricette:

A.

Solfato di zinco	240 g/l
Cloruro di ammonio	15g/l
Acetato sodico	30 g/l
Liquirizia	1 g/l

B.

Solfato di zinco	360 g/l
Cloruro di ammonio	30 g/l
Acetato sodico	15 g/l
Glucosio	120 g/l

C.

Solfato di zinco	410 g/l
Cloruro di ammonio	20 g/l
Acetato sodico	75 g/l

Per tutte le ricette si può zincare a 20-30 °C con 1,5-3 A/dm². Se si adotta l'agitazione, la densità di corrente può essere elevata a 3-10 A/dm². Il pH va mantenuto sul valore di 3,5-4,5 con opportune aggiunte di acido solforico.

Un'altra ricetta molto adottata è la seguente:

Solfato di zinco	240 g/l
Acetato di sodio	15 g/l
Solfato di alluminio	30 g/l
Liquirizia	1 g/l
Temperatura	20-30 °C
pH (con acido solforico)	3,5-4,5
Densità di corrente	1,5-2,5 A/dm ²

Per gli usi comuni può servire ottimamente il bagno sotto riportato:

Solfato di zinco	300 g/l
Cloruro di sodio	12,5 g/l
Acido borico	19 g/l
Solfato di alluminio	19 g/l
Destrina (gialla)	10 g/l
Temperatura	16-25 °C
pH (con acido solforico)	3,5-4
Densità di corrente	1-10 A/dm ²

Per le alte densità di corrente è bene adottare l'agitazione e la filtrazione continua. Il bagno può essere utilizzato anche con anodi insolubili. A proposito di anodi insolubili, nei bagni di zincatura sono preferibili quelli a base di piombo contenente una piccola quantità di argento. Uno dei bagni più utilizzati a livello industriale soprattutto per la sua versatilità e la composizione piuttosto economica, è il seguente:

Solfato di zinco	170 g/l
Solfato di sodio	30 g/l
Solfato di magnesio	20 g/l
Allume	20 g/l
Acido borico	10 g/l
Temperatura	16-20 °C
pH (con acido solforico)	4-4,5
Densità di corrente	0,6-1 A/dm ²
Tensione	2-3,5 V
Peso specifico	18 ° Bè

Secondo S.R.Goodwin un eccellente bagno di zincatura è dato da:

Solfato di zinco	250-300 g/l
Cloruro di ammonio	15-30 g/l
Solfato di alluminio	30-45 g/l
Acetato di sodio	12,5-15,5 g/l
Temperatura	25-50 °C
pH (con acido solforico)	3,5-4,5
Densità di corrente	1-5 A/dm ²

La superficie anodica deve essere uguale o leggermente superiore alla catodica. Piccole addizioni di sostanze organiche quali glucosio, gelatina, nicotina, liquirizia e glicerina rendono più lisci i depositi.

Gli anodi, del tipo elettrolitico laminato, devono avere una composizione all'incirca del seguente tenore (in %): Zn 99,81; Pb 0,08; Sn 0,002; Cd 0,08; Cu 0,01 ; Fe 0,01; Mg 0,005; Al tracce.

Spessore [mm]	g/dm ²	A min	Minuti per ottenere il deposito a diversi A/									
			1	2	3	5	10	15	20	30	40	50
0,0005	0,037	1,54	1,9	1	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04
0,001	0,073	3,08	3,9	1,9	1,3	0,8	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,08
0,0015	0,11	5,73	5,8	2,9	1,9	1,1	0,7	0,4	0,3	0,2	0,1	0,11
0,002	0,147	7,67	7,7	3,9	2,5	1,5	0,8	0,5	0,4	0,3	0,2	0,15
0,0025	0,184	9,53	9,6	4,8	3,2	1,9	1	0,6	0,5	0,3	0,2	0,19
0,005	0,297	19,1	19	9,6	6,4	3,8	1,9	1,3	1	0,6	0,5	0,38
0,0102	0,734	38,2	38	19	13	7,7	3,9	2,5	2	1,3	0,6	0,77
0,0127	0,917	47,8	48	24	16	9,6	4,8	3,2	2,4	1,6	1,2	0,95
0,0152	1,1	57,3	57	29	19	11	5,8	3,8	2,9	1,9	1,4	1,14
0,0203	1,47	76,4	76	38	26	15	7,7	5,1	3,9	2,6	2	1,53
0,0254	1,84	95,3	95	48	32	19	9,6	6,3	4,8	3,2	2,4	1,9
0,0508	3,68	191	191	95	64	38	19	13	9,6	6,4	4,8	3,9
0,076	5,51	286	286	143	95	57	29	19	14	9,5	7,2	5,7
0,1016	7,34	383	383	190	127	76	38	25	19	13	9,6	7,7

Il pH deve essere controllato di sovente. Nella tab. sono riportati i dati di densità di corrente e di tempo per l'ottenimento di determinati spessori da bagni di zincatura al solfato con rendimenti di corrente del 95 %.

1.6 Influenza degli additivi e della granulometria del deposito sulla resistenza alla corrosione

L'uso di additivi organici ed inorganici nell'elettrodeposizione di zinco su acciaio è un metodo molto utilizzato per conferire al deposito di zinco determinate caratteristiche di uniformità e brillantezza ^[18]. Gli additivi non prendono parte alla reazione di deposizione direttamente, ma influenzano la nucleazione e la crescita del deposito e di conseguenza la morfologia film. In letteratura si trovano risultati contrastanti, in relazione soprattutto all'aumento della resistenza alla corrosione. Infatti, se da un lato è assodato che la loro presenza favorisce la formazione di depositi compatti a grana fine che aumentano la resistenza alla corrosione, d'altro canto si riscontra in gran parte dei

casi una variazione della orientazione cristallografica che porta alla scomparsa dei piani basali (002), favorendo invece la formazione di esagonali cristalli con orientamento meno resistente alla corrosione rispetto ai precedenti. I numerosissimi fattori in gioco durante una operazione di elettrodeposizione, rendono però difficile dare una vera e propria legge di funzionamento per gli additivi aggiunti in quanto andando a cambiare le condizioni operative potrebbe cambiare in modo significativo anche il comportamento di questi durante la lavorazione.

Mou Cheng Li e collaboratori ^[19] attraverso i loro studi, notarono un cambiamento nella orientazione cristallografica dello zinco deposto utilizzando la corrente pulsata, passando da una densità di corrente di picco di $0,1 \text{ A/cm}^2$ ad una di 2 A/cm^2 . Nel primo caso infatti è stata riscontrata una orientazione preferenziale di tipo basale, mentre alzando la densità di corrente di picco si osserva la scomparsa della tessitura precedente e la comparsa di una nuova orientazione preferenziale di tipo (103). L'utilizzo del solo benzalacetone come additivo, non è consentito perché a valori di $J_p=2 \text{ A/cm}^2$ crea un deposito scuro. La sola tiourea riduce invece la dimensione dei grani fino a 1 micrometro. L'aumento della concentrazione di tiourea fino a 1 g/l e della densità di corrente di picco a 4 A/cm^2 , ha poca influenza sulla dimensione dei grani ma modificata sensibilmente l'orientazione cristallografica del deposito di zinco, che diventa random, con una notevole diminuzione della resistenza alla corrosione del film. L'unione dei due composti riduce la dimensione dei grani fino a 100nm ma non ha influenza circa l'orientazione dei cristalli.

Gli studi presentati da M.Mouanga, L.Ricq e J.Douglade ^[20-21] mostrano invece l'influenza dell'utilizzo di cumarina come additivo. In questo caso è stata usata la corrente pulsata con un bagno di cloruri e non di solfuri, a T ambiente e senza agitazione. Nonostante nella nostra analisi siamo interessati ai bagni di solfati, i risultati ottenuti in questa analisi sono interessanti soprattutto per quanto riguarda l'orientazione cristallografica basale che è stata ottenuta.

Soluzione	Composizione
N°1	65(g/l) ZnCl ₂ + 200(g/l) KCl + 20(g/l) H ₃ BO ₃
N°2	N°1 + 1(g/l) cumarina
	T _{amb}
	Senza agitazione
	pH=5

Lo spessore del deposito ottenuto è di 12 µm. La prova è condotta variando il picco di corrente J_p da 40 a 280 A/dm².

L'aumento del picco di corrente pulsata da 40 a 280 A/dm² mantiene una orientazione preferenziale di tipo basale (002) per il deposito di zinco e, dalle analisi al SEM, si nota come la dimensione dei grani diminuisca all'aumentare del picco.

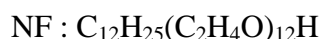
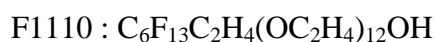
L'introduzione della cumarina riduce ulteriormente la dimensione dei grani ma cambia in modo significativo l'orientazione dei piani cristallini che passano da basali (002) a piramidali (103).

Per quanto riguarda la resistenza alla corrosione quindi, la cumarina non dà risultati significativi, poiché il vantaggio dovuto alla riduzione ulteriore della dimensione dei grani è praticamente reso nullo dal cambio di orientazione.

Negli studi condotti da K.O. Nayana e collaboratori ^[22], è stato analizzato l'effetto di additivi quali l'etil vanillina (EV) ed il cetiltrimetil ammonio bromuro (CTAB) in elettrodeposizione di zinco su acciaio da bagni acidi di solfati, contenenti anche acido bórico. Il CTAB contiene cariche positive in testa che interagiscono con la superficie dell'elettrodo, vengono adsorbite e modificano la crescita dei cristalli diminuendone le dimensioni. L'EV ha una azione livellante soprattutto combinata con il CTAB.

I risultati mostrano come l'utilizzo di CTAB o dell'EV come singoli additivi nel bagno abbia una azione livellante portando ad una granulometria media di circa 70 nm mentre la combinazione dei due arriva fino a 50 nm. Per quanto riguarda però l'orientazione cristallografica, sia l'utilizzo dei singoli additivi che l'azione combinata dei due, porta alla scomparsa dei piani basali (002) che sono invece dominanti nel caso in cui non vengano utilizzati nel bagno.

L'influenza dei surfattanti è stata invece studiata in maniera approfondita da C. Cachet, Z. Chami e R. Wiart ^[23]. Utilizzando un bagno alcalino per l'elettrodeposizione di zinco, sono stati testati gli effetti di due diversi additivi organici come l'F1110 e l'NF i quali hanno le seguenti formule chimiche:



L' utilizzo di F1110 o NF nel bagno elettrolitico previene la formazione e la crescita di zinco dendritico ad alte densità di corrente. Con l'F1110, la granulometria del deposito passa da grossolana a fine e omogenea. Usando NF come additivo, si osserva sempre una crescita meno uniforme di depositi granulari, in accordo con l'adsorbimento localizzato del surfattante in alcune zone della superficie dell'elettrodo.

In entrambi i casi ho una diminuzione della dimensione dei grani, con conseguente innalzamento della resistenza alla corrosione.

Dai diversi studi eseguiti, si può dire che l'utilizzo di additivi nel bagno di elettrodeposizione comporti una diminuzione della dimensione media dei grani cristallini e un cambiamento dell'orientazione cristallografica del deposito che porta però, nei casi analizzati in letteratura, alla scomparsa dei piani basali. In definitiva quindi, l'ottenimento di una elevata resistenza alla corrosione passa inevitabilmente attraverso la ricerca del compromesso migliore tra una granulometria fine e un orientamento cristallografico di tipo basale per il substrato.

1.7 L' elettrodeposizione pulsata

Dalla letteratura è noto che lavorando a corrente continua, la struttura cristallina che si forma ha una orientazione preferenziale di tipo basale (002) solitamente a densità di corrente molto basse (30 mA/cm^2) che non sono utilizzabili a livello commerciale. L'utilizzo della corrente pulsata rende possibile intervenire sul processo di cristallizzazione dello zinco, andando a modificare la cinetica della crescita e della nucleazione dei cristalli attraverso il controllo di alcuni parametri caratteristici (t_{on} , t_{off} e

J_p). L' elettrodeposizione pulsata, crea grani ultrafini e superfici più omogenee per via dell'alta densità di corrente istantanea che si raggiunge ^[24].

1.8 Rivestimenti in lega zinco-nichel

Numerosi studi comparativi hanno mostrato come i rivestimenti in zinco-nichel garantiscano la miglior resistenza alla corrosione rispetto a depositi contenenti solo zinco, zinco-cobalto o zinco-manganese ^[25]. Inoltre lo zinco-nichel è promotore della formazione di depositi molto compatti che garantiscono una perfetta adesione del successivo strato di vernice; per questo è diventato il trattamento di gran lunga più utilizzato nel settore dell'automotive, dove l'alta resistenza a corrosione e l'adesione del primer finale sono requisiti fondamentali ^[26-27-28].

Come mostrano G. D. Wilcox e D. R. Gabe ^[29] nei loro studi, il nichel si può depositare sotto differenti forme a seconda della densità di corrente applicata. Utilizzando un bagno con la seguente composizione: 1.3M ZnSO₄·7H₂O, 0.18M NaCl, 0.16M H₃BO₃, e andando a variare la densità di corrente, si identificano tre diverse composizioni del rivestimento. A densità di corrente di 50 mA/cm² i picchi presenti sono η (101) e γ (442/600). Tra i 200 e i 500 mA/cm², γ scompare e resta solamente il picco di η. Aumentando ulteriormente la corrente fino ad arrivare a 1200 mA/cm², il picco relativo ad η scompare e resta solamente la fase γ. È stato verificato che la massima resistenza alla corrosione è data dalla fase η. Ricordiamo che la fase η è esagonale, come lo zinco, mentre la fase γ è una fase intermedia del diagramma Zn-Ni con struttura complessa cubica.

Anche il contenuto di nichel varia al variare della corrente applicata ed influenza la resistenza alla corrosione. Gli studi dimostrano come la miglior resistenza alla corrosione è associata ad un contenuto di nichel del 13%.

Nelle migliori condizioni di processo il potenziale di corrosione è di -969 mV; un valore che garantisce una resistenza alla corrosione molto elevata.

Capitolo 2 - Procedura sperimentale

Le tecniche sperimentali utilizzate in questo lavoro di tesi sono state prevalentemente di tipo elettrochimico. Particolare importanza ha avuto anche l'impiego della microscopia elettronica nello studio della morfologia superficiale e la diffrazione di raggi-X per l'individuazione dell'orientazione cristallografica preferenziale del deposito di zinco.

I metodi elettrochimici utilizzati hanno lo scopo di caratterizzare in modo qualitativo la natura e la cinetica dei processi di elettrodeposizione. Il ricorso alla tecnica di polarizzazione potenziodinamica è utile al fine di eseguire una prima caratterizzazione sui sistemi di cui non conosciamo in modo certo il comportamento e per valutare il comportamento della soluzione utilizzata al variare della agitazione del bagno (velocità di rotazione dell'elettrodo) o del pH. Il ricorso invece a prove potenziostatiche di deposizione catodica e successiva dissoluzione anodica sono servite al calcolo dell'efficienza della corrente (rendimento), che andrà poi confrontato con quello calcolato dalle pesate pre e post deposizione. Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono utili al fine di caratterizzare le dinamiche di propagazione elettrochimiche delle reazioni anodiche e catodiche, l'inizio della corrosione localizzata, il comportamento di ripassivazione di un metallo e la velocità di corrosione dello stesso.

Infine, l'utilizzo delle tecniche di microscopia a scansione elettronica SEM in parallelo alle analisi ai raggi-X, hanno consentito di studiare in modo approfondito la superficie del deposito di zinco e la sua orientazione cristallografica.

2.1 Prove potenziodinamiche

Le prove potenziodinamiche sono utili al fine di caratterizzare il comportamento elettrochimico catodico del processo di elettrodeposizione e consistono nell'acquisizione della caratteristica densità di corrente-potenziale di elettrodo (J-E). Il potenziale catodico è fatto variare nel tempo a velocità di scansione costante, in modo che le diverse reazioni di riduzione possibili, vengano attivate in successione. Quando la velocità di reazione è limitata dalla velocità con cui le specie riducibili raggiungono la

superficie elettrodica, il sistema si trova in condizioni di “corrente limite di diffusione” e la densità di corrente si mantiene ad un valore costante per un certo intervallo di potenziale. Il valore della corrente limite dipende dalla concentrazione degli ioni della specie riducibile in soluzione ed è influenzato dalla temperatura, dal tipo di agitazione e dalla composizione dell'elettrolita.

La caratteristica viene ottenuta durante il funzionamento della cella di deposizione elettrochimica con un opportuno strumento di misura, costituito da:

- elettrodo di lavoro: nel nostro caso è un elettrodo rotante con il substrato in platino;
- elettrodo di riferimento: per la misura del potenziale dell'elettrodo di lavoro;
- contro-elettrodo: ovvero un anodo di zinco;
- potenziostato-galvanostato: fornito di unità di controllo e registrazione delle grandezze elettriche collegato a un pc.

Durante la prova, il potenziale dell'elettrodo è imposto dall'esterno e viene misurata la corrente di deposizione corrispondente. La velocità di scansione del potenziale è stata fissata a 0,1mV/s. L'elettrodo di riferimento utilizzato è del tipo a calomelano saturo SCE ($E_{SHE}^0 = 241,2\text{mV}$ a 25°C), immerso nell'elettrolita per creare il collegamento elettrico.

Nel nostro caso, l'elettrodo di lavoro è costituito da un elettrodo rotante. Il substrato in platino di forma cilindrica è inserito a sua volta in un cilindro in materiale plastico creando così una superficie piana, come schematizzato in Figura 2.1.

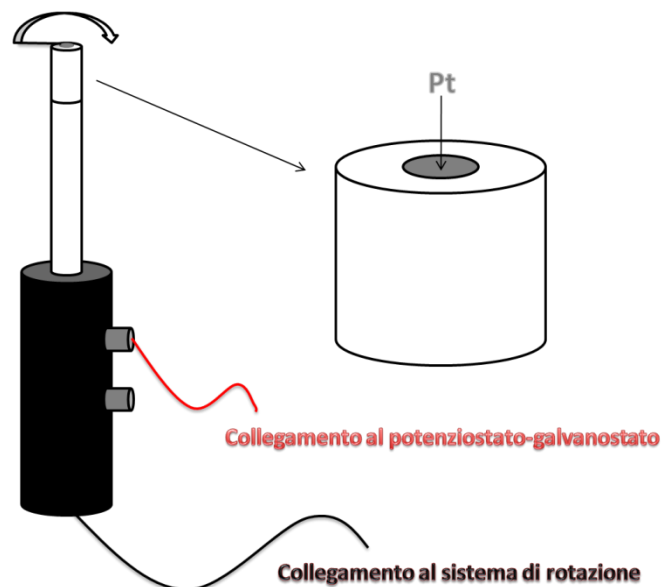


Figura 2.1: Schema dell'elettrodo rotante.

L'elettrodo è collegato ad un sistema che elabora i dati e ad uno strumento che consente la regolazione della velocità di rotazione. Nel nostro caso sono state condotte diverse prove al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo da 100 rpm a 5000 rpm o variando il pH da 5,5 fino ad 1; in questo modo possiamo investigare gli effetti dell'agitazione e del pH sulle curve potenziodinamiche.

2.2 Prove potenziostatiche

Le prove potenziostatiche eseguite nel seguente lavoro di tesi consistono fondamentalmente in una prima deposizione catodica seguita da una dissoluzione anodica e nel frattempo viene acquisita la caratteristica corrente-tempo (i-t). Le prove sono state condotte utilizzando lo stesso elettrodo in platino usato per le prove potenziodinamiche e presentato nel paragrafo precedente. Il potenziale imposto varia a seconda del bagno di deposizione utilizzato ma in genere è di -1,15 Volt per 60 secondi per la deposizione catodica e di 0 Volt per circa 200 secondi durante la dissoluzione anodica.

Assumendo che tutta la carica anodica sia utilizzata per la dissoluzione dello zinco, possiamo calcolare l'efficienza della corrente (il rendimento) attraverso il rapporto tra la carica anodica (Q_A) e quella catodica (Q_C).

$$\eta = \frac{Q_A}{Q_C} \cdot 100$$

Il calcolo delle cariche è fatto attraverso il calcolo dell'area sottesa dalla curva di deposizione catodica (per avere Q_A) o di quella sottesa dalla curva di dissoluzione anodica (per avere Q_C). Il grafico della caratteristica corrente-tempo è rappresentato in Figura 2.2.

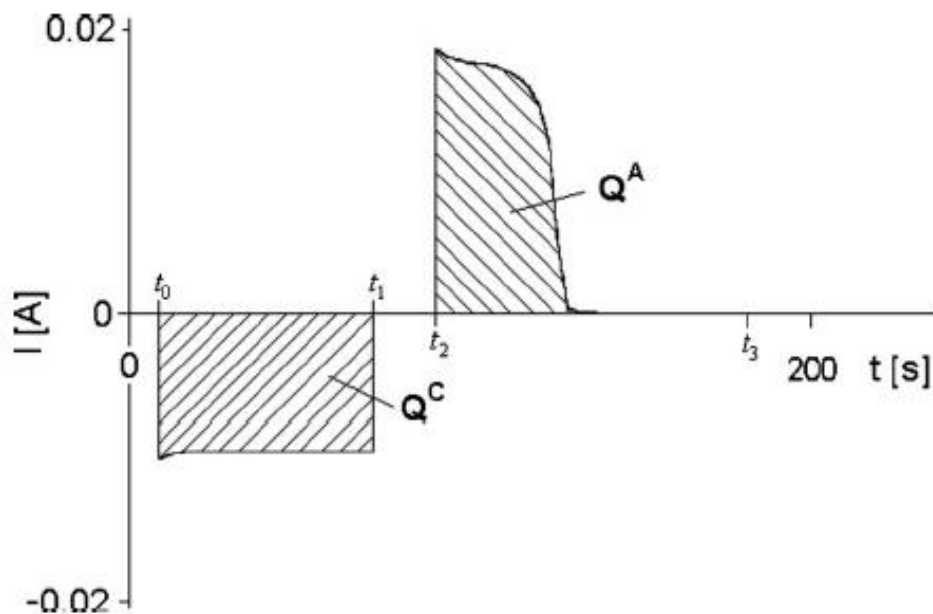


Figura 2.2: Grafico corrente vs tempo di una deposizione catodica seguita da dissoluzione anodica su elettrodo rotante in platino.

