



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900577443
Data Deposito	24/02/1997
Data Pubblicazione	24/08/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE IN DISCONTINUO DI RIVESTIMENTI A BASE DI LEGHE DI ALLUMINIO SU MANUFATTI METALLICI.

RM 97 A 000097

DESCRIZIONE DI UNA DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE DAL TITOLO:

Procedimento per la produzione in discontinuo di rivestimenti a base di leghe di alluminio su manufatti metallici

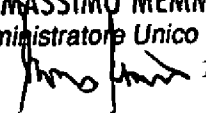
Inventori: Massimo Memmi, Bruno Brevaglieri, Stefano Natali, Michele Cecchini

Campo dell'invenzione

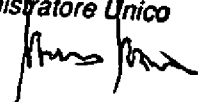
La presente invenzione si riferisce alla produzione in discontinuo di rivestimenti a base di leghe di alluminio su manufatti metallici e, più precisamente, si riferisce alla produzione in discontinuo e da bagni fusi di rivestimenti a base di leghe di alluminio su manufatti metallici di qualsiasi forma e dimensioni.

Stato dell'arte

E' noto da tempo che è possibile migliorare talune prestazioni, per esempio la resistenza all'ossidazione e più in generale alla corrosione di corpi, in particolare di acciaio, mediante rivestimenti di metalli quali zinco, cadmio, alluminio o loro leghe. Tra i vari tipi di rivestimento, di particolare interesse appaiono quelli di zinco-alluminio, per la loro superiore resistenza a diverse atmosfere aggressive, per le buone caratteristiche meccaniche e per il loro buon aspetto. In generale, i rivestimenti metallici possono essere effettuati per immersione in bagni di metallo fuso o per via elettrolitica, e possono essere di tipo continuo o di tipo discontinuo. Attualmente, i processi di tipo discontinuo sono essenzialmente dedicati a prodotti di dimensioni limitate, come per

STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico
 1

esempio viti, bulloni e simili, anche se possono essere utilizzati anche per prodotti di dimensioni maggiori. Comunque, la tendenza è di rivestire in continuo corpi di dimensioni indefinite, quali nastri, barre e fili, e trasformare questi in seguito nei prodotti finali, per esempio per tranciatura del nastro e successivo stampaggio. Tuttavia, i prodotti così ottenuti presentano, per esempio, lo svantaggio di avere i bordi tranciati sprovvisti di rivestimento protettivo, e quindi più soggetti all'attacco di ambienti aggressivi; simili svantaggi, con l'attuale crescente tendenza del mercato a esigere prodotti di qualità, cominciano ad apparire più importanti dei vantaggi derivanti dai processi di rivestimento in continuo, per cui si sta assistendo all'apparire di interessi sempre crescenti nei riguardi dei processi discontinui per il rivestimento di corpi metallici, quali per esempio longheroni, staffe e simili per l'automobile, per la cantieristica, per gli elettrodomestici, eccetera. Ovviamente, un grande interesse si rileva per il rivestimento in discontinuo con leghe di zinco-alluminio che, come sopra accennato, presentano numerosi vantaggi per la loro superiore resistenza all'ossidazione a caldo e all'attacco di numerosi mezzi aggressivi. Tuttavia, finora è risultato impossibile ottenere in pratica buoni rivestimenti a caldo in leghe di zinco-alluminio, in quanto è costoso e poco pratico applicare al rivestimento in discontinuo la tecnica di preparazione delle superfici mediante trattamento a elevata temperatura con idrogeno, tipica dell'alluminatura in continuo, e i classici flussanti a base di cloruro di zinco e ammonio perdono efficacia non appena il contenuto di alluminio nel bagno supera il valore dello 0,01%. La cattiva preparazione delle superfici le rende non bagnabili da parte della lega di rivestimento fusa, e il prodotto finale presenterà in superficie macchie nere e zone non rivestite. Sono stati effettuati numerosi sforzi per riuscire a ottenere un efficace processo