La corrente persa può essere attribuita all'evoluzione di idrogeno che riduce la quantità di zinco depositato. Il rendimento così calcolato è stato poi confrontato con quello ricavato attraverso le pesate dei campioni prima e dopo la deposizione attraverso la formula

$$\eta = \frac{Zn_{deposto}}{Zn_{teorico}} \cdot 100$$

Dove lo zinco deposto è calcolato semplicemente come differenza tra la massa del campione dopo la prova e la massa dello stesso prima della deposizione. Mentre lo zinco teorico è calcolato attraverso la formula seguente

$$Zn_{teorico} = \frac{PM_{Zn}}{z \cdot F} \cdot i \cdot t$$

2.3 Elettrodeposizione di zinco

L'elettrodeposizione di zinco è stata eseguita a partire da una soluzione di solfato di zinco eptaidrato ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 1,8 M e sodio solfato (Na_2SO_4) 0,6 M.

La preparazione della soluzione è stata condotta sciogliendo in un opportuno volume di acqua distillata, i diversi composti precedentemente pesati in modo da ottenere la giusta concentrazione. La soluzione è stata poi portata ad una temperatura di circa 60°C e sottoposta ad agitazione meccanica attraverso l'utilizzo di un agitatore ad elica, in maniera tale da garantire una perfetta dissoluzione delle specie reagenti (in particolare del sodio solfato che, a contatto con l'acqua, tende a formare un deposito cristallino e compatto di colore bianco che necessita di un apporto di energia termica per garantirne la completa dissoluzione). Una volta completata la dissoluzione, la soluzione è portata a volume in un matraccio e viene infine regolato il pH attraverso l'aggiunta di poche gocce di acido solforico concentrato (H_2SO_4) per diminuirlo oppure alzandolo con l'aggiunta di carbonato basico di zinco. Nel caso in cui venga aggiunto il carbonato basico, va poi necessariamente eseguita una filtrazione sottovuoto per rimuovere i grani precipitati che il composto lascia in soluzione.

I parametri operativi del processo sono indicati in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Parametri operativi dell'elettrodeposizione di zinco.

Composizione bagno	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 1,8 M Na_2SO_4 0,6 M
Temperatura	25°C
pH	1-5,5

In questa tesi sono stati utilizzate due diverse tecniche di elettrodeposizione; con corrente pulsata e con corrente continua.

2.3.1 Elettrodeposizione a impulsi

Nel seguente lavoro di tesi sono stati utilizzati, come substrato per l'elettrodeposizione a impulsi, dei campioni in acciaio al carbonio la cui composizione esatta è stata studiata attraverso una analisi di diffrazione ai raggi-x. I campioni hanno uno spessore di 1mm e dimensioni 24x75mm.

Il processo completo di preparazione dei campioni prevede i seguenti trattamenti:

- Preparazione della superficie alle carte
- Decapaggio

Per la preparazione della superficie, i campioni sono stati sottoposti a un trattamento alle carte abrasive in modo da ottenere un substrato adatto alla successiva deposizione, quindi privo di disuniformità a livello macroscopico, che potrebbero influenzare la successiva crescita del film di zinco.

Prima di inserire i campioni nelle cella di elettrodeposizione, viene eseguito un decapaggio in una soluzione di acido cloridrico al 50% per circa un minuto in modo da attivare la superficie rimuovendo le eventuali impurità organiche residue che si possono trovare sulla superficie del substrato.

La cella per elettrodeposizione è stata prodotta utilizzando delle lastre di PVC dello spessore di 4 mm. E' stata così costruita una cella a parallelepipedo dalle dimensioni riportate in Figura 2.3.

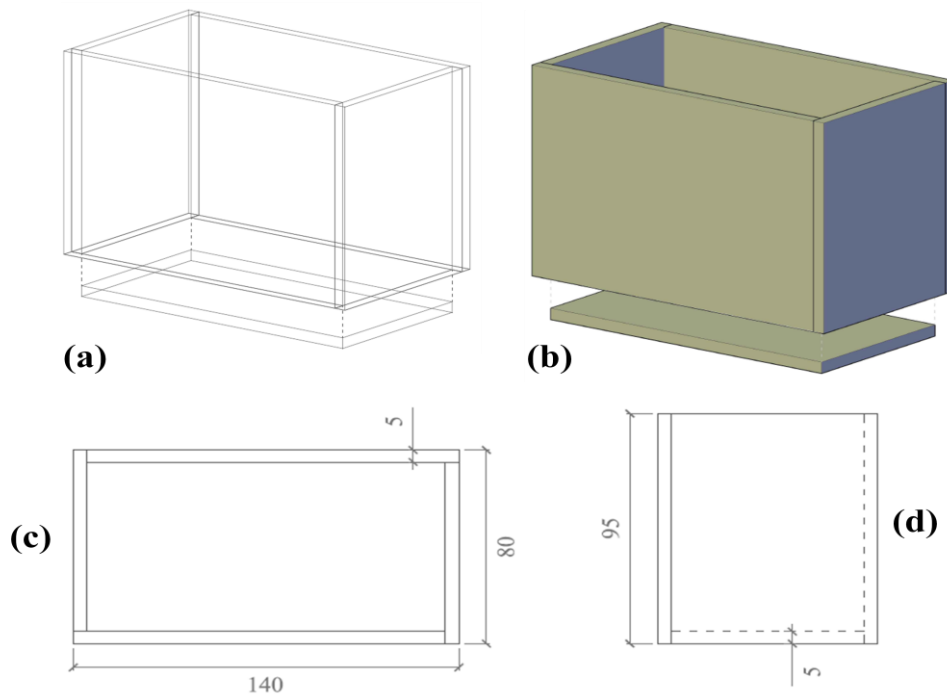


Figura 2.3: Proiezioni e misure della cella elettrolitica: (a) vista 3D trasparente, (b) vista 3D piena, (c) vista dall'alto e (d) vista laterale. Le misure sono espresse in millimetri.

L'area di deposizione sul campione è di circa 4 cm^2 e viene definita attraverso l'utilizzo di un nastro di Teflon, mentre il resto della superficie del campione è schermata allo stesso modo.

È fondamentale definire accuratamente l'area superficiale di deposizione, poiché è strettamente legata alla corrente di picco (i_p) che andremo a imporre e servirà poi per conoscere la quantità teorica di zinco deposto, tramite la quale verrà valutato il rendimento.

La lamina viene quindi immersa nella cella di elettrodeposizione e collegata ad un sistema fornito di unità di controllo e registrazione delle grandezze elettriche.

Il campione di acciaio sarà il nostro catodo, mentre l'anodo è costituito da una lamina di zinco puro di dimensioni $30 \times 50 \text{ mm}$ e spessa 5 mm . È stata creata attorno allo zinco una apposita gabbia in titanio in modo da poterlo immergere parzialmente nella soluzione mentre il collegamento elettrico è stato realizzato tramite un'asta in titanio del diametro di $2,5 \text{ mm}$ inserita nella lamina di zinco.

Durante la fase di elettrodeposizione si può avere sviluppo di gas (idrogeno) sulla superficie dell'acciaio che, se non rimosso, potrebbe causare difetti nella struttura del deposito. Per ovviare a questo problema è stato installato un dispositivo per l'agitazione meccanica.

I parametri operativi del processo di elettrodeposizione a impulsi sono:

- T_{ON} : tempo di durata del primo impulso
- T_{OFF} : tempo di durata del secondo impulso
- i_p : corrente di picco del primo impulso (quella del secondo impulso è sempre nulla)
- n°_{cicli} : è il numero totale di cicli da compiere per ottenere lo spessore di film di zinco desiderato

Fissata la frequenza a 10 Hz, si calcola il periodo (T) come somma di T_{ON} e T_{OFF}

$$f = 10 \text{ Hz}$$

$$T = T_{ON} + T_{OFF} = 100 \text{ ms}$$

La densità di corrente (J) è fissata a 50 mA/cm² mentre il Duty Cycle è fatto variare nelle diverse prove per analizzarne l'effetto sulla struttura cristallografica

$$DC = \frac{T_{ON}}{T_{ON} + T_{OFF}} \cdot 100$$

La densità di corrente di picco è definita come

$$J_p = \frac{(J \cdot T)}{T_{ON}}$$

Da cui si calcola facilmente l'intensità di corrente del picco assegnato a T_{ON} (i_p) moltiplicando la densità di corrente di picco per l'area di deposizione

$$i_p = J_p \cdot A$$

Lo spessore del film di zinco (s) da deporre è stato imposto a 10µm. Una volta note la densità dello zinco (ρ), il suo peso molecolare e il numero atomico (z), si calcola il tempo di deposizione necessario ad ottenere lo spessore di zinco desiderato come

$$t = \frac{s \cdot \rho \cdot z \cdot F}{PM \cdot J}$$

Dove F è la costante di Faraday nota, pari a 96487 C/mol.

Noto il tempo di deposizione possiamo calcolare il numero di cicli da imporre per ottenere lo spessore desiderato

$$n^{\circ}_{cicli} = \frac{t}{T_{ON}}$$

Una volta definiti i parametri si procede alla deposizione, monitorando la temperatura di processo che è stata fissata a 25°C.

Terminata la prova, il campione viene sciacquato con acqua distillata e una volta asciutto si procede alla pesata.

Il rendimento (η) della prova è calcolato in percentuale attraverso la formula

$$\eta = \frac{Zn_{deposto}}{Zn_{teorico}} \cdot 100$$

Dove lo zinco deposto è calcolato semplicemente come differenza tra la massa del campione dopo la prova e la massa dello stesso prima della deposizione. Mentre lo zinco teorico è calcolato attraverso la formula seguente

$$Zn_{teorico} = \frac{PM_{Zn}}{z \cdot F} \cdot J_p \cdot A \cdot t$$

Se necessario si procede alle successive analisi XRD, XRF, SEM, etc...

2.3.2 Elettrodeposizione con elettrodo rotante

Nell'elettrodeposizione con elettrodo rotante, i campioni in acciaio sono di forma cilindrica e presentano una sezione più stretta che viene inserita all'interno dell'apposito supporto in plastica. Il supporto con il campione inserito è poi avvitato all'estremità dell'elettrodo per creare il contatto, come rappresentato in Figura 2.4.

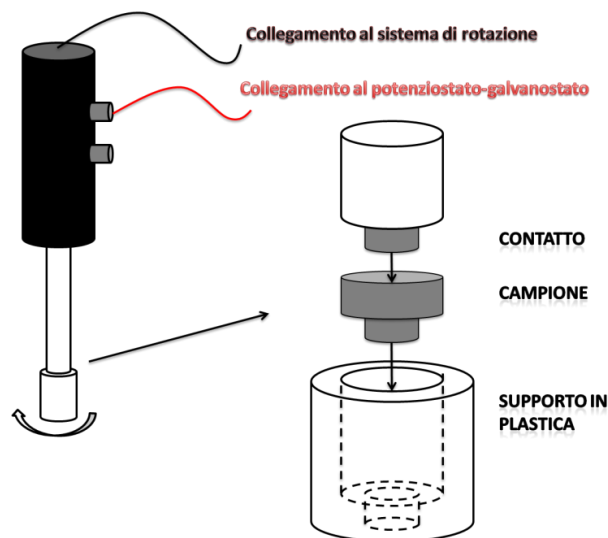


Figura 2.4: Schema dell'elettrodo rotante e del terminale contenente il campione in acciaio.

La preparazione dei campioni prevede un passaggio alle carte abrasive per eliminare i residui della lavorazione al tornio e lucidare la superficie rendendola adatta alla successiva fase di deposizione. Infine viene eseguito un decapaggio in una soluzione di acido cloridrico al 50% per circa un minuto in modo da attivare la superficie rimuovendo le eventuali impurità organiche residue che si possono trovare sulla superficie del substrato. L'area di deposizione è di $0,475\text{cm}^2$.

L'elettrodeposizione è stata eseguita in una cella in vetro di forma cilindrica con un volume di soluzione di 200ml. L'anodo di zinco utilizzato è lo stesso descritto per l'elettrodeposizione a impulsi, con la sola differenza che in questo caso, il contatto in titanio è stato realizzato in maniera tale che la lastra di zinco poggi sul fondo della cella elettrolitica, mentre l'asta in titanio sporge di circa tre centimetri dal bagno. Le linee di corrente partono dall'anodo di zinco ed arrivano sul campione così da ottenere una deposizione uniforme sull'intera superficie, come rappresentato in modo schematico in Figura 2.5.

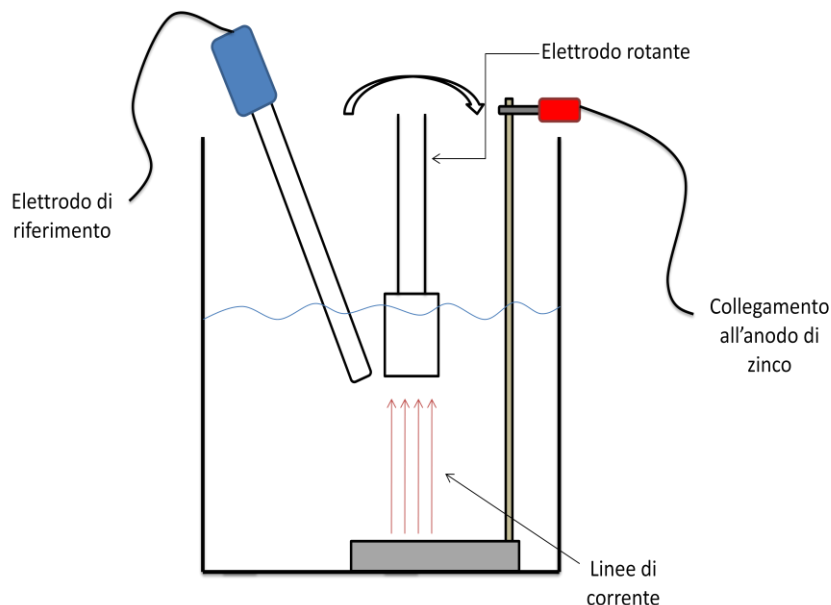


Figura 2.5: Schema della cella di elettrodeposizione.

I parametri operativi da definire nel caso dell'elettrodeposizione in corrente continua sono solamente l'intensità di corrente e il tempo di deposizione, calcolati con le formule seguenti:

$$i = J \cdot A$$

$$t = \frac{s \cdot \rho \cdot z \cdot F}{PM \cdot J}$$

Utilizzando l'elettrodo rotante, l'agitazione del bagno elettrolitico è definita dalla velocità di rotazione dell'elettrodo. Vista la disposizione della cella, l'agitazione risulta essere un parametro fondamentale poiché la superficie di deposizione si trova parallela rispetto all'anodo di zinco. Durante il processo di elettrodeposizione, lo sviluppo di idrogeno sull'anodo può portare alla formazione di bolle all'interno del bagno, che potrebbero a loro volta depositarsi sulla superficie di deposizione, dando così problemi in fase di nucleazione e portando alla formazione di un deposito disuniforme. Utilizzando una opportuna agitazione, il problema viene risolto poiché se l'elettrodo ruota, il bagno risulta in agitazione e le bolle di idrogeno depositatesi sono più facilmente rimosse dalla superficie.

Al termine della prova i campioni sono sciacquati con acqua distillata e una volta asciutti si procede alla pesata degli stessi per calcolare poi il rendimento come nel caso in corrente pulsata.

Se necessario si procede alle successive analisi XRD, XRF, SEM, etc...

2.4 Diffrazione di raggi X

La tecnica di diffrazione di raggi X appartiene alla famiglia di tecniche di analisi non distruttive che rivelano informazioni sulla struttura cristallografica, la composizione chimica e le proprietà fisiche dei materiali.

La spettroscopia strutturale a raggi X è basata sul principio di diffrazione di Bragg: la radiazione X incidente su un cristallo viene diffusa elasticamente dagli elettroni degli atomi del campione in tutte le direzioni. Questa radiazione diffusa dal reticolo interferisce costruttivamente solo in determinate direzioni, quando si verifica la seguente condizione (legge di Bragg):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

dove n è un numero intero rappresentante l'ordine di diffrazione, λ la lunghezza d'onda della radiazione X monocromatica incidente, d la distanza tra piani cristallini adiacente, θ l'angolo di incidenza del fascio rispetto alla normale alla superficie del campione (2θ corrisponde all'angolo di deviazione del fascio).

La fonte del fascio di raggi X (comunemente rame) produce uno spettro continuo di luce bianca e tre linee monocromatiche ad alta intensità. Le tre linee sono chiamate $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$: le linee $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ hanno lunghezza d'onda molto simile e si differenziano solamente per l'intensità; la linea $K\beta$ ha una lunghezza d'onda diversa e una intensità decisamente inferiore. Si utilizzano quindi dei filtri per eliminare quest'ultima che potrebbe creare dei problemi nell'individuazione dei picchi caratteristici.

Gli atomi del reticolo cristallino diffondono tale fascio di elettroni creando figure di diffrazione. Vengono quindi misurati quegli angoli in cui si ha diffrazione massima. Attraverso la legge di Bragg si può così risalire alla distanza interplanare d .

Confrontando tale distanza interplanare con dei database è possibile ottenere da un diffrattogramma l'analisi della struttura cristallografica, l'analisi degli stress residui, la trama, la dimensione dei cristalliti, lo spessori di film sottili.

2.5 Determinazione dell'orientazione preferenziale del deposito cristallino tramite il metodo di Harris

Il termine tessitura indica la tendenza di un sistema di grani cristallini, costituenti un policristallo, ad orientarsi secondo particolari orientazioni (piani cristallini). In generale in un materiale è sempre presente una tessitura e quindi una orientazione preferenziale. Si deve fare una distinzione tra macro-tessitura e micro-tessitura. Nella descrizione della prima, i grani di un materiale policristallino sono considerati come un'unica popolazione statistica senza riguardo per l'ubicazione spaziale di ogni singolo grano e senza tener conto delle relazioni di orientazione con i grani vicini. Nella micro-tessitura invece, la descrizione implica la determinazione dell'orientazione di ogni singolo grano della popolazione e la determinazione della differenza di orientazione tra un grano e quelli adiacenti. Nel nostro caso ci occuperemo della macro-tessitura ed in particolare del tipo fiber texture. Questo tipo di macro-tessitura appunto, si trova in elettrodeposti e film sottili di metallo. In tali materiali si può individuare una direzione del materiale che si distingue in modo evidente dalle altre a causa di fenomeni che si esplicano nel corso del processo produttivo come per esempio la direzione della corrente negli elettrodeposti.

La diffrazione dei raggi-X è il metodo più comune per la determinazione della tessitura. Harris ^[30-31] ha introdotto il termine figure polari inverse sulla base degli schemi precedentemente usati da Barrett per rappresentare la frazione volumetrica $p(\alpha, \beta)$ di un materiale per le varie orientazioni cristallografiche rispetto all'asse delle fibre in un campione con struttura appunto di tipo fiber texture. La direzione dell'asse delle fibre rispetto al reticolo cristallino è determinata da due angoli α e β variabili in modo indipendente tra di loro.

$p(\alpha, \beta)$ deve essere rappresentato in un diagramma a due dimensioni attraverso linee di livello (p costante) in una proiezione stereografica. Le figure polari inverse incorporano in un solo diagramma a linee di livello tutte le informazioni date tradizionalmente dalle

tabelle polari per le varie riflessioni (hkl) e quindi rappresentano una considerevole condensazione delle informazioni. Inoltre questa informazione è data direttamente in termini di frazione volumetrica dei campioni nella varie orientazioni, e si evita la necessità di riferirsi avanti e indietro tra le varie tabelle polari nel tentativo di interpretarle in termini di orientamenti. Harris descrisse una semplice procedura per il calcolo della frazione volumetrica dei diversi orientamenti cristallografici a partire da una semplice analisi ai raggi-X del campione.

Questo metodo dipende dalla misura della riflessione dei raggi-X da vari piani (hkl) parallela alla superficie del campione stesso. Nel caso di un'asta devono essere usate le riflessioni da un piano perpendicolare all'asse dell'asta. Harris notò che la misura dell'intensità di riflessione dei piani cristallini (hkl) di un campione allineato perpendicolarmente all'asse delle fibre e con struttura sconosciuta, e l'intensità corrispondente di un campione casuale, sono legate al valore di $p(\alpha, \beta)$ per la tessitura sconosciuta.

Nel nostro caso, la struttura del deposito di zinco, è stata caratterizzata partendo dalla diffrazione di raggi-X con una radiazione $K\alpha$ di Cu utilizzando un diffrattometro standard e geometria di misura θ - 2θ . Al fine di valutare il grado di orientamento preferenziale, una stima della frazione volumetrica (M_{hkl}) dei componenti delle diverse componenti di tessitura è stata ottenuta utilizzando la seguente equazione di Harris ^[32]:

$$M_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{hkl} F_{hkl}}$$

Dove F_{hkl} è valutato attraverso l'equazione:

$$F_{hkl} = n \cdot \left(\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^R} / \sum_{hkl} \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^R} \right)$$

dove I_{hkl} è l'intensità di riflessione (hkl) misurata e I_{hkl}^R è l'intensità di riflessione di un campione casuale; n è il numero di riflessioni misurate. Risulta quindi semplice calcolare il valore della frazione volumetrica di un determinato orientamento cristallografico.

Nel nostro caso i diversi piani cristallografici analizzati per il deposito di zinco sono (002), (110), (101), (102), (103) e (112). Il nostro tentativo è quello di ottenere un deposito con forte orientamento cristallografico lungo il piano basale (002), avendo quindi un valore dell'indice $M_{(002)}$ il più elevato possibile.

2.6 Prove di polarizzazione potenziodinamica

Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono utili al fine di caratterizzare le dinamiche di propagazione elettrochimiche delle reazioni anodiche e catodiche, l'inizio della corrosione localizzata e il comportamento di ripassivazione di un metallo. La norma di riferimento utilizzata per le seguenti prove è la ISO 17475. Il principio su cui sono basate le prove è quello che quando un metallo è immerso in una soluzione, la velocità della reazione anodica e quella della reazione catodica saranno in equilibrio al potenziale di corrosione libera, E_{corr} . Se il potenziale dell'elettrodo è spostato dal valore del circuito aperto, la corrente applicata misurata rappresenterà la differenza tra la corrente di reazione anodica e la corrente di reazione catodica.

In certe combinazioni metallo-ambiente, il metallo può trovarsi in stato passivo. Se è presente un anione aggressivo e il potenziale aumenta (assume valore più positivo) in relazione al potenziale del circuito aperto, si può verificare una dissoluzione localizzata dello strato di ossido (per esempio, puntinatura, corrosione interstiziale, aggressioni intergranulari) con un concomitante aumento della corrente applicata. Il potenziale corrispondente a un aumento della corrente può essere utilizzato come misura della resistenza di un metallo alla corrosione localizzata.

Nel nostro caso le prove sono state eseguite in una soluzione deaerata al 3,5% di NaCl, sia deaerata (con N_2) sia aerata, a temperatura ambiente, utilizzando un potenziostato EG&G in una cella di corrosione standard, con un elettrodo di lavoro formato da un

elettrodo rotante come quello descritto nel paragrafo 2.3.2 e da un contro elettrodo in grafite.

Durante la prova, il potenziale dell'elettrodo è imposto dall'esterno e viene misurata la corrente corrispondente. La velocità di scansione del potenziale è stata fissata a 0,1mV/s. L'elettrodo di riferimento utilizzato è del tipo a calomelano saturo SCE ($E_{SHE}^0 = 241,2\text{mV}$ a 25°C).

Prima di iniziare la prova potenziodinamica, viene depositato uno strato di zinco dello spessore di circa $25\mu\text{m}$ sul campione di acciaio con l'elettrodeposizione su elettrodo rotante in corrente continua. Una volta misurato il potenziale di immersione (E_{corr}) mantenendo il sistema in condizioni deaerata (insufflando azoto) e stazionarie per circa 30 minuti, si procede alla prova potenziodinamica vera e propria, eseguendo una scansione del potenziale nell'intervallo $E_{\text{corr}} \pm 100\text{mV}$. I risultati della prova vengono poi elaborati in un grafico come quello presentato in Figura 2.6.

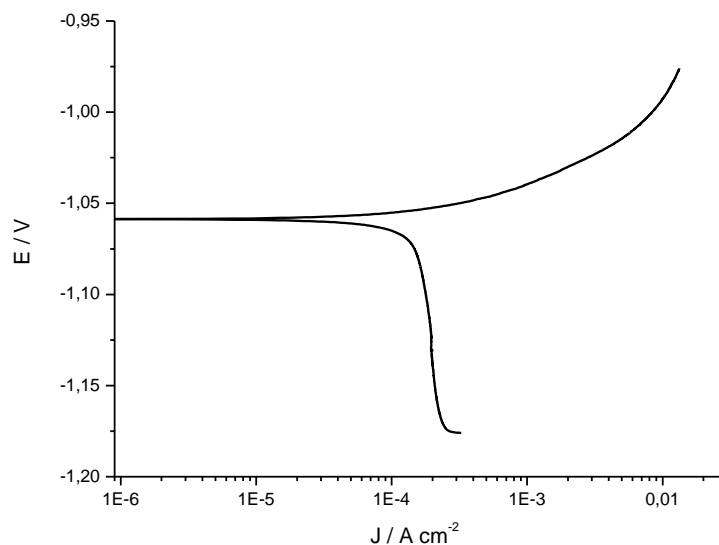


Figura 2.6: Prova di polarizzazione potenziodinamica.

L'elaborazione dei dati è basata sull'estrapolazione di Tafel. Secondo questo modello possiamo approssimare l'andamento della curva di polarizzazione anodica a una retta nelle zone immediatamente superiori a 50mV (o inferiori a 50mV per la parte anodica) rispetto al potenziale di libera corrosione (E_{corr}). Solitamente si usa prendere la retta

tangente al punto di raccordo (ginocchio) fra le due differenti pendenze della curva come mostrato in Figura 2.7.

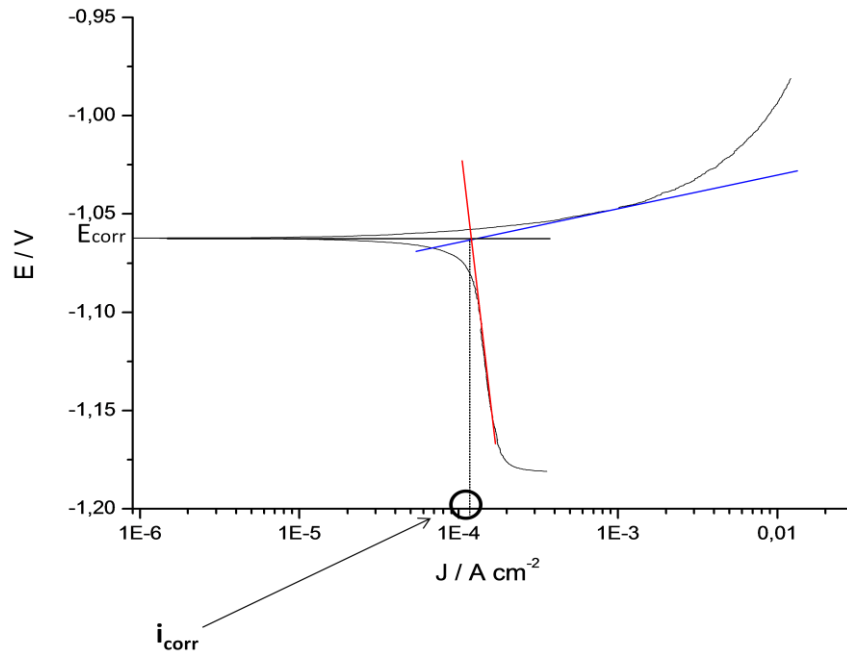


Figura 2.7: Calcolo della corrente di corrosione per via grafica.

Se il tratto catodico della curva di polarizzazione presenta un tratto sufficientemente esteso di tipo Tafel, dai grafici si può valutare la velocità con cui il materiale si corrode.

Le rette ottenute sono espresse secondo la forma:

$$\eta_a = \beta_a \cdot \log_{10}(J) + q_a \quad \text{per la retta anodica}$$

$$\eta_c = \beta_c \cdot \log_{10}(J) + q_c \quad \text{per la retta catodica}$$

Dove β è il coefficiente angolare della retta (ossia la sua pendenza) e q è l'intercetta sull'asse delle ordinate. Il calcolo della velocità di corrosione si può fare anche matematicamente, calcolando attraverso le equazioni delle due rette, il punto in cui le stesse si incontrano.

Nel caso di polarizzazioni poco spinte ($<10\text{mV}$), l'equazione di Butler-Volmer, si può semplificare secondo l'approssimazione di Stern-Geary, che considera lineare la relazione che lega la tensione e la corrente per piccoli spostamenti dalla situazione di equilibrio. Quindi il rapporto fra polarizzazione e densità di corrente risulta essere un

semplice coefficiente, ossia la resistenza di polarizzazione, che viene calcolata tramite la formula seguente:

$$R_p = \frac{\eta_a}{J} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c) J_{corr}}$$

Il valore di R_p può essere calcolato anche graficamente, attraverso l'utilizzo del grafico della derivata della curva di polarizzazione potenziodinamica. Il valore del coefficiente angolare della retta che meglio approssima la funzione derivata nell'intorno dell'ascissa zero, è proprio R_p . Utilizzando questo valore, è possibile calcolare il valore teorico della corrente di corrosione.

In questo lavoro si è utilizzato il metodo dell'estrapolazione per valutare la densità di corrente di corrosione. poiché il processo catodico avviene in condizioni di prevalente controllo diffusivo, la densità di corrente di corrosione è stata valutata per estrapolazione del tratto lineare della curva anodica al potenziale di corrosione ovvero assumendo come densità di corrente di corrosione la densità di corrente limite di diffusione, qualora questa fosse ben definita nelle curve sperimentali.

A completamento della caratterizzazione del comportamento a corrosione sono state eseguite prove di immersione con monitoraggio della perdita in peso in soluzione aerata di NaCl 3,5% a temperatura ambiente.

Capitolo 3 - Studio e caratterizzazione dei depositi di zinco da bagni di solfati

3.1 Determinazione delle condizioni di lavoro

Una volta definita la composizione del bagno di elettrodeposizione (precedentemente descritta nel paragrafo 2.3), si è proceduto alla scelta del tipo di corrente da utilizzare durante l'elettrodeposizione: pulsata o continua. Le prove in corrente pulsata sono state eseguite seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.3.1. I parametri delle prove sono riportati in Tabella 3.1 assieme al rendimento calcolato secondo le formule precedentemente descritte.

Tabella 3.1: Parametri operativi per l'elettrodeposizione pulsata e calcolo del rendimento.

T_{ON} (ms)	T_{OFF} (ms)	J_p (A/cm ²)	DC (%)	Area	i_p (A)	n° cicli	mi	mf	Zn teo	Zn dep	η
10	90	0,500	10	4,56	2,280	4214	15,1078	15,1332	0,0326	0,0254	78,0
15	85	0,333	15	4,32	1,440	4214	15,0463	15,071	0,0308	0,0247	80,1
20	80	0,250	20	4,08	1,02	4214	15,1051	15,129	0,0291	0,0239	82,0
30	70	0,167	30	4,08	0,68	4214	15,2619	15,2861	0,029131	0,0242	83,1
40	60	0,125	40	4,56	0,57	4214	15,1196	15,1478	0,0326	0,0282	86,6
60	40	0,083	60	4,32	0,36	4214	15,1412	15,1684	0,0308	0,0272	88,2

I dati del rendimento sono presentati nel grafico in Figura 3.1 che riporta in ascissa il valore del Duty Cycle e in ordinata il rendimento.

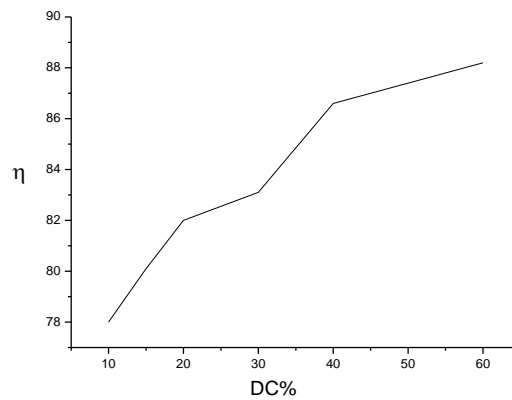


Figura 3.1: Grafico del rendimento in funzione del Duty Cycle.

Dal grafico si nota un andamento piuttosto lineare del rendimento, che aumenta all'aumentare del Duty Cycle, partendo da un valore minimo di 78% a DC 10, fino a un massimo di 88% corrispondente ad un valore di DC di 60.

Le analisi XRD ci hanno rilevato la mancanza di un orientamento preferenziale nella struttura cristallografica del deposito di zinco. Come si nota infatti dai grafici in Figura 3.2, la struttura cristallografica del film è un insieme piuttosto omogeneo dei piani cristallografici basali e piramidali, tra i quali spiccano i piani (002), (101), (102), (103) e (112).

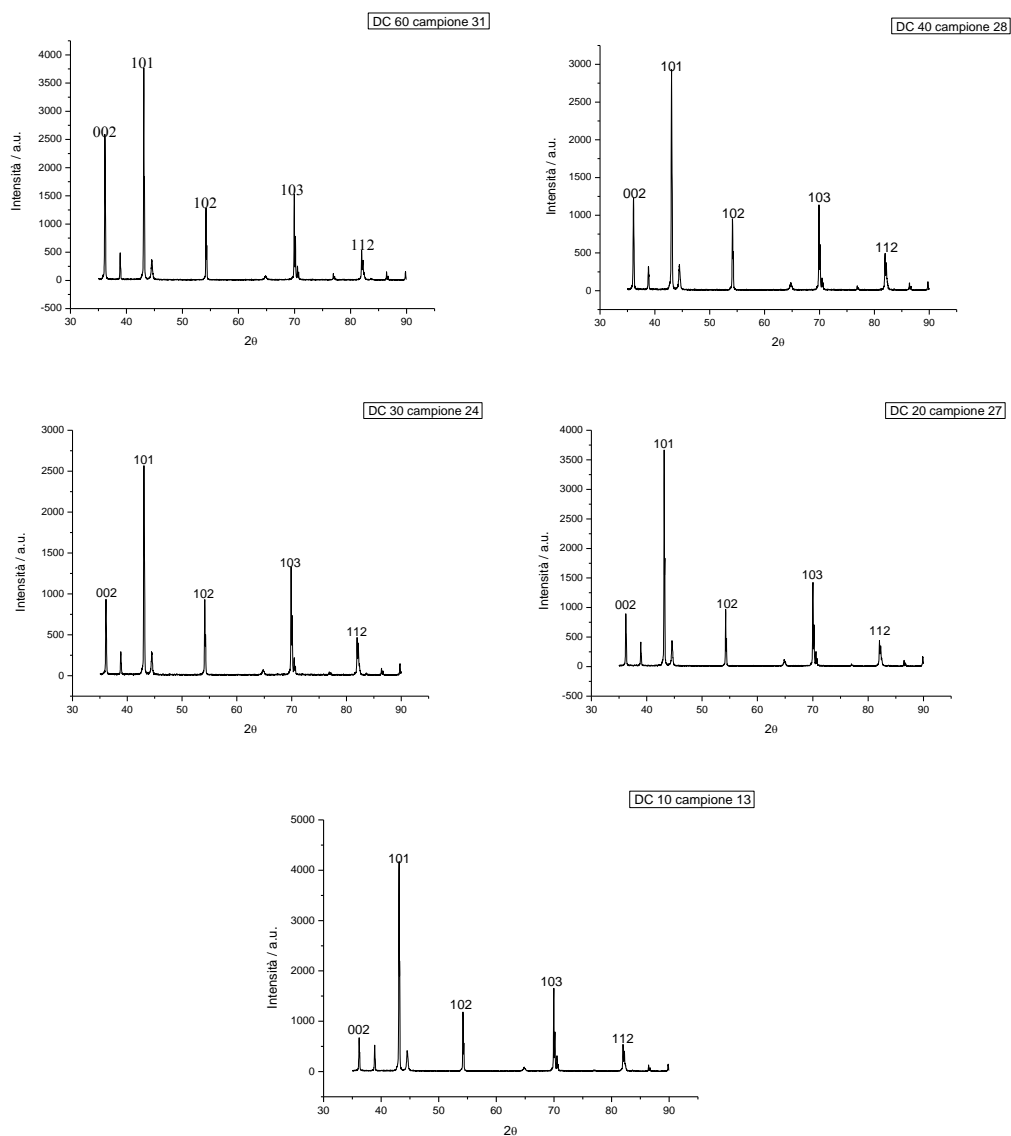


Figura 3.2: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco al variare del Duty Cycle.

La cosa interessante è che si nota un aumento piuttosto regolare dell'orientazione (002) all'aumentare del Duty Cycle. Questo ci ha portato ad abbandonare la strada dell'elettrodeposizione a impulsi, poiché risulta evidente che andando verso le condizioni di corrente continua (un Duty Cycle di 100 corrisponde a lavorare in corrente continua) si ha un aumento netto della tessitura basale (002) che è proprio quella da noi ricercata.

3.2 Determinazione del pH di lavoro

Sono stati individuati tre parametri significativi nell'elettrodeposizione in corrente continua: il pH del bagno, l'agitazione (determinata dalla velocità di rotazione dell'elettrodo) e la densità di corrente di deposizione. Per investigare l'effetto del pH sono state eseguite una serie di prove potenziostatiche, potenziodinamiche e analisi ai raggi-X. Come spiegato nel paragrafo 2.1, il comportamento elettrochimico catodico nel corso dei processi di elettrodeposizione è stato caratterizzato attraverso l'acquisizione della caratteristica densità di corrente-potenziale di elettrodo (J-E). Il potenziale catodico è fatto variare nel tempo a velocità costante, in modo che vengano attivate successivamente le diverse possibili reazioni di riduzione. Quando la velocità di reazione è limitata dalla velocità con cui le specie riducibili raggiungono la superficie elettrodica, il sistema si trova in condizioni di "corrente limite di diffusione" e la densità di corrente si mantiene ad un valore costante per un certo intervallo di potenziale. Il valore della corrente limite dipende dalla concentrazione in soluzione degli ioni della specie riducibile ed è influenzato dalla temperatura, dal tipo di agitazione e dalla composizione dell'elettrolita; esso può essere superato quando la tensione d'elettrodo raggiunge un valore tale da attivare processi catodici meno nobili.

Durante la prova, il potenziale dell'elettrodo è imposto dall'esterno e viene misurata la corrente di deposizione corrispondente. Si utilizza un elettrodo rotante in platino per la prova mentre come elettrodo di riferimento è stato usato un elettrodo a calomelano saturo SCE ($E_{SHE}^0 = 241 \text{ mV}$ a 25°C).

Le prove sono state condotte nell'intervallo di potenziale da -1V a -1,6V. Sono state eseguite delle prove facendo variare il pH da 1 a 5,5 per vedere l'influenza sul comportamento a deposizione e verificare l'eventuale presenza di disturbi nell'andamento della curva, riconducibili allo sviluppo di idrogeno sulla superficie dell'elettrodo.

È importante in particolare valutare l'incidenza della polarizzazione di concentrazione sulla deposizione di zinco poiché le limitazioni cinetiche imposte dal trasporto diffusivo innescano la crescita dendritica dello zinco prevalentemente sui bordi dell'elettrodo rotante.

I risultati delle prove sono presentati nel grafico in Figura 3.3.

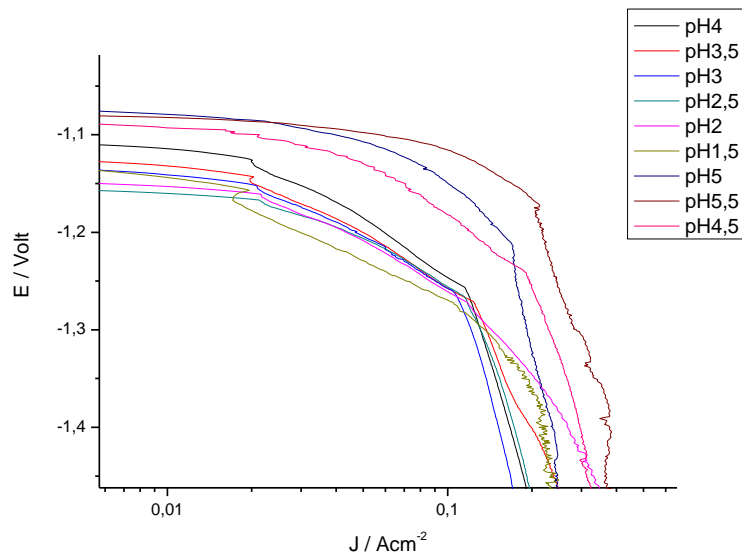


Figura 3.3: Grafico delle diverse prove potenziodinamiche al variare del pH del bagno.

Dal grafico si notano alcune regolarità nella modificazione delle curve col pH. Il potenziale di riposo tende ad aumentare con l'incremento del pH; la densità di corrente limite aumenta con l'incremento del pH. A questo riguardo, l'andamento delle curve a pH più acido può essere compreso ammettendo che il valore relativamente alto della densità di corrente limite sia in effetti dovuto o al contributo dell'evoluzione di idrogeno o ad una esaltazione del trasporto diffusivo provocato dall'agitazione locale per sviluppo di gas.

A questo punto è stato analizzato il rendimento della corrente di deposizione, attraverso una serie di prove potenziostatiche al variare del pH. Nel paragrafo 2.2 abbiamo descritto le prove potenziostatiche eseguite nel seguente lavoro di tesi che consistono fondamentalmente in una prima deposizione catodica seguita da una dissoluzione anodica e nell'acquisizione della caratteristica corrente-tempo (i-t). Il potenziale imposto è di -1,15 Volt per 60 secondi per la deposizione catodica e di 0 Volt per circa 200 secondi durante la dissoluzione anodica. Un esempio del grafico della caratteristica corrente-tempo che si ricava dalle diverse prove è rappresentato in Figura 3.4.

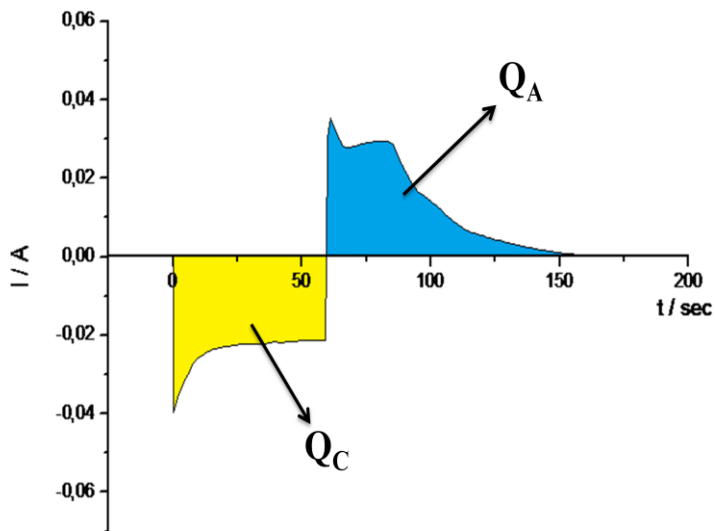


Figura 3.4: Grafico di una prova potenziostatica. In giallo è indicata l'area usata per il calcolo di Q_C e in blu quella usata per calcolare Q_A .

I risultati delle prove sono riportati nella Tabella 3.2, dove è riportato anche il valore del rendimento calcolato attraverso le formule già descritte nel suddetto paragrafo.

Tabella 3.2: Calcolo del rendimento della corrente attraverso l'utilizzo di Q_A e Q_C , al variare del pH.

pH	PROVA	Q_A	Q_C	η	η finale
1	1	0,5085	0,6740	75,4	74,7
	2	0,7006	0,9080	77,2	
	3	0,6044	0,8443	71,6	
1,5	1	0,3699	0,5109	72,4	66,6
	2	0,3990	0,5726	69,7	
	3	0,2991	0,5170	57,9	
2	1	0,6654	0,8391	79,3	73,7
	2	0,5221	0,6647	78,5	
	3	0,3771	0,5963	63,2	
2,5	1	0,7395	0,9325	79,3	80,6
	2	0,8212	0,9797	83,8	
	3	0,7528	0,9565	78,7	
3	1	0,8233	0,9857	83,5	84,0
	2	0,8860	1,0494	84,4	
	3	1,0616	1,2615	84,2	
3,5	1	0,8270	0,9789	84,5	84,1
	2	0,8212	0,9697	84,7	
	3	0,7528	0,9065	83,0	
4	1	0,9413	1,0128	92,9	93,0
	2	1,3274	1,4128	94,0	
	3	1,1564	1,2567	92,0	
4,5	1	0,8753	0,9387	93,2	95,4
	2	1,2379	1,2843	96,4	
	3	0,9843	1,0198	96,5	
5	1	3,7474	3,8005	98,6	98,0
	2	3,5600	3,6693	97,0	
	3	3,2487	3,2980	98,5	
5,5	1	2,9781	3,0110	98,9	98,8
	2	2,7709	2,8116	98,6	
	3	3,2347	3,2706	98,9	

Come si può notare dalla Tabella 3.2 e dal grafico riportato in Figura 3.5, il rendimento ha un andamento piuttosto lineare ed aumenta all'aumentare del valore del pH. Questo dato è in accordo con quello che ci si attendeva, poiché al diminuire del pH abbiamo un aumento di ioni H^+ in soluzione che porta a una perdita nell'efficienza di corrente; la corrente persa può essere infatti attribuita interamente all'evoluzione di idrogeno che riduce la quantità di zinco depositato.

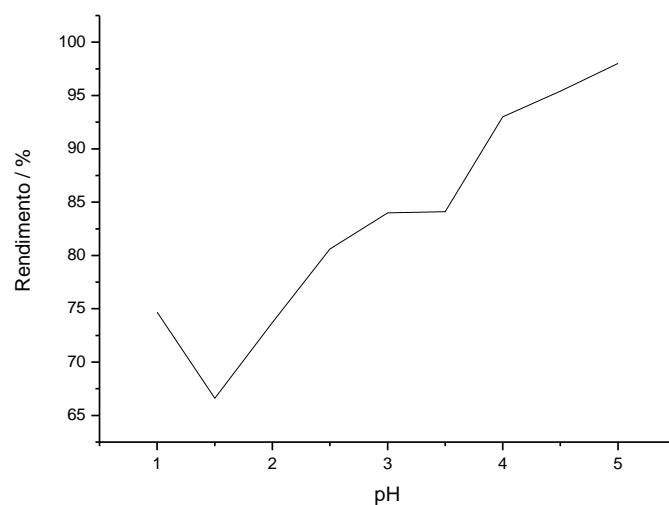


Figura 3.5: Grafico del rendimento in funzione del pH.

Allo scopo di trovare il valore di pH del bagno che favorisca maggiormente la crescita del piano basale (002), sono state eseguite una serie di elettrodeposizioni successivamente analizzate agli X. Come descritto precedentemente nel paragrafo 2.3.2, lo zinco è stato deposto utilizzando il metodo dell'elettrodeposizione in corrente continua con un elettrodo rotante. La composizione del bagno è indicata nella Tabella sottostante.

Tabella 3.3: Composizione del bagno di deposizione e condizioni operative.

Composizione bagno	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 1,8 M Na ₂ SO ₄ 0,6 M
Temperatura	25°C

Le prove sono state eseguite tenendo costante sia la densità di corrente a 0,1 A/cm² che la velocità di rotazione dell'elettrodo rotante a 100 rpm, e facendo variare il pH da 5,5 a 1.

Tabella 3.4: Calcolo del rendimento attraverso l'utilizzo della massa prima e dopo deposizione, al variare del pH.

pH	mi (g)	mf (g)	Zn dep	Zn teo	η
1	4,5794	4,5821	0,0027	0,003394	79,5
1,5	4,5612	4,5641	0,0029	0,003394	85,4
2	4,6684	4,6713	0,0029	0,003394	85,4
2,5	4,8896	4,8926	0,003	0,003394	88,4
3	4,8097	4,8128	0,0031	0,003394	91,3
3,5	5,0929	5,0961	0,0032	0,003394	94,3
4	4,8095	4,8127	0,0032	0,003394	94,3
5	4,5193	4,5226	0,0033	0,003394	94,3
5,5	4,6077	4,6110	0,0033	0,003394	94,3

Tabella 3.5: Valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare del pH.

	$M_{(00.2)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
pH 1	0,013	0,165	0,341	0,039	0,288	0,153
pH 1,5	0,019	0,134	0,332	0,059	0,294	0,162
pH 2	0,023	0,136	0,325	0,051	0,261	0,205
pH 2,5	0,097	0,060	0,217	0,209	0,292	0,124
pH 3	0,102	0,013	0,295	0,205	0,299	0,086
pH 3,5	0,102	0,031	0,351	0,214	0,254	0,048
pH 4	0,119	0,030	0,247	0,205	0,234	0,165
pH 4,5	0,164	0,010	0,050	0,178	0,503	0,095
pH 5	0,306	0,014	0,064	0,166	0,392	0,059
pH 5,5	0,390	0,000	0,012	0,078	0,481	0,039

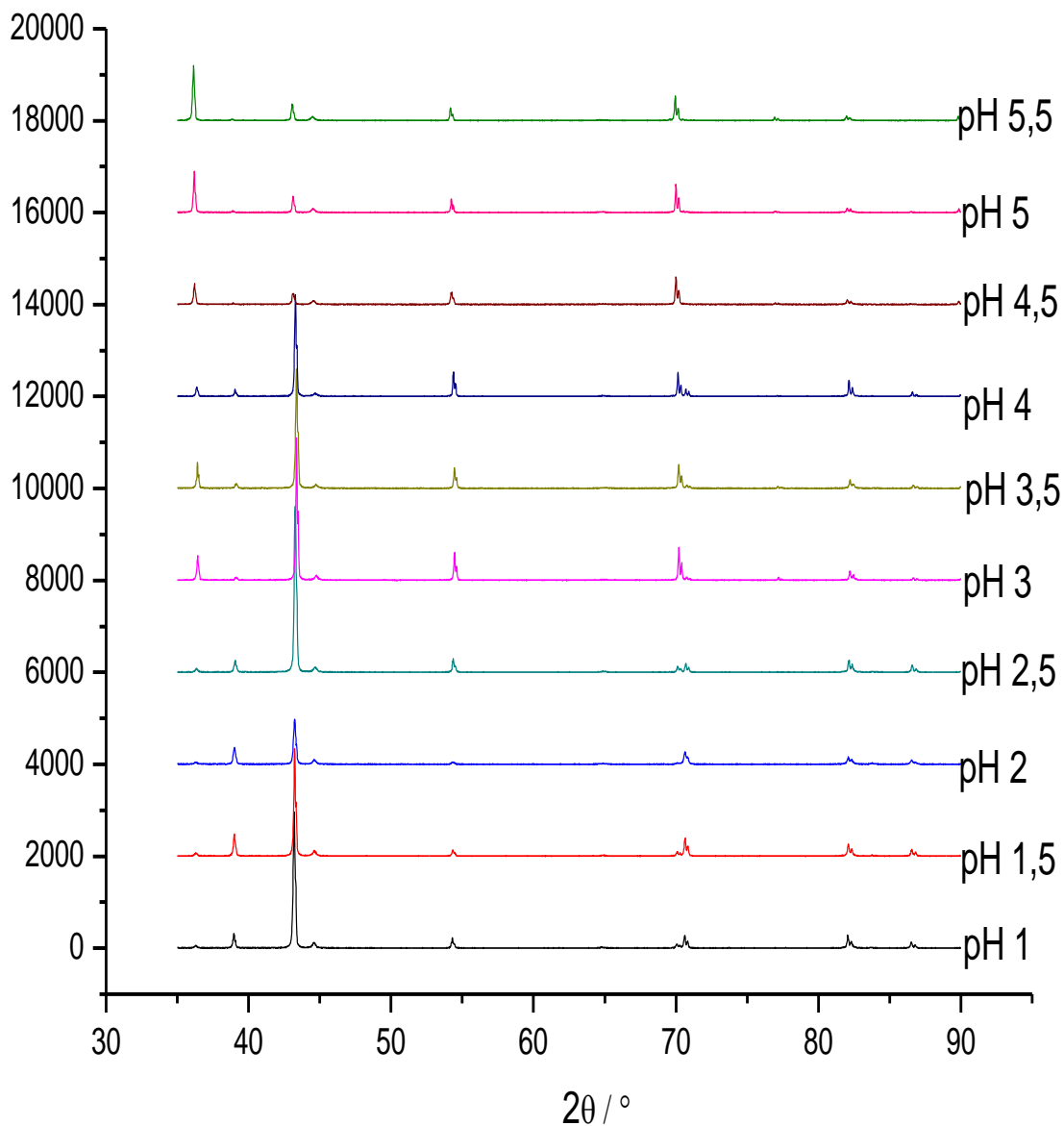


Figura 3.6: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco al variare del pH.

Dai dati in Tabella risulta evidente come una diminuzione del pH porta inevitabilmente ad una riduzione del rendimento dovuto al fatto che la corrente viene sottratta dai processi di evoluzione di idrogeno. Un altro effetto dovuto alla variazione del pH è riscontrato osservando lo spettro degli X in Figura 3.6, dove si può notare come una riduzione del valore del pH porti all'aumento dell'intensità del piano (101) ed alla

marcata diminuzione del piano basale (002). Già da valori di pH attorno al 4, il piano (002) scompare quasi totalmente.

In seguito a tutte le analisi, è stato quindi fissato un valore di pH per il bagno di elettrodeposizione di 5,5 che garantisce un rendimento piuttosto alto, una corrente limite di diffusione adeguata e le condizioni più idonee alla crescita del piano basale (002).

3.3 Influenza dell'agitazione e della densità di corrente

L'influenza dell'agitazione nel nostro caso è legata alla velocità di rotazione dell'elettrodo ed è stata studiata attraverso una serie di prove potenziodinamiche eseguite al variare della velocità di agitazione. Le prove sono state eseguite come descritto nel capitolo precedente e il bagno è mantenuto a pH5,5.

Le prove potenziodinamiche sono state eseguite allo scopo di valutare l'influenza della velocità di rotazione sulla corrente limite di diffusione e verificare l'eventuale presenza di disturbi nell'andamento della curva, riconducibili allo sviluppo di idrogeno sulla superficie dell'elettrodo. I risultati sono presentati nel grafico in Figura 3.7.

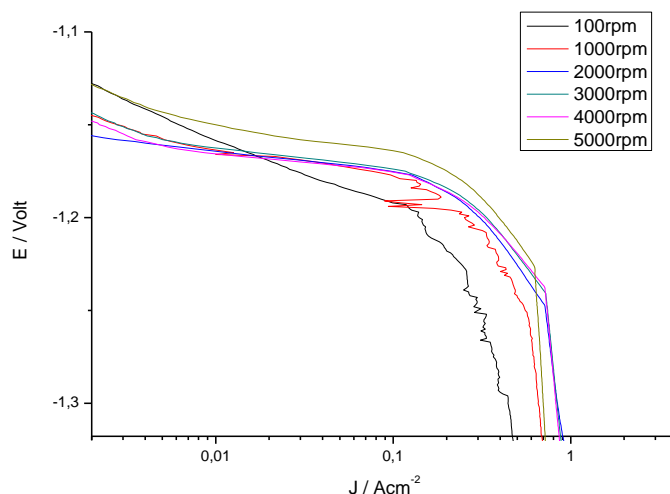


Figura 3.7: Grafico delle diverse prove potenziodinamiche al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo rotante.

È stato riscontrato un andamento piuttosto simile per le prove a 2000, 3000 e 4000 rpm, con una corrente limite di diffusione di 0,9 A/cm² mentre questo valore si sposta a circa

0,8 A/cm² nei casi in cui ci spostiamo a 1000 o 5000 rpm. Particolare attenzione è da prestare ai risultati ottenuti a 100 rpm, dove scendiamo a correnti limite di diffusione di 0,5 A/cm² e l'andamento della curva di polarizzazione non rispecchia i precedenti.

A questo punto è stato studiato l'effetto dell'agitazione e della densità di corrente di deposizione sulla struttura del deposito. Come descritto precedentemente nel paragrafo 2.3.2, lo zinco è stato deposto utilizzando il metodo dell'elettrodeposizione in corrente continua con un elettrodo rotante. Sono state eseguite diverse prove tenendo costante la densità di corrente e cambiando la velocità di rotazione dell'elettrodo o facendo l'opposto. Di seguito sono riportati nelle Tabelle 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 i parametri operativi delle diverse prove, il calcolo del rendimento ed il valore dell'indice M(hkl) che indica la frazione volumetrica del piano cristallino in questione; nelle Figure 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 sono invece riportati i risultati delle analisi ai raggi-X.

Tabella 3.6: Calcolo del rendimento in funzione dello zinco deposto e valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della densità di corrente di deposizione.

velocità di rotazione (rpm)	J (A/cm ²)	mi (g)	mf (g)	Zn dep	Zn teo	η
3000	0,1	4,8799	4,8832	0,0033	0,003394	97,2
3000	0,2	4,6681	4,6714	0,0032	0,003394	94,3
3000	0,4	4,6844	4,6876	0,0033	0,003394	97,2

pH 3,5	M ₍₀₀₂₎	M ₍₁₀₀₎	M ₍₁₀₁₎	M ₍₁₀₂₎	M ₍₁₀₃₎	M ₍₁₁₂₎
J=0,1 3000 rpm	0,044	0,064	0,425	0,152	0,115	0,200
J=0,2 3000 rpm	0,027	0,030	0,465	0,217	0,133	0,128
J=0,4 3000 rpm	0,012	0,043	0,408	0,229	0,126	0,181

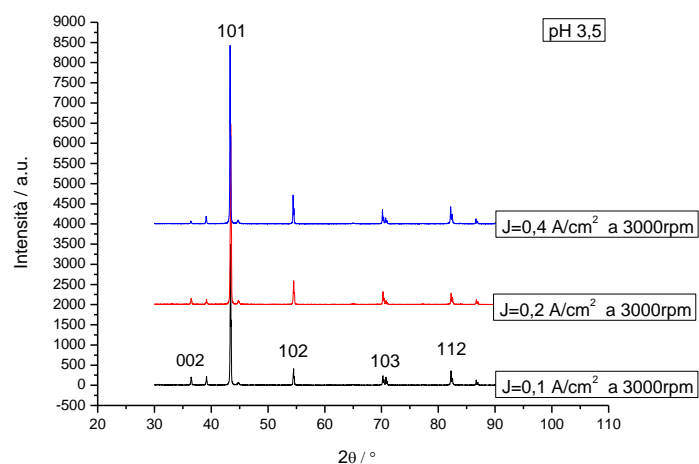


Figura 3.8: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 3,5 e 3000rpm, al variare della densità di corrente di deposizione.

Tabella 3.7: Calcolo del rendimento in funzione dello zinco deposto e valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della densità di corrente di deposizione.

velocità di rotazione (rpm)	J (A/cm ²)	mi (g)	mf (g)	Zn dep	Zn teo	η
100	0,05	4,8090	4,8123	0,0033	0,003394	97,2
100	0,1	5,0918	5,0951	0,0032	0,003394	97,2
100	0,2	4,8891	4,8924	0,0033	0,003394	97,2

pH 5,5	M ₍₀₀₂₎	M ₍₁₀₀₎	M ₍₁₀₁₎	M ₍₁₀₂₎	M ₍₁₀₃₎	M ₍₁₁₂₎
J=0,05 100 rpm	0,350	0,018	0,090	0,153	0,311	0,075
J=0,1 100 rpm	0,237	0,009	0,057	0,161	0,461	0,072
J=0,2 100 rpm	0,253	0,033	0,125	0,165	0,300	0,121

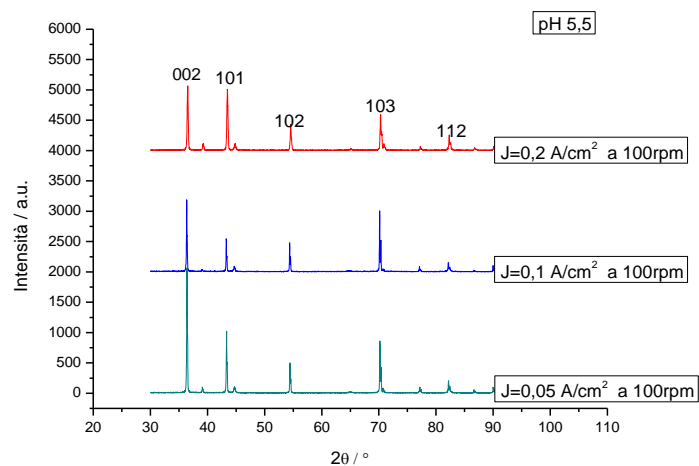


Figura 3.9: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 5,5 e 100rpm, al variare della densità di corrente di deposizione..

Tabella 3.8: Valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della densità di corrente di deposizione.

pH 5,5	$M_{(002)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
J=0,05 1000 rpm	0,132	0,006	0,066	0,208	0,468	0,121
J=0,1 1000 rpm	0,134	0,027	0,110	0,235	0,360	0,133
J=0,2 1000 rpm	0,086	0,008	0,035	0,174	0,572	0,125

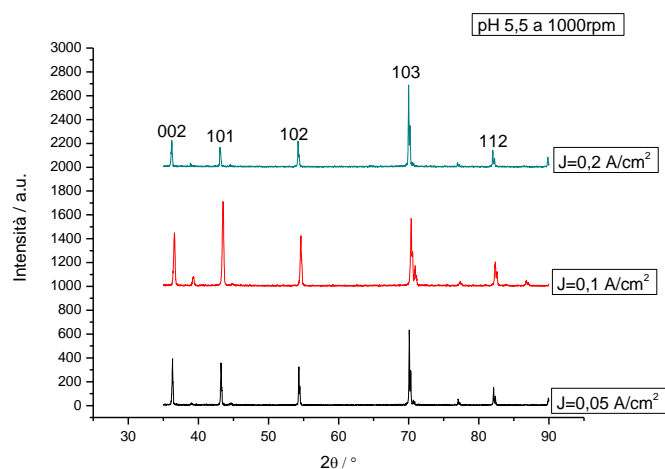


Figura 3.10: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 5,5 e 1000rpm, al variare della densità di corrente di deposizione.

Tabella 3.9: Valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo.

pH 5,5	$M_{(002)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
J=0,1 100 rpm	0,322	0,001	0,034	0,167	0,433	0,042
J=0,1 500 rpm	0,215	0,016	0,077	0,205	0,404	0,084
J=0,1 1000 rpm	0,134	0,027	0,110	0,235	0,360	0,133
J=0,1 3000 rpm	0,073	0,003	0,062	0,190	0,603	0,068

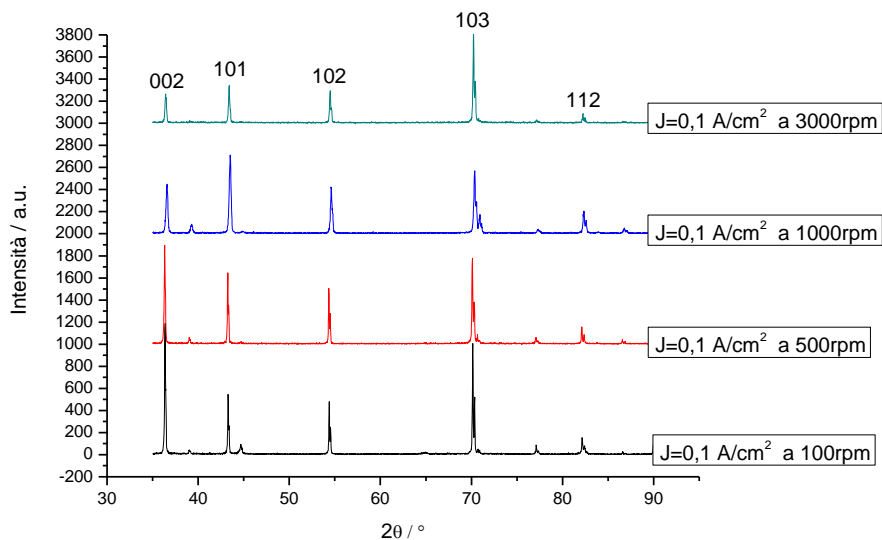


Figura 3.11: Spettri di diffrazione di raggi-X di depositi di zinco a pH 5,5 e densità di corrente di deposizione di $0,1 \text{ A/cm}^2$, al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo.

I risultati mostrano che in tutte le prove sono stati ottenuti dei rendimenti piuttosto alti, sempre superiori al 90%. Per quanto riguarda la struttura cristallografica si vede come l'aumento della velocità di rotazione porti ad una progressiva riduzione dell'intensità del piano basale (00.2). Lo stesso effetto si riscontra all'aumentare della densità di corrente; infatti già a $0,2 \text{ A/cm}^2$ si nota una marcata diminuzione dell'intensità del piano (00.2) mentre aumenta l'intensità del piano (101). Di seguito in Figura 3.12, sono riportate le immagini del deposito di zinco nelle prove 4 e 6 a 100rpm e densità di corrente rispettivamente di $0,05$ e $0,2 \text{ A/cm}^2$, ricavate utilizzando l'AFM.

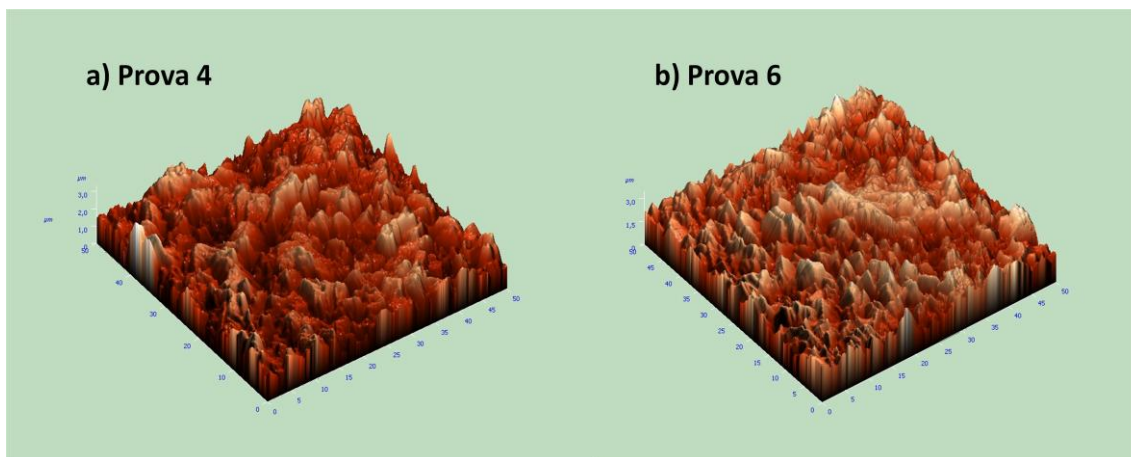


Figura 3.12: Immagini AFM dei depositi di zinco; a) $J=0,05 \text{ A/cm}^2$; b) $J=0,2 \text{ A/cm}^2$

Si può osservare come l'aumento della densità di corrente porti ad una lieve diminuzione della dimensione dei cristalli e il deposito appare più omogeneo.

3.4 Bagni di solfati in presenza di additivi

Come si è visto dagli studi presenti in letteratura, l'utilizzo di additivi nel bagno di elettrodeposizione comporta una diminuzione della dimensione media dei grani cristallini e, nella maggior parte dei casi, un cambiamento dell'orientazione cristallografica del deposito che porta però alla scomparsa dei piani basali. In definitiva quindi, l'ottenimento di una elevata resistenza alla corrosione passa inevitabilmente attraverso la ricerca del compromesso migliore tra una granulometria fine e un orientamento cristallografico di tipo basale per il substrato.

Nel presente lavoro di tesi è stato testato l'utilizzo di un additivo nel bagno di elettrodeposizione, precisamente di un surfattante, il PEG (polietilen glicole).

3.4.1 Utilizzo del PEG

Il polietilen glicole è un additivo organico (surfattante) che può perfezionare la dimensione dei grani ed eliminare la crescita dendritica. Ovviamente questi miglioramenti devono essere accompagnati dal miglioramento o quantomeno dal mantenimento della struttura cristallografica con orientazione preferenziale lungo i piani basali che è stata ottenuta in precedenza. Il bagno di elettrodeposizione è lo stesso usato in precedenza, la corrente è stata mantenuta a $0,1 \text{ A/cm}^2$, il pH è di 5,5 e la velocità di

agitazione di 100 rpm. Le aggiunte di PEG sono state di 500, 200 e 100 ppm. I diversi bagni di elettrodeposizione sono stati caratterizzati attraverso l'utilizzo di prove potenziodinamiche e potenziostatiche seguendo le procedure già descritte in precedenza. I risultati delle prove potenziodinamiche sono riportati in Figura 3.13, dove si può notare come l'aumento della concentrazione di PEG abbia poca influenza sull'andamento delle curve. Le curve potenziodinamiche a 100ppm e a 200ppm si possono praticamente sovrapporre mentre l'andamento della curva a 500ppm si scosta solo leggermente dalle precedenti nella seconda parte.

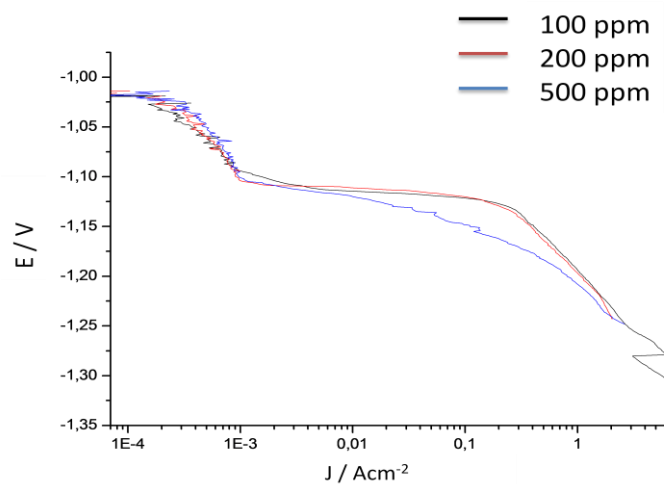


Figura 3.13: Grafico delle prove potenziodinamiche per le soluzioni contenenti 100, 200 e 500ppm di PEG.

Nella Tabella 3.10 sono riportati i risultati delle prove potenziostatiche per quanto riguarda il calcolo del rendimento da Q_A e Q_C .

Tabella 3.10: Calcolo del rendimento delle prove potenziostatiche in presenza di PEG.

ppm	PROVA	Q_A	Q_C	η	η medio
100	1	0,9513	1,0328	92,1	92,4
	2	1,0375	1,1192	92,7	
200	1	0,7708	0,8762	88,0	88,2
	2	1,0883	1,2299	88,5	
500	1	1,2839	1,6702	76,9	79,1
	2	1,2155	1,4928	81,4	

Il rendimento diminuisce all'aumentare della concentrazione di PEG. Questo è dovuto probabilmente al fatto che il surfattante ha un effetto inibitorio sulla riduzione dello zinco mentre interferisce in misura inferiore o nulla sulla scarica di idrogeno.

L'elettrodeposizione è stata eseguita seguendo il metodo già precedentemente descritto sia per quanto riguarda la preparazione dei campioni che per quanto riguarda la deposizione vera e propria. La densità di corrente usata è di $0,1 \text{ A/cm}^2$, la velocità di rotazione di 100 rpm, lo spessore del deposito di $25 \text{ }\mu\text{m}$ e il pH del bagno di 5,5. I depositi di zinco così formati presentano una morfologia striata, ovvero si crea uno strato di zinco elicoidale a causa del flusso idrodinamico formato dalla rotazione dell'elettrodo, della presenza del surfactante e legato al controllo del trasferimento di carica nei pressi del potenziale redox dello zinco. In presenza di 500 e 200 ppm di PEG, nonostante il rendimento risulti circa del 90%, la deposizione non è accettabile poiché il deposito risulta carente in numerosi punti lasciando a nudo l'acciaio. Con 100 ppm di PEG la situazione è migliore ma il deposito risulta comunque disuniforme ed inaccettabile. Proprio per questo è stato deciso di introdurre una concentrazione di 0,1M di NaCl all'interno del bagno nel tentativo di rendere il deposito uniforme. È stata inoltre fatta variare la velocità di rotazione a 100, 1000 e 2000 rpm. La morfologia del deposito non risulta però migliorata in modo significativo, quindi sono state eseguite due analisi ai raggi-X per verificare come è cambiata l'orientazione cristallografica del deposito. In Tabella 3.11 (a) sono rappresentati i parametri della deposizione mentre nella (b) sono riportati i valori degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici.

Tabella 3.11: (a) parametri di deposizione; (b) valore degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici per i campioni 45 e 51.

[PEG] (ppm)	pH	prova	velocità di agitazione (rpm)		J (A/cm^2)
500	5,5	45	100		0,1
500+0.1M NaCl	5,5	51	2000		0,1

(a)

	$M_{(00.2)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
camp 45	0,086	0,215	0,294	0,113	0,097	0,197
camp 51	0,059	0,216	0,294	0,134	0,112	0,184

(b)

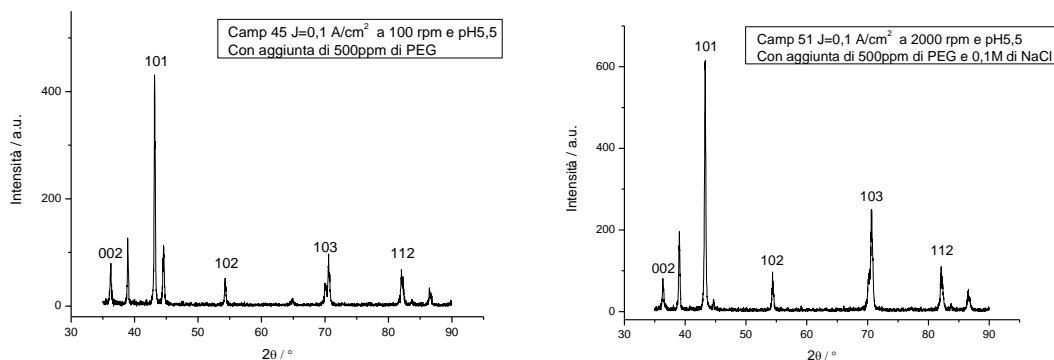


Figura 3.14: Spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco dei campioni 45 e 51.

Gli spettri di diffrazione mostrano chiaramente come la presenza di PEG cambi, oltre alla morfologia superficiale, anche l'orientazione cristallografica del deposito che risulta orientato prevalentemente lungo i piani (101), diminuendo quindi la resistenza alla corrosione del film di zinco (come mostrato in Figura 4.2).

In definitiva possiamo dire che l'utilizzo del PEG come surfactante non ha portato a miglioramenti significativi nella morfologia superficiale del deposito, che risulta invece poco omogeneo e distribuito secondo linee elicoidali, e non abbiamo avuto miglioramenti nemmeno dal punto di vista della orientazione cristallografica; anzi, ho la quasi totale scomparsa dei piani basali (002) e la netta predominanza dei piani (101).

3.5 Caratterizzazione morfologica dei depositi di zinco

La morfologia superficiale dei campioni è stata studiata mediante l'uso di un microscopio a scansione elettronica (SEM) e completata con una analisi ai raggi X del deposito di zinco che consente di conoscerne in modo accurato la struttura cristallografica. Lo zinco depositato risulta a vista di colore grigio chiaro e la deposizione è più o meno omogenea a seconda delle condizioni di lavoro. Di seguito in Figura 3.15 sono riportate le immagini al SEM dei depositi al variare della corrente di deposizione e della velocità di agitazione, con un ingrandimento di 200x.

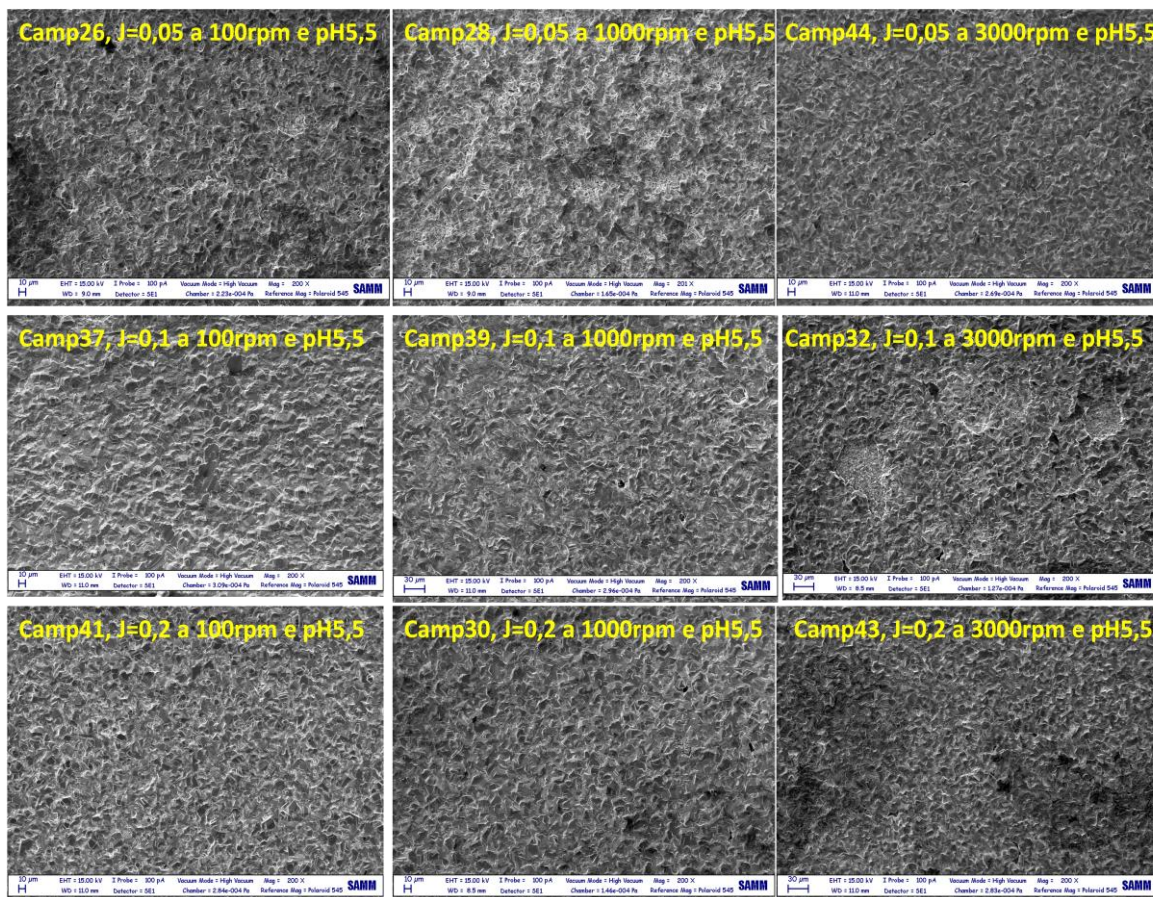


Figura 3.15: Immagini al SEM dei depositi di zinco in diverse condizioni di deposizione.

Dalle immagini si può notare come, alla più bassa densità di corrente sperimentata, l'aumento della velocità di rotazione porti ad una riduzione della dimensione dei cristalli e ad un miglioramento della distribuzione del deposito che risulta più uniforme. Al contrario, per densità di corrente più elevata, a velocità di rotazione dell'elettrodo di 3000 rpm, si notano alcune disuniformità dovute probabilmente al distacco di cristalli di zinco o alla presenza di alcune bolle d'aria in soluzione, dovute probabilmente ad effetti di schermo di bolle di gas e/o ad una preparazione non adeguata del substrato.

Il fenomeno che porta ad una migliore uniformità del deposito di zinco, può essere collegato facilmente alla diminuzione dello strato limite di diffusione che si verifica alla superficie di deposizione con l'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo.

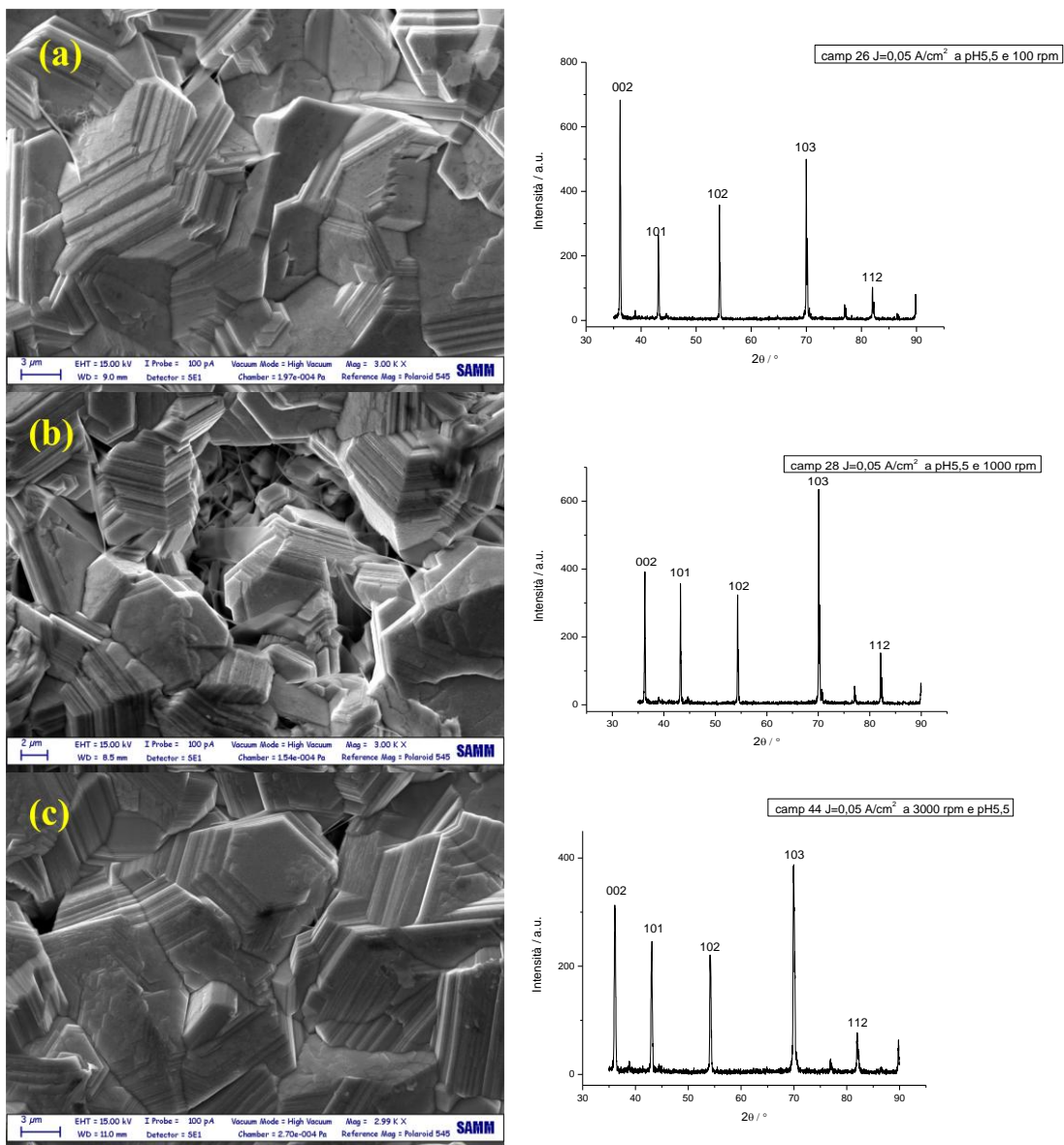


Figura 3.16: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a pH 5,5 , densità di corrente di $0,05 \text{ A/cm}^2$ e velocità di rotazione dell'elettrodo variabile: a) 100rpm, b) 1000rpm e c) 3000rpm.

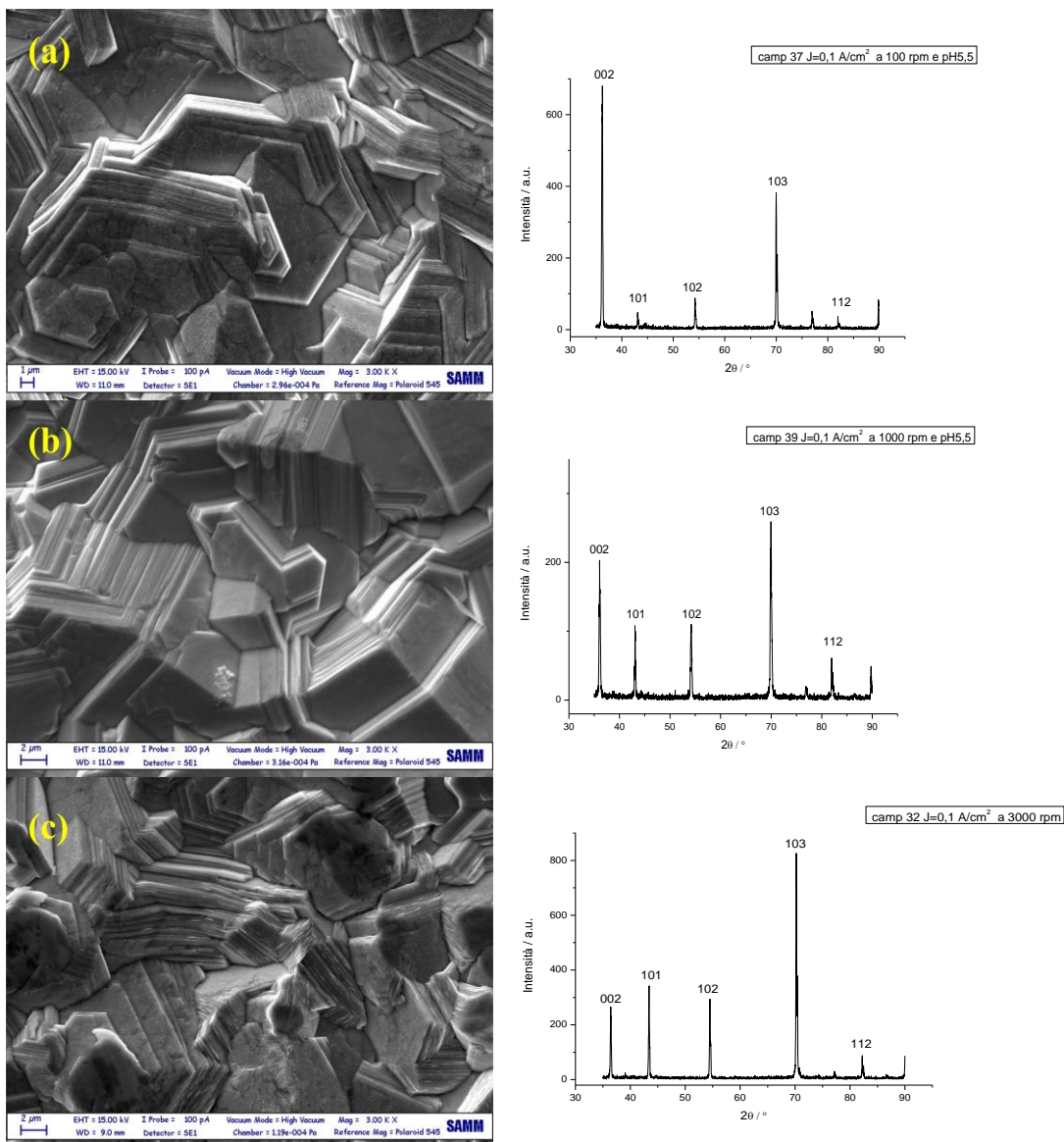


Figura 3.17: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a pH 5,5, densità di corrente di 0,1 A/cm² e velocità di rotazione dell'elettrodo variabile: a) 100rpm, b) 1000rpm e c) 3000rpm.

A densità di corrente di deposizione di 0,1 A/cm², velocità di rotazione di 100 rpm e pH5,5 ho una orientazione preferenziale basale di tipo (002). All'aumentare della velocità di rotazione, la cinetica del processo di elettrodeposizione all'interno del bagno, è influenzata sempre meno dalle resistenze associate al trasporto di massa; lo strato limite di diffusione diminuisce ed il fenomeno di alcalinizzazione locale della superficie è ridotto notevolmente. Come si può vedere dalle immagini infatti, a valori di 3000 rpm, l'intensità del piano (002) è notevolmente ridotta; questo ci porta ad associare la crescita di zinco lungo piani basali alla alcalinizzazione locale di superficie e alla possibile

formazione dell'idrossido di zinco. Dal diagramma di Pourbaix in Figura 3.18, si può vedere il meccanismo descritto.

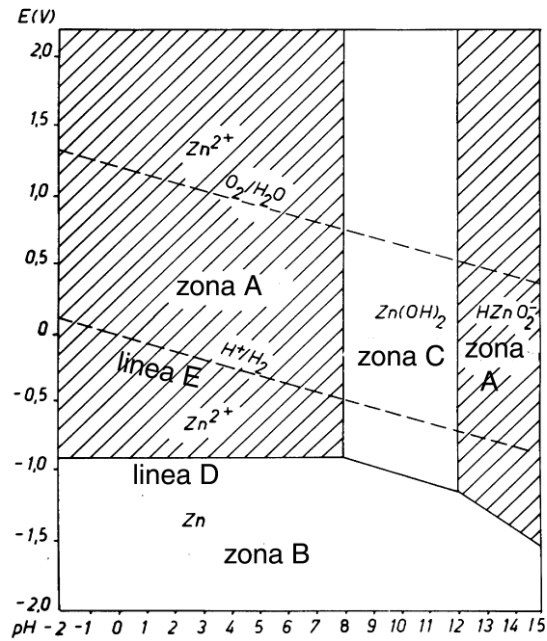


Figura 3.18: Diagramma di Pourbaix dello zinco.

La rappresentazione schematica di questo meccanismo è rappresentata in Figura 3.19.

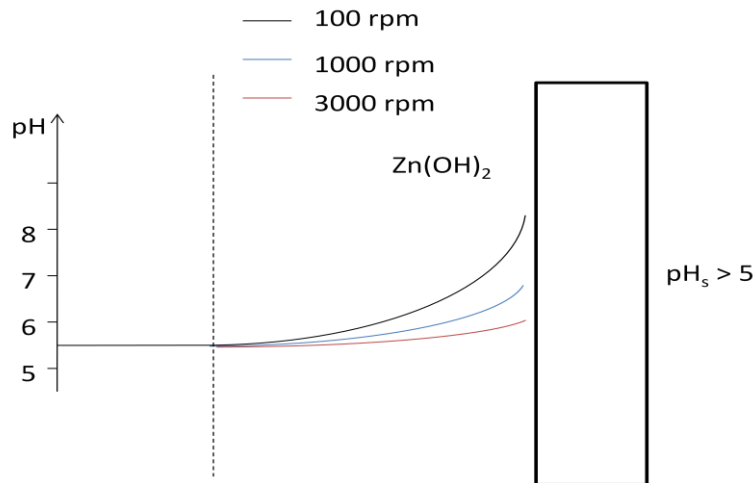


Figura 3.19: Rappresentazione schematica dell'effetto dell'agitazione sull'aumento del pH superficiale.

L'aumento dell'intensità di agitazione comporta l'assottigliamento dello strato limite diffusivo ovvero un'attenuazione degli effetti di superficie associati in particolare alla concomitante riduzione di idrogeno. Dato il valore relativamente alto del pH, 5,5, e

malgrado l'elevato rendimento di corrente, si ritiene ragionevole che il pH di superficie possa scostarsi sensibilmente da quello della soluzione, soprattutto nelle condizioni di bassa velocità di rotazione dell'elettrodo. Data l'elevata concentrazione di zinco, lo scostamento del pH dovrà essere d'altra parte relativamente contenuto per dare luogo alla separazione di idrossido. Al contrario, l'incremento dell'agitazione permetterà un efficace rimescolamento della soluzione, con attenuazione degli effetti di superficie, anche in considerazione del fatto che il rendimento di corrente non subisce variazioni apprezzabili (quindi non c'è incremento della densità di corrente parziale di idrogeno, cosa che potrebbe controbilanciare l'effetto convettivo).

La variazione di pH della soluzione comporta d'altra parte una netta riduzione del rendimento di corrente garantendo d'altra parte una sostanziale insensibilità delle condizioni di superficie agli effetti secondari dello sviluppo di idrogeno, in quanto la tendenza all'incremento del pH di superficie è efficacemente contrastata dall'intenso flusso di idrogenioni verso la superficie stessa. Al diminuire del pH, si osservano tuttavia effetti locali di alcalinizzazione, resi evidenti dalla formazione di idrossido/ossido (vedi Fig. 3.21) dovuti probabilmente alla formazione di bolle di gas che possono permanere alla superficie -malgrado la rotazione poiché l'elettrodo è a faccia in giù- esercitando un'azione di schermo.

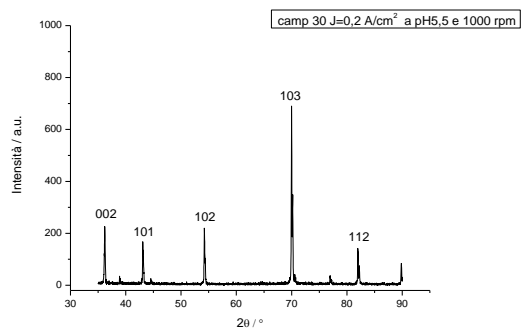
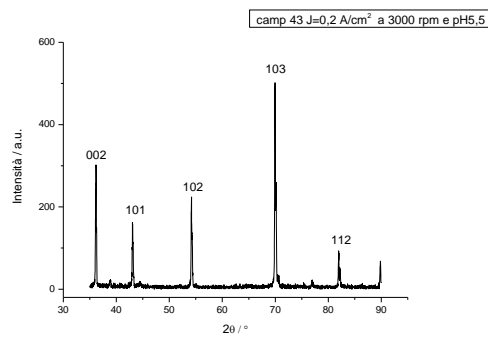
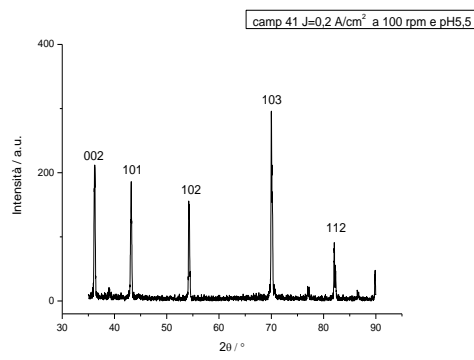
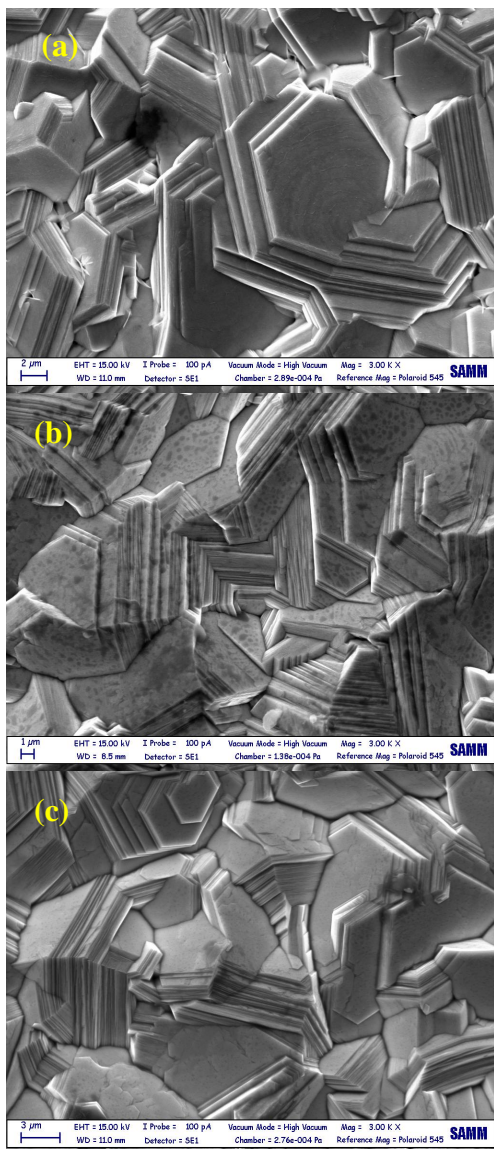


Figura 3.20: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a pH 5,5 , densità di corrente di $0,2 \text{ A/cm}^2$ e velocità di rotazione dell'elettrodo variabile: a) 100rpm, b) 1000rpm e c) 3000rpm.

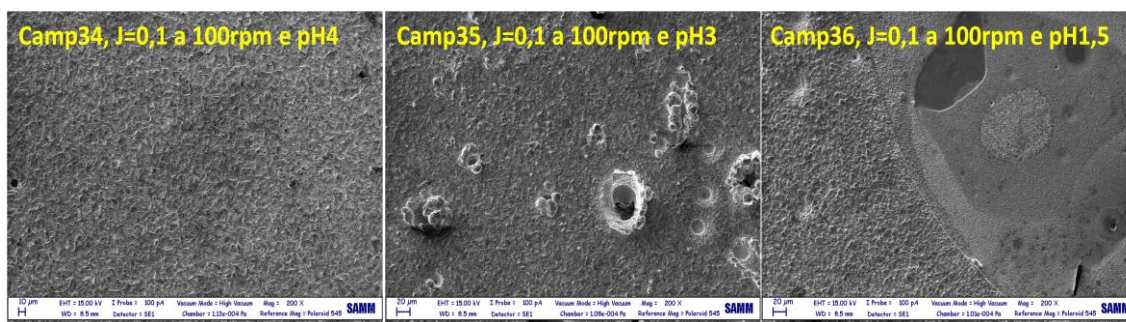


Figura 3.21: Immagini SEM di depositi di zinco a densità di corrente di 0,1 A/cm², velocità di rotazione di 100rpm e pH variabile.

Nella Figura 3.21 si può notare bene come una diminuzione del pH, porti ad un aumento nello sviluppo dell'idrogeno in soluzione (denotato dai numerosi crateri presenti sulla superficie del deposito) che ha come conseguenza una marcata diminuzione del rendimento.

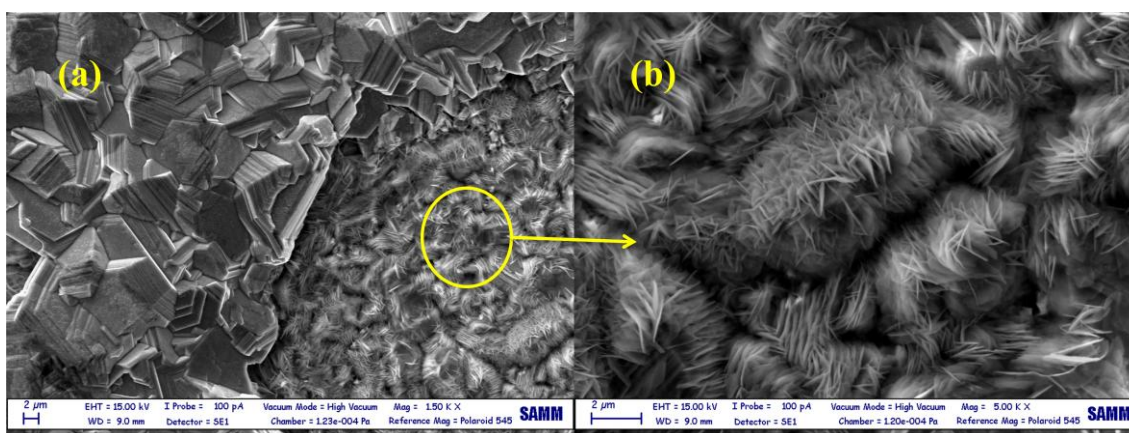


Figura 3.22: Immagini SEM di alcuni particolari dei depositi di zinco a pH 3.

Spesso all'interno dei fori sulla superficie del deposito, è stata riscontrata la presenza di ossido di zinco, originato probabilmente dalle bolle di idrogeno che si depositano sulla superficie durante la deposizione o dal possibile ristagno di soluzione nelle cavità del deposito che in presenza di aria favorisce la formazione dell'ossido.

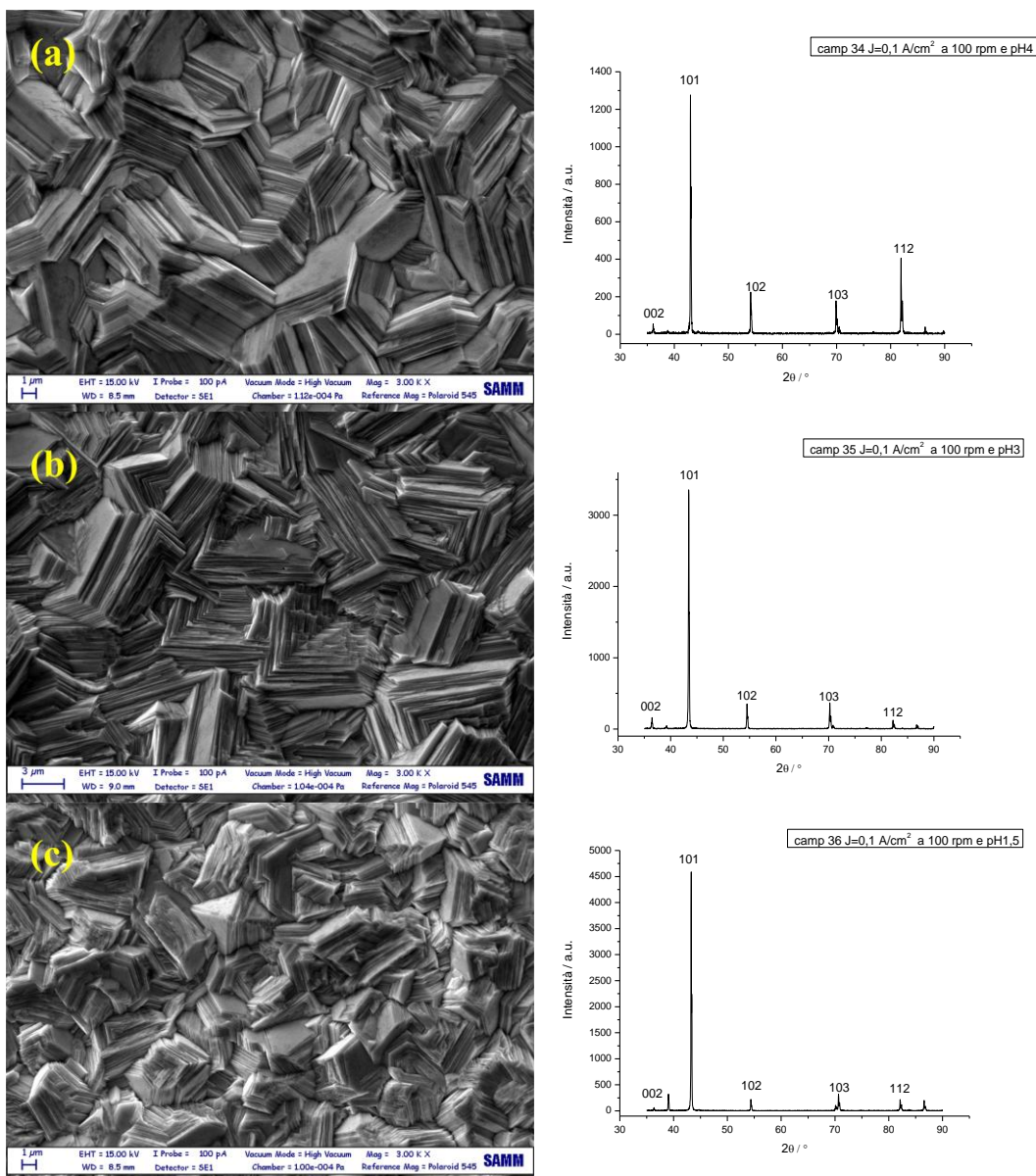


Figura 3.23: Immagini al SEM e relativi spettri di diffrazione di raggi-X per depositi di zinco a velocità di rotazione dell'elettrodo di 100rpm, densità di corrente di $0,1 \text{ A/cm}^2$ e pH variabile: a) 4, b) 3 e c) 1,5.

Come mostrano le immagini (Figura 3.23), da pH 4 in giù, ho un marcato aumento dell'intensità del piano (101) e la progressiva riduzione di tutti gli altri piani, fino quasi alla loro scomparsa a valori di pH molto bassi ($<1,5$). I cristalli che si formano in queste condizioni, sono diversi da quelli visti a pH 5,5, molto più sfaccettati e di grandezza inferiore ai precedenti. Le dimensioni dei cristalli inoltre si assottigliano ulteriormente al diminuire del pH.

A valori di pH inferiori a 4, è associata quindi una orientazione preferenziale di tipo (101), indipendentemente dalla velocità di agitazione. Questo conferma l'interpretazione anticipata più sopra, per cui a pH sufficientemente acido il trasporto ha poca influenza sulla orientazione del deposito; infatti l'elevata presenza di H^+ nel bagno e il suo rapido apporto alla superficie, porta alla formazione di idrogeno senza effetti importanti di alcalinizzazione locale in prossimità della superficie di deposizione (come mostrato in Figura 3.24).

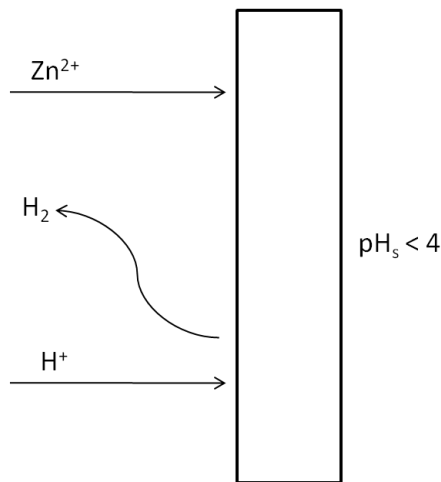


Figura 3.24: Schema delle reazioni che avvengono sulla superficie del campione durante una deposizione da bagni con $pH < 4$.

3.6 Studio della relazione tra la velocità di corrosione e l'orientazione cristallografica del deposito

Il calcolo della velocità di corrosione è stato eseguito utilizzando due diverse analisi: graficamente utilizzando le prove di polarizzazione potenziodinamica e calcolando la perdita di peso nel tempo del deposito in seguito a prove di corrosione per immersione.

3.6.1 Prove di polarizzazione potenziodinamica in assenza di ossigeno

Il primo metodo utilizzato per studiare l'aggressività del fenomeno corrosivo sono state le prove di polarizzazione potenziodinamica. Una volta effettuati i diversi depositi da studiare ed eseguite le analisi ai raggi-X per rilevare le differenti orientazioni cristallografiche, vengono eseguite le prove di polarizzazione potenziodinamica. Una volta svolte le prove siamo andati a calcolare la corrente di corrosione seguendo il

metodo dell'extrapolazione di Tafel, già descritto nel paragrafo 2.6. In questo paragrafo, in particolare, ci siamo concentrati sullo studio delle possibili connessioni tra la struttura cristallografica, i diversi piani cristallini e la velocità di corrosione, sfruttando l'indice $M_{(hkl)}$.

Le prove eseguite hanno mostrato che la determinazione della densità di corrente di corrosione è resa non ovvia dall'andamento delle curve di polarizzazione anodica e catodica. La caratteristica anodica non sempre mostra un tratto Tafel ragionevolmente esteso, comunque tale da permettere un'ovvia extrapolazione. D'altra parte la caratteristica catodica presenta un andamento molto ripido a causa delle prevalenti resistenze di trasporto sul processo catodico. Nei casi dubbi, dovuti alla scarsa definizione di un tratto tipo Tafel sulla caratteristica anodica, si è individuato il valore della densità di corrente di corrosione sulla base dell'extrapolazione del plateau di densità di corrente per il processo catodico. In Tabella 3.12 sono riportati i valori delle velocità di corrosione e degli indici M_{hkl} per le diverse prove eseguite.

Tabella 3.12: Calcolo della velocità di corrosione e del valore degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici. I parametri operativi delle prove ed il valore del pH del bagno sono indicati rispettivamente nella prima e nella seconda colonna.

	pH	$J_{corr} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$M_{(00.2)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
J=0,05 100 rpm	5,5	85	0,351	0,019	0,090	0,153	0,311	0,075
J=0,05 a 1000 rpm	5,5	180	0,132	0,006	0,066	0,208	0,468	0,121
J=0,05 a 3000 rpm	5,5	170	0,152	0,011	0,074	0,214	0,463	0,085
J=0,1 a 100 rpm	5,5	100	0,390	0,000	0,012	0,078	0,481	0,039
J=0,1 a 100 rpm	5,5	100	0,322	0,001	0,034	0,167	0,433	0,042
J=0,1 a 500 rpm	5,5	175	0,215	0,016	0,077	0,205	0,404	0,084
J=0,1 a 1000 rpm	5,5	160	0,217	0,000	0,047	0,207	0,432	0,096
J=0,1 a 1000 rpm	5,5	205	0,134	0,027	0,110	0,235	0,360	0,133
J=0,1 a 3000 rpm	5,5	180	0,103	0,003	0,033	0,183	0,544	0,134
J=0,2 a 100 rpm	5,5	150	0,138	0,010	0,072	0,185	0,463	0,133
J=0,2 a 1000 rpm	5,5	140	0,134	0,017	0,033	0,197	0,465	0,155
J=0,2 a 3000 rpm	5,5	180	0,156	0,009	0,044	0,113	0,573	0,104
J=0,1 a 100 rpm	4		0,032	0,009	0,433	0,240	0,113	0,173
J=0,1 a 100 rpm	3	240	0,040	0,013	0,486	0,173	0,210	0,076
J=0,1 a 100 rpm	1,5	270	0,014	0,099	0,607	0,102	0,052	0,126

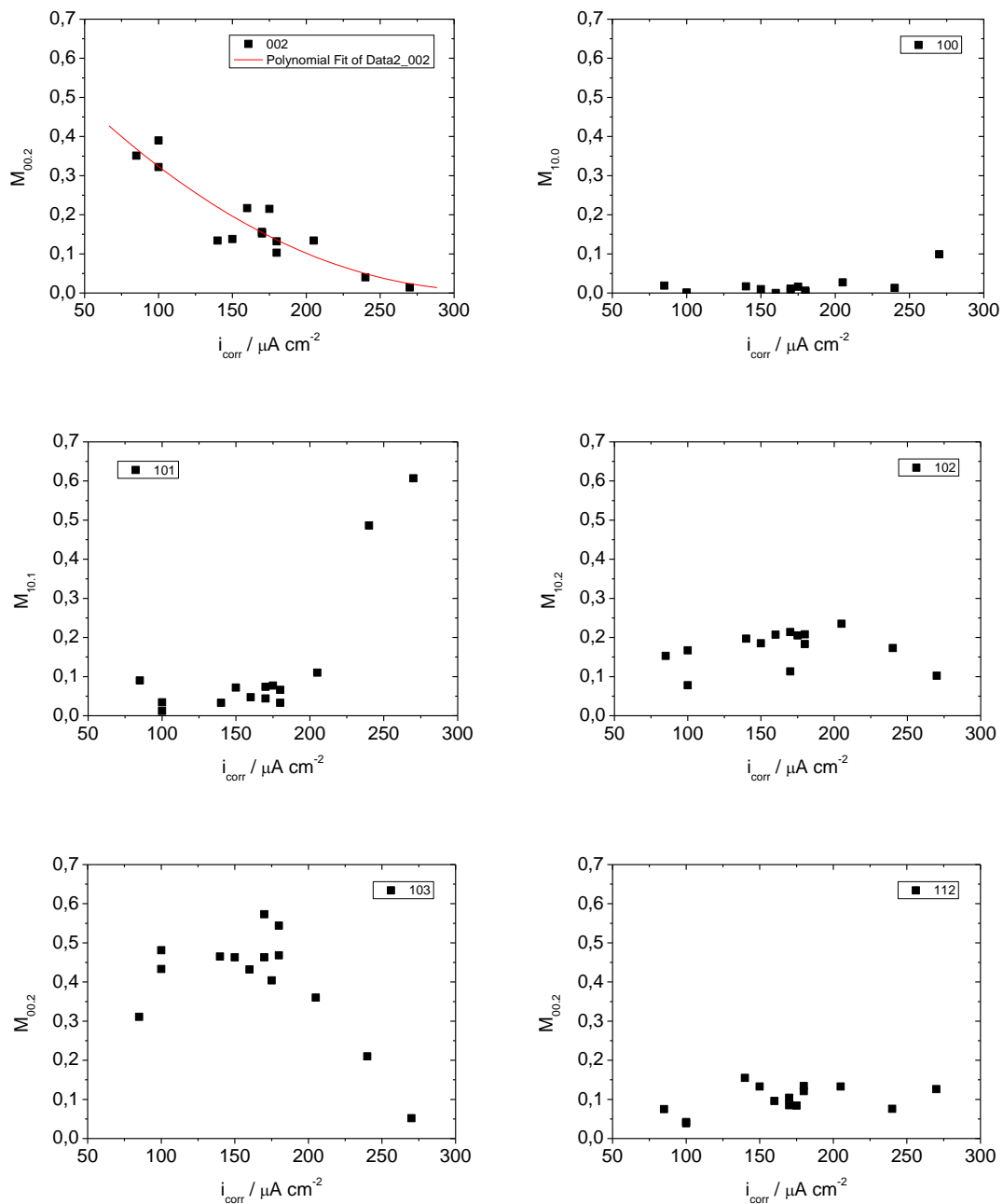


Figura 3.25: Andamento dell'indice M_{hkl} in funzione dalle densità di corrente di corrosione per i diversi piani cristallografici.

Come si può notare dai grafici in Figura 3.25, esiste una correlazione ben definita, pur nella dispersione dei dati, in particolare tra il grado di orientazione (00.2) e la densità di corrente di corrosione. Precisamente, questa diminuisce pressoché linearmente con l'incremento di $M_{(00.2)}$. Per quanto riguarda gli indici M_{hkl} dei piani cristallografici (101), (102), (103) e (112), il quadro che emerge è più sfumato. Solo nel caso

dell'orientamento (10.1) si nota una possibile forte correlazione allorché l'orientamento è forte. In questo caso si rilevano anche i valori più elevati della densità di corrente di corrosione. Le altre componenti di orientazione o risultano neutre, cioè non manifestano variazioni con la densità di corrente di corrosione, oppure ricalcano in modo complementare la correlazione osservata per la componente (10.1). È questo il caso in particolare della componente (10.3). L'andamento della corrente di corrosione rispetto all'indice M_{hkl} per i piani (103) non è difatti monotono e definito. Questa osservazione si comprende alla luce del fatto che la componente (10.3) varia in misura limitata con le condizioni operative di deposizione a fronte di variazioni più importanti della componente (00.2). Di conseguenza, in un ampio intervallo di densità di corrente di corrosione questa componente, pur importante, sembra ininfluenza. Al contrario, la componente (10.3) si riduce drasticamente nelle condizioni in cui emerge la componente (10.1) come dominante (in particolare con la crescente acidità delle soluzioni). Alla luce di questi rilievi, non è possibile una chiara conclusione circa l'effetto dell'orientamento (10.3) sul comportamento a corrosione dello strato di zinco.

Queste osservazioni confermano il fatto che c'è un legame diretto tra l'orientazione cristallografica del deposito di zinco e la resistenza alla corrosione del film stesso. Nello specifico si è riscontrata una riduzione della corrente di corrosione da circa 270 mA/cm² a circa 85 mA/cm², al variare della frazione volumetrica dei cristalli con orientamento basale (00.2) da un valore di circa 0,15 a circa 0,4. Da questa considerazione risulta evidente come arrivando ad un valore della frazione volumetrica dei piani basali pari ad 1, quindi a un deposito cristallino orientato solo secondo i piani basali, potremmo arrivare a valori di corrente di corrosione decisamente bassi.

3.6.2 Prove di polarizzazione potenziodinamica in presenza di ossigeno

Per verificare l'attendibilità delle prove di polarizzazione descritte nel paragrafo precedente e in particolare analizzare il processo catodico delle curve, sono state effettuate delle altre prove di polarizzazione potenziodinamica insufflando ossigeno. Il procedimento è identico a quello descritto nel paragrafo precedente. Il processo catodico di riduzione dell'ossigeno disciolto avviene in condizioni di controllo di trasporto diffusivo e si assume pertanto che la densità di corrente di corrosione sia data dalla

densità di corrente limite per la riduzione di ossigeno identificata dal plateau di corrente che si vede nel grafico in Figura 3.26.

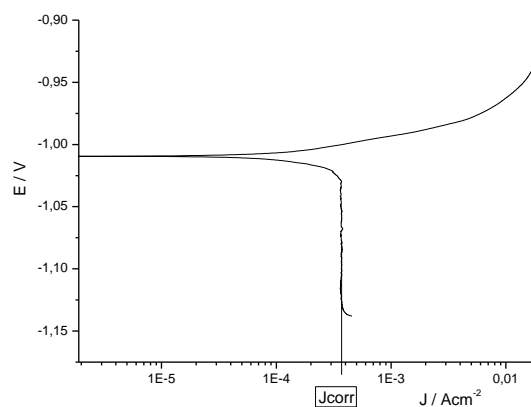


Figura 3.26: Calcolo della corrente di corrosione per via grafica.

Tabella 3.13: Calcolo della velocità di corrosione e del valore degli indici Mhkl per i diversi piani cristallografici.

	J_{corr} / Acm^{-2}	$M_{(00.2)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
camp 53 J=0,1 100 rpm	270	0,348	0,004	0,020	0,069	0,546	0,013
camp 54 J=0,1 1000 rpm	340	0,111	0,005	0,058	0,238	0,495	0,092
camp 55 J=0,1 3000 rpm	360	0,106	0,006	0,060	0,190	0,525	0,114

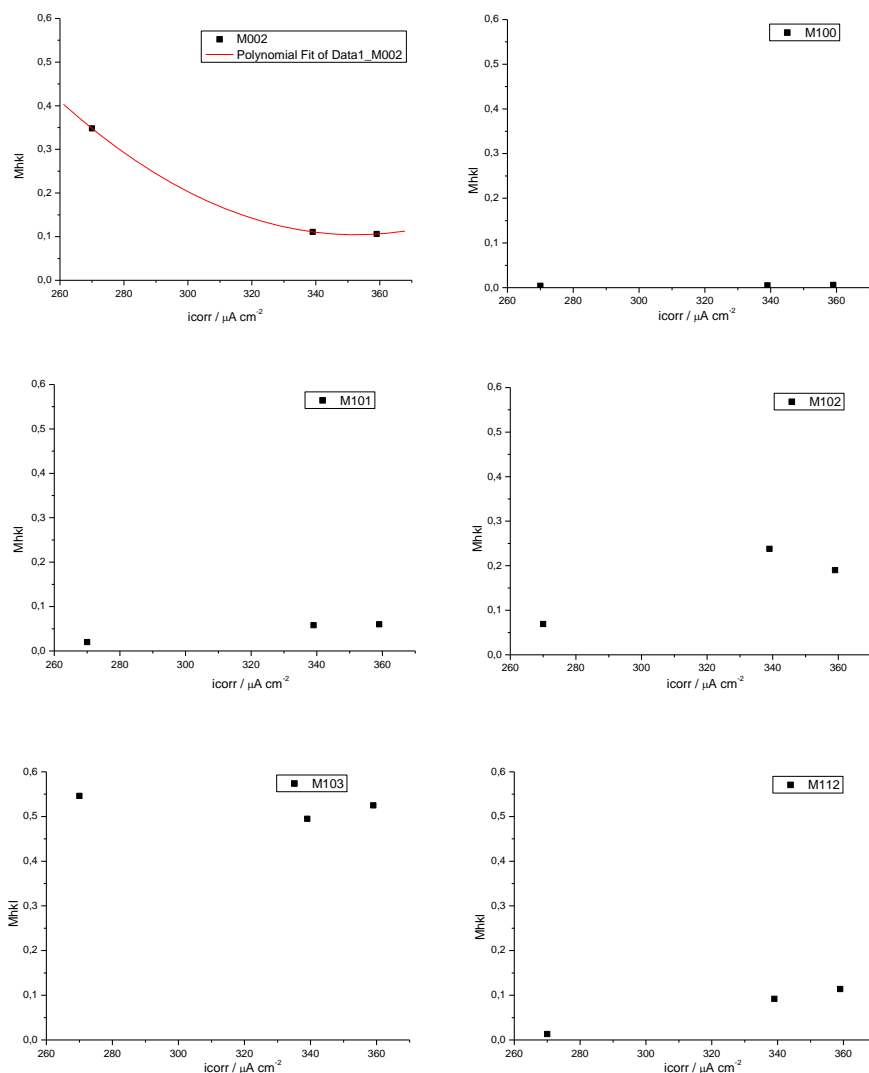


Figura 3.27: Andamento dell'indice M_{hkl} al variare delle densità di corrente di corrosione per i diversi piani cristallografici.

Dalla Tabella 3.13 e dai grafici in Figura 3.27, si può notare una sostanziale conferma di quello che è stato riscontrato nel paragrafo precedente, per quanto riguarda l'andamento della corrente di corrosione in relazione all'indice M_{hkl} . In particolare viene confermato l'aumento della velocità di corrosione al diminuire dell'indice $M_{(002)}$ con andamento simile a quello emerso nelle prove potenziodinamiche in soluzione deaerata.

3.6.3 Prove di corrosione per immersione

La prova di corrosione per immersione è un metodo piuttosto semplice per valutare la velocità di corrosione di un metallo in base alla perdita di peso che si verifica in una certa soluzione nel corso del tempo. Come per le prove di polarizzazione potenziodinamica, una volta effettuati i diversi depositi da studiare, vengono eseguite le analisi ai raggi-X per rilevare le differenti orientazioni cristallografiche (i parametri di deposizione sono indicati in Tabella 3.14, in Figura 3.28 sono rappresentati i pattern di diffrazione dei raggi-X mentre in Tabella 3.15 sono riportati i valori degli indici M_{hkl} per i diversi piani cristallografici del deposito). I campioni vengono quindi immersi separatamente in dei contenitori di plastica del volume di 50 ml contenenti una soluzione di NaCl al 3,5% (la stessa utilizzata per le precedenti prove di corrosione). Poiché la perdita di peso prevista (che va monitorata ogni 48 ore circa) è nell'ordine dei milligrammi, è stato necessario utilizzare una bilancia di precisione che arriva fino a 0,001 mg. La portata massima della bilancia è però di 1 grammo, per questo è stato necessario tagliare i campioni dopo deposizione in modo tale che arrivassero a pesare circa 0,7 grammi ciascuno. Le prove sono eseguite a temperatura ambiente e la soluzione è aerata ogni 24 ore. Ogni 48 ore circa, i campioni vengono tolti dalla soluzione e viene eseguito un risciacquo con acqua distillata per eliminare il sale in eccesso che si deposita sulla superficie del campione; infine, dopo essere stati asciugati accuratamente con un getto di azoto gassoso, si procede alla pesata. Una volta pesati, vengono immersi nuovamente nella soluzione di NaCl che viene aerata e, se necessario, rinnovata totalmente.

Tabella 3.14: Parametri operativi delle prove di deposizione per i campioni .

pH	campione	velocità di rotazione (rpm)	J (A/cm ²)
5,5	56	100	0,1
5,5	57	1000	0,1
5,5	58	3000	0,1
5,5	59	100	0,05
5,5	60	1000	0,05
5,5	61	100	0,2

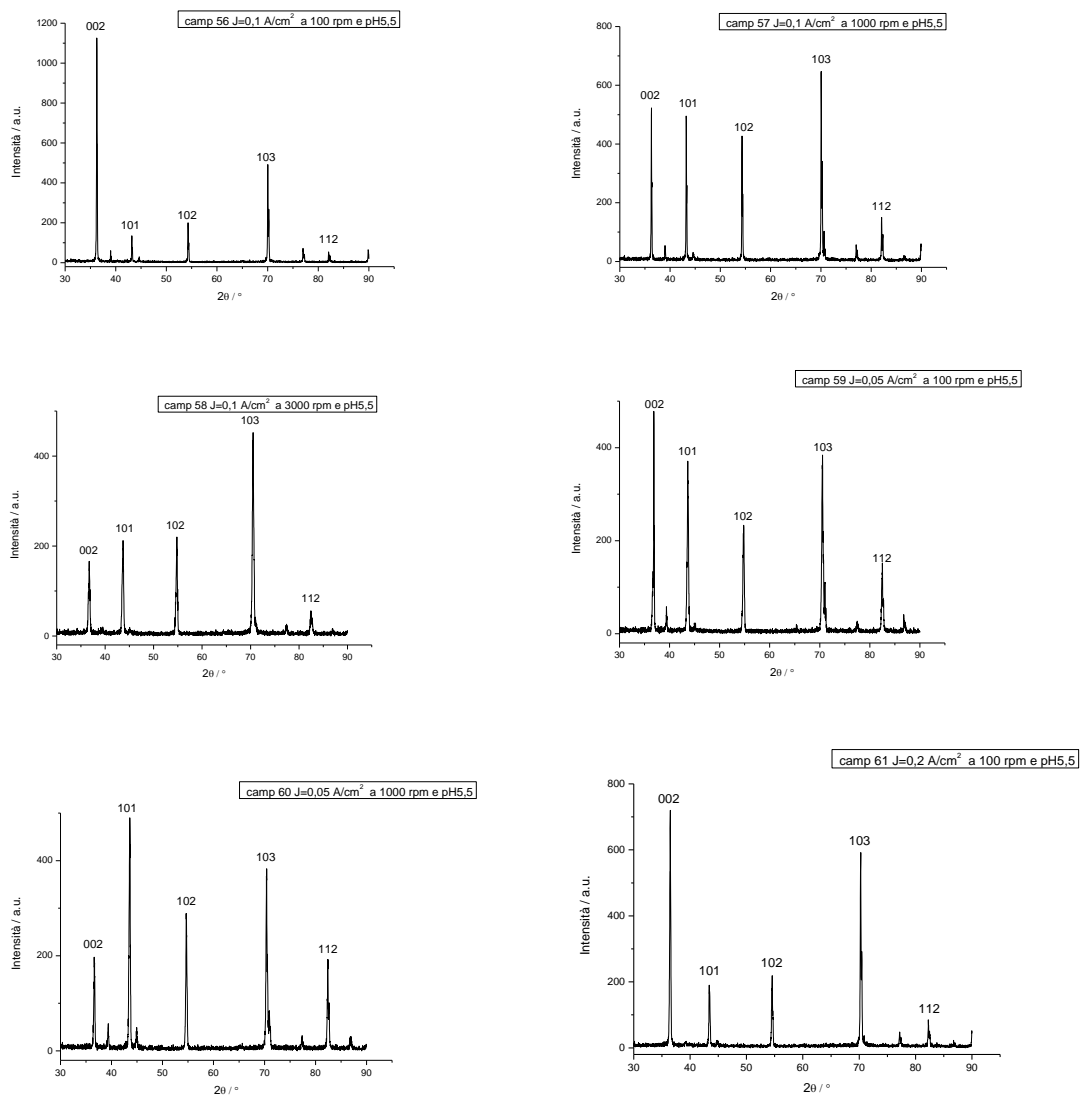


Figura 3.28: Spettri di diffrazione di raggi-X per i depositi di zinco usati per le prove di immersione.

Tabella 3.15: Valore dell'indice Mhkl per i diversi piani cristallografici dello zinco nei diversi depositi.

	$M_{(00.2)}$	$M_{(100)}$	$M_{(101)}$	$M_{(102)}$	$M_{(103)}$	$M_{(112)}$
camp 56 J=0,1 100 rpm	0,412	0,018	0,025	0,127	0,380	0,038
camp 57 J=0,1 1000 rpm	0,155	0,019	0,078	0,236	0,412	0,101
camp 58 J=0,1 3000 rpm	0,099	0,005	0,066	0,237	0,583	0,009
camp 59 J=0,05 100 rpm	0,218	0,026	0,079	0,189	0,338	0,150
camp 60 J=0,05 1000 rpm	0,067	0,026	0,113	0,251	0,347	0,196
camp 61 J=0,2 100 rpm	0,271	0,004	0,036	0,153	0,467	0,069

Nella Tabella 3.16, in (a) sono riportati i valori delle pesate effettuate in relazione al tempo trascorso mentre in (b) sono stati calcolati i valori dei delta delle diverse pesate rispetto al peso iniziale P_0 , che corrispondono quindi alla perdita di peso nel tempo.

Tabella 3.16: (a) valori delle diverse pesate effettuate in relazione al tempo trascorso; (b) calcolo del delta delle diverse pesate rispetto al peso iniziale P_0 .

Campione	P_0 =peso iniziale (mg)	P_1 =dopo 48 h (mg)	P_2 =dopo 96 h (mg)	P_3 =dopo 144 h (mg)	P_4 =dopo 192 h (mg)
56	809,590	806,258	804,262	801,824	799,078
57	709,378	704,996	702,013	698,166	694,336
58	740,686	735,562	731,192	726,182	722,211
59	701,856	698,654	696,486	694,018	692,117
60	685,418	680,972	677,55	673,23	669,186
61	756,262	751,762	748,474	744,228	739,814

(a)

Campione	$\Delta P_1 = P_0 - P_1$ (g)	$\Delta P_2 = P_0 - P_2$ (g)	$\Delta P_3 = P_0 - P_3$ (g)	$\Delta P_4 = P_0 - P_4$ (g)
56	0,00333	0,00533	0,00777	0,01051
57	0,00438	0,00737	0,01121	0,01504
58	0,00512	0,00949	0,01450	0,01848
59	0,00320	0,00537	0,00784	0,00974
60	0,00445	0,00787	0,01219	0,01623
61	0,00450	0,00779	0,01203	0,01645

(b)

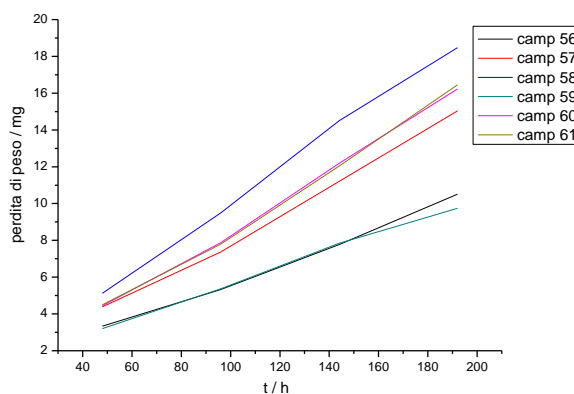


Figura 3.29: Andamento della perdita di peso in relazione al tempo.

Nel grafico in Figura 3.29 si può notare un andamento piuttosto lineare della perdita di peso nel tempo per tutti i campioni. Il calcolo della densità di corrente di corrosione per i singoli ΔP è stato effettuato utilizzando la legge di Faraday (Tabella 3.17) da cui,

attraverso una semplice operazione arriviamo ad avere la velocità di corrosione media per i diversi campioni, che verrà successivamente messa in relazione all'indice M_{hkl} . La densità di corrente di corrosione è calcolata attraverso la seguente equazione:

$$J_{corr_x} = \left(\frac{\Delta P_x}{PM_{Zn}} \right) \cdot F \cdot z \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{t}$$

Dove J_{corr_x} è la densità di corrente di corrosione riferita ad un certo ΔP_x (espressa in A/cm^2), ΔP_x è espresso in grammi, PM_{Zn} è il peso molecolare dello zinco in g/mol, z è il numero atomico, A l'area in cm^2 , t il tempo in secondi ed F la costante di Faraday, pari a 96485 C/mol.

Tabella 3.17: Calcolo della velocità di corrosione media per i diversi campioni.

Campione	J_{corr1} ($\mu A/cm^2$)	J_{corr2} ($\mu A/cm^2$)	J_{corr3} ($\mu A/cm^2$)	J_{corr4} ($\mu A/cm^2$)	J_{corr} media ($\mu A/cm^2$)
56	120	96	93	94	101
57	157	132	134	135	140
58	184	171	174	166	174
59	115	96	94	87	98
60	160	141	146	146	148
61	162	140	144	148	148

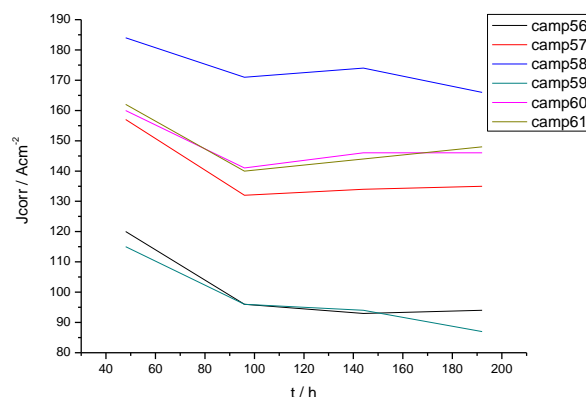


Figura 3.30: Grafico dell'andamento della J_{corr} rispetto al tempo.

Dal grafico in Figura 3.30, si nota un andamento caratteristico della velocità di corrosione rispetto al tempo per tutti i campioni, con un picco iniziale della velocità di corrosione che raggiunge una sorta di plateau dopo circa 96 ore di immersione.

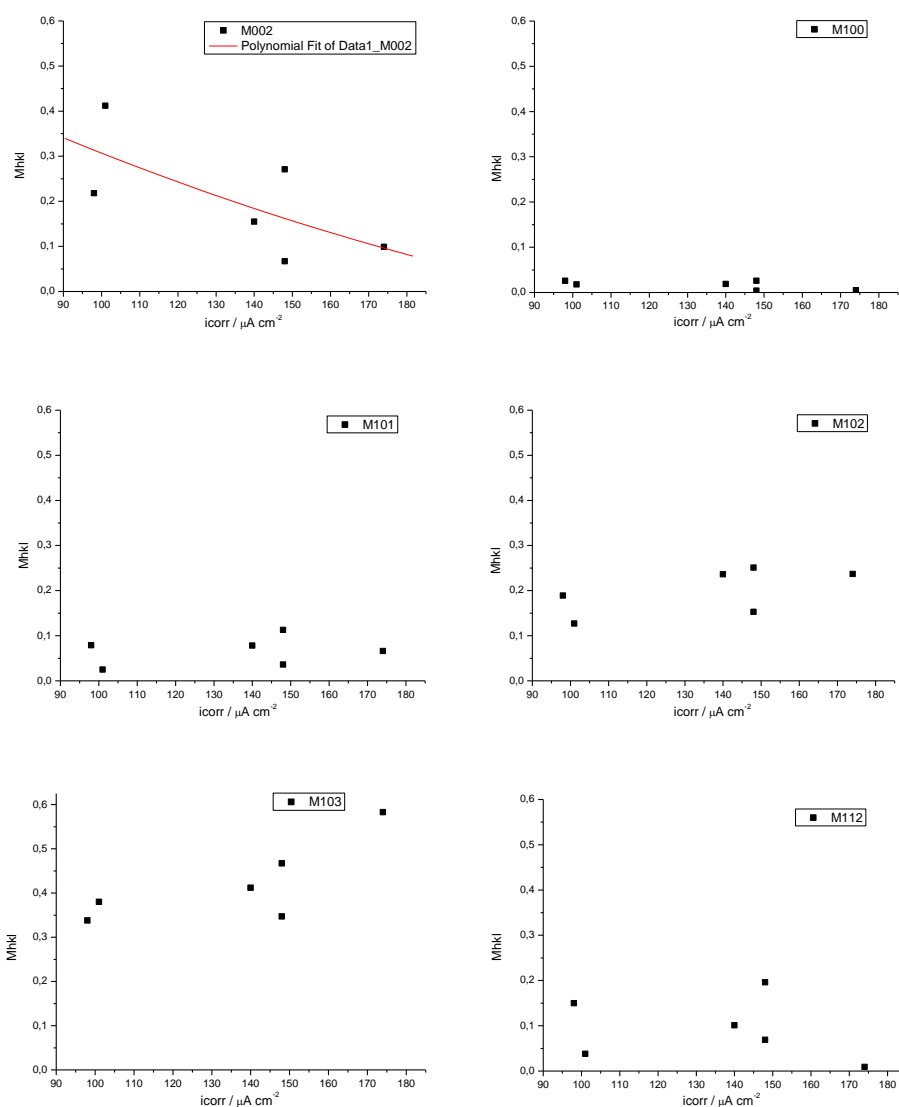


Figura 3.31: Andamento dell'indice M_{hkl} al variare delle densità di corrente di corrosione per i diversi piani cristallografici.

Come si può notare dai grafici in Figura 3.31, è stato riscontrata anche con questo tipo di prova una relazione tra la densità di corrente di corrosione ed il valore dell'indice M_{hkl} per quanto riguarda il piano basale (002), per quanto a fronte di una dispersione dei dati sensibile. L'andamento che ne risulta è tuttavia sufficientemente chiaro nell'indicare che all'aumento della frazione volumetrica dei cristalli con orientamento basale corrisponde una riduzione della velocità di corrosione. Inoltre ritroviamo per l'indice M_{hkl} del piano (103) un andamento simile a quello che nelle prove di polarizzazione potenziodinamica in soluzione deareata era stato rilevato per l'indice del piano (10.1).

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi viene presentato uno studio circa l'influenza dell'orientamento preferenziale di depositi di zinco elettrolitico sul comportamento a corrosione in vista di un possibile sviluppo del processo di zincatura finalizzato al controllo dell'orientazione cristallografica preferenziale secondo i piani basali (00.2).

I depositi di zinco sono stati ottenuti mediante deposizione elettrolitica da un bagno contenente una soluzione di solfato di zinco eptaidrato ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1,8 M e sodio solfato (Na_2SO_4) 0,6 M. Preliminarmente si è studiato l'effetto delle condizioni operative di deposizione sulla struttura dei depositi, precisamente sull'orientamento cristallografico, che è stato valutato mediante il metodo di Harris delle figure polari inverse. I parametri operativi presi in considerazione sono stati i seguenti: la modalità di alimentazione della corrente, continua o pulsata; il pH della soluzione; le condizioni idrodinamiche; la densità di corrente in condizioni di alimentazione a corrente continua.

Le prove di elettrodeposizione con corrente pulsata hanno mostrato uno scarso rendimento, dovuto anche alla modalità di agitazione adottata (agitatore meccanico). L'esame della struttura mediante diffrazione di raggi X ha mostrato un incremento regolare dell'orientazione (002) all'aumentare del Duty Cycle. Questa osservazione ci ha portato ad abbandonare la strada dell'elettrodeposizione a impulsi a favore di quella con corrente continua.

La realizzazione di un deposito di zinco con orientazione cristallografica preferenziale lungo i piani basali (002) ha richiesto l'individuazione e la successiva analisi dei parametri in gioco durante il processo di elettrodeposizione, come accennato più sopra. È stato inoltre eseguito uno studio circa l'influenza sull'orientazione cristallografica del deposito di zinco della aggiunta nel bagno di elettrodeposizione di un additivo surfactante quale il PEG. I risultati hanno mostrato come, in queste condizioni, il deposito di zinco perda l'orientazione cristallografica preferenziale lungo i piani basali (002).

Attraverso l'utilizzo di prove potenziodinamiche, potenziostatiche e l'analisi di diffrazione a raggi X si è caratterizzato, rispettivamente, il comportamento delle

soluzioni nella deposizione, l'andamento del rendimento di corrente e l'orientazione cristallografica dei depositi di zinco in funzione del pH. L'influenza dell'agitazione del bagno e della densità di corrente è stata studiata utilizzando prove potenziodinamiche e l'analisi di diffrazione a raggi X dei depositi ottenuti. A completamento della caratterizzazione dei depositi sono state eseguite osservazioni al microscopio elettronico per classificare la morfologia superficiale dei depositi al variare delle condizioni operative.

La varietà delle condizioni sperimentali adottate nella deposizione ha permesso di preparare una base relativamente ampia di campioni aventi tipo e intensità dell'orientazione cristallografica rappresentativi di tipi strutturali diversi. Tuttavia, si è dovuto riscontrare che l'ottenimento di un orientamento basale forte non è facilmente conseguibile nell'elettrodeposizione di zinco da soluzioni semplici. Inoltre, non è stato possibile, come era invece auspicabile per un confronto con l'orientamento basale, ottenere un orientamento perpendicolare, del tipo (10.0).

Lo studio del comportamento a corrosione del deposito è stato eseguito mediante prove di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione al 3,5% di NaCl, sia deaerata (con N₂) sia aerata, a temperatura ambiente, e mediante prove di corrosione per immersione, eseguite in una soluzione aerata di NaCl al 3,5%.

I risultati delle prove intese a caratterizzare il comportamento a corrosione sono stati esaminati in funzione dell'orientamento cristallografico dei depositi, riscontrando una relazione tra la diminuzione della densità di corrente (ddc) di corrosione e l'aumento della frazione volumetrica del piano (002), calcolata utilizzando il metodo di Harris. Similmente si è riscontrata una relazione tra la frazione di cristalli con orientamento (10.1) e la ddc di corrosione, almeno per grado elevato di questo orientamento. Di effetto più sfumato o neutre sono risultate le altre componenti dell'orientamento considerate. Il quadro che emerge da queste osservazioni mostra una complessità solo in parte risolvibile nella correlazione forte trovata tra intensità dell'orientamento basale e ddc di corrosione. L'effetto dell'orientamento (10.1) è ragionevolmente dello stesso tipo di quello atteso per l'orientamento perpendicolare (che non è stato osservato nelle condizioni operative sperimentate). Più problematica risulta l'interpretazione dell'influenza della componente (10.3), una componente generalmente importante

dell'orientamento, salvo che nel caso di una forte orientazione (10.1). Questi effetti più sfumati delle diverse componenti di orientamento potrebbero essere associati a caratteristiche morfologiche degli strati. In particolare, una crescente prevalenza delle componenti piramidali dell'orientamento produce una superficie progressivamente più sfaccettata come conseguenza dell'affestellarsi delle placchette basali in aggregati grossolani disposti obliquamente rispetto al piano del substrato. Questi aggregati offrono un grande e crescente densità di punti di attacco che può concorrere ad esaltare la velocità dei processi di dissoluzione.

Infine, con questo lavoro si conferma che il controllo dell'orientazione cristallografica dei depositi elettrolitici di zinco può essere una strategia efficace di incremento della resistenza a corrosione.

Appendice

SEM

Le indagini di tipo morfologico del deposito di zinco sono state effettuate tramite microscopio a scansione elettronica (*Scanning Electron Microscope*) EVO 50 Zeiss.

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio incidente con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione. Il microscopio elettronico è composto dalle seguenti parti principali: una colonna microscopio (comprendente la sorgente di elettroni), lenti elettromagnetiche, meccanismi di movimentazione dei campioni, rilevatori di elettroni, sistema di vuoto (in genere si lavora con pressioni comprese da 10^{-5} a 10^{-8} Torr) e sistema di elaborazione dati. La sorgente di elettroni è costituita da un filamento di tungsteno che emette elettroni per effetto termoionico o da un cristallo di esaboruro di lantanio (LaB_6) che permette di raggiungere valori di brillantezza di due ordini di grandezza superiori a quelli del tungsteno, migliorando la qualità e la nitidezza delle immagini.

Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. L'immagine viene formata raccogliendo gli elettroni riflessi e quelli emessi dal campione (elettroni secondari) per effetto degli urti con gli elettroni del fascio incidente. Utilizzando due rivelatori di elettroni simmetrici (fotorivelatori a scintillazione) è possibile ottenere informazioni sulla composizione del campione (utilizzando il segnale somma dei due) e sulla morfologia superficiale (usando il segnale differenza).

Per l'analisi *Energy Dispersive System* (EDS), si utilizza un rivelatore allo stato solido di silicio drogato con litio, alla temperatura di 77 K, separato dal resto della strumentazione da una finestra di berillio. Quando un fascio di elettroni con energia sufficiente incide su un solido, gli elettroni interagiscono con gli elettroni degli atomi

eccitandoli a livelli con energie più alte. La diseccitazione degli elettroni causa l'emissione di raggi X. I fotoni X che arrivano al rivelatore vengono elaborati in sequenza, ognuno di essi produce un numero di coppie elettrone-vacanza proporzionale alla loro energia. Mediante un analizzatore multicanale si acquisiscono le intensità di emissione in funzione del valore dell'energia degli elettroni emessi, determinando l'analisi qualitativa e quantitativa del campione utilizzato. Pur lavorando a basse pressioni non è possibile rivelare elementi con numero atomico inferiore a $Z=4$, a causa dell'assorbimento dei fotoni X a bassa energia da parte degli atomi leggeri presenti nell'atmosfera della camera.

Bibliografia

- [1] A. Amirudin, D. Thierry, “Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 28, p. 59-76, (1996).
- [2] P. Pedferri “Corrosione e protezione dei materiali”, *Cap. 13, p. 150-164* (2005).
- [3] Dale C. H. Nevison, “Zinc Information Center”, p. 765-769 (1990).
- [4] Dale C. H. Nevison, “Zinc Information Center”, p. 755-765 (1990).
- [5] A. Vincenzo, “Capitolo 3: Elettrodeposizione”, *Appunti corso di Rivestimenti metallurgici*, (a.a. 2008/2009).
- [6] I. Kim and S. Ch. Hong, “Initial and recrystallization textures and microstructures of zinc electrodeposits”, *Proceeding of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 12)*, p. 956-960 (1999).
- [7] Scully, “The Fundamentals of Corrosion”, *Pergamon Press* (1990).
- [8] H. Park and J.A. Szpunar, “The influence of deposition parameters on texture in electrogalvanized zinc coatings”, in *Proceeding of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 12)*, p. 1421– 1426 (1999).
- [9] Takechi, H. Matsuo, M. Kawasaki and K. Tamura, *6th International Conference on Textures of Materials, ISIJ, Vol. 2, p. 210* (1981).
- [10] Raichevski and Vitkova, “Zn and Zn-Sn alloy coatings with and without chromate layers. Part I: Corrosion resistance and structural analysis”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, No. 8, p 927-937 (1999).
- [11] Xingpu Ye, J. P. Celis, M. De Bonte, J. R. Roos, “Ductility and crystallographic structure of zinc foils electrodeposited from acid zinc surface solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 10, p. 2698-2708 (1994).

- [12] H. Park e J. A. Szpunar, “The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings”, *Corrosion Science*, Vol. 40, pp.525-545, (1998).
- [13] K. Raeissi e collaboratori, “Texture and surface morphology in zinc electrodeposits”, *Journal of Applied Electrochemistry* 34, p. 1249–1258 (2004).
- [14] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian e N. Spyrellis, “Electrocrystallisation of zinc from acidic sulphate baths; A nucleation and crystal growth process”, *Electrochimica Acta* 54, (2009).
- [15] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian e N. Spyrellis, “Electrocrystallisation of zinc from acid sulphate baths; a nucleation and crystal growth process”, *Electrochemical Acta* 54, p. 2509-2514 (2009).
- [16] E. Bertorelle, “Trattato di galvanotecnica”, *Hoepli*, Vol. 1, p. 786-841 (1974).
- [17] D. R. Gabe, G. D. Wilcox, “Development of a bath for electrodeposition of Zinc”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, p. 144-151 (2003).
- [18] A. Gomez, M. I. da Silva, “Zinc electrodeposition in the presence of surfactants”, *Electrochimica Acta* 52, p. 863–871 (2006).
- [19] Mou Cheng Li, Li Li Jiang e Wen Qi Zhang, “Electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions containing thiourea and benzalacetone as additives”, *Solid State Electrochem*, Vol. 11, p. 549–553 (2007).
- [20] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvelet e P. Berçot, “Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition”, *Surface & Coatings Technology* 201, (2007).
- [21] M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade, P. Berçot, “Influence of coumarin on zinc electrodeposition”, *Surface & Coatings Tachnology*, p. 762-767 (2006).
- [22] K. O. Nayana, T. V. Venkatesha, B. M. Praveen e K. Vathsala, “Synergistic effect of additives on bright nanocrystalline zinc electrodeposition”, *J Appl Electrochem*, (2009).

- [23] C. Cachet, Z. Chami e R. Wart, “Electrode kinetics connected to deposit growth for zinc electrodeposition: influence of surfactants”, *Electrochemical Acta*, Vol. 32, p.465-474 (1987).
- [24] D. L. Wang, Y. Q. Wu, X. Y. Zhong, W. Q. Zhang, M. C. Li, and J. N. Shen “Influence of pulse parameters on nanocrystalline zinc coatings electrodeposited from acidic sulfate electrolyte”, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 45, No. 3, pp. 291–295 (2009).
- [25] S. A. Watson, “Electrodeposited coatings of zinc-nikel”, *Istitute of Metal Finishing*, Vol. 70 (1992).
- [26] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian e N. Spyrellis, “Texture and morphology of pulse plated zinc electrodeposits”, *J Mater SCI* 41, p. 2869-2875 (2006).
- [27] R. Ramanauskas, “Structural and corrosion characterization of pulse plated nanocrystalline zinc coatings”, *Electrochimica Acta* 53, p. 1801–1810 (2007).
- [28] R. Ramanauskas, “Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion”, *Applied Surface Science* 153, p. 53-64 (1999).
- [29] G. D. Wilcox e D. R. Gabe, “Electrodeposited zinc alloy coatings”, *Corrosion Science*, Vol. 35, p. 1251-1258 (1993).
- [30] M. H. Mueller, W. P. Chernock and P. A. Beck, “Comments on inverse pole figure methods”, *AIME The Metallurgical Society* (1958).
- [31] L. K. Jetter, C. J. McHargue and R. O. Williams, “Method of representing preferred orientation data”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 27, p. 368 (1956).
- [32] G. B. Harris, *Phil. Mag.* 43 (1952).