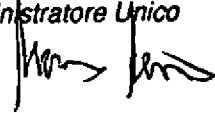
STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico


industriale per il rivestimento in discontinuo con leghe zinco-alluminio. Per esempio, in Proceedings of the International Galvanizing Conference, Roma, 5-10 Giugno 1988, si descrive un processo in cui si utilizza un sistema di condizionamento superficiale consistente in un lavaggio in soda caustica bollente al 50%, seguito da lavaggio, decapaggio in acido cloridrico al 50%, lavaggio, asciugatura, flussaggio in cloruro di ammonio e cloruro di zinco (rapporto 3:1) o in cloruro di ammonio, criolite e fluoruro di ammonio (rapporto 5:3:1) e lavaggio finale. I prodotti venivano quindi immediatamente immersi in un bagno a 600-650 °C di Al-43,5% Zn-1,5% Si. I prodotti, in acciaio al carbonio e in ghisa grigia e malleabile, presentano un buon rivestimento; d'altro canto, il pretrattamento appare complesso e costoso e il processo di rivestimento scarsamente economico a causa del considerevole quantitativo di scorie che si sviluppano in tutte le condizioni di trattamento.

Un altro processo è stato sviluppato in Giappone (Proceedings of the International Galvanizing Conference, Roma, 5-10 Giugno 1988) e consiste in un pretrattamento che comprende uno sgrassaggio, un lavaggio, un trattamento in uno speciale flussante, un'asciugatura finale e infine l'immersione in una lega zinco-alluminio 5%- sodio, a 460 °C. Il processo è impiegato essenzialmente per fili e piccola bulloneria. Ancora un altro tentativo, a livello di laboratorio, è stato effettuato in Belgio (Corrosion, Vol. 47, No. 7, pag 536-541, 1992) per leghe zinco-alluminio 5%; il trattamento prevede una pulitura ultrasonica in tricloroetilene per 10 minuti, seguita da immersione in alcali a 60°C per tre minuti, da lavaggio e da decapaggio a 50 °C per tre minuti in acido cloridrico 15% contenente 1% di tiourea; i prodotti sono stati quindi lavati e flussati in una soluzione di cloruro di zinco in alcool etilico a 60 °C per tre minuti e quindi asciugati a 120 °C per 10 minuti prima

STIL s.r.l.

Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico

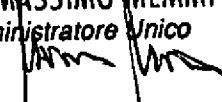


di essere immersi nella lega fusa. Ancora in Giappone (Proceedings of the 1st Asian-Pacific General Galvanizing Conference, pag. 149-157, Taipei, Taiwan, Settembre 15-18, 1992) è stato proposto un processo consistente in un decapaggio in acido cloridrico al 12% seguito da flussaggio in cloruro di zinco e ammonio contenente anche cloruro di stagno o di bismuto. La lega di rivestimento comprendeva zinco e 4,9% alluminio. In questo caso, i buoni risultati ottenuti sono imputati all'uso di sali di stagno o di bismuto nel flussante. Sempre per le leghe zinco-alluminio 5% è stata effettuata a Taiwan una ricerca su scala industriale (Proceedings of the 1st Asian-Pacific General Galvanizing Conference, pag. 158-166, Taipei, Taiwan, Settembre 15-18, 1992) sempre relativa a una lega del tipo zinco-alluminio 5%. In questo caso, il flussante comprendeva cloruro di zinco e ammonio 15-20%, alcool 5-10%, e un tensioattivo non ionico 0,05-0,1%, in cui le parti da trattare venivano immerse a 65 °C per 30-120 s. Il bagno di rivestimento conteneva anche terre rare, per esempio 0,02-0,05% La e 0,02-0,04 Ce, ed era mantenuto a 450-520 °C. In Sheet Metal Industries, (Feb. 1956 p. 87-98) viene descritto un processo in cui un nastro largo 5 cm, dopo decapaggio ordinario, viene protetto dall'ossidazione prima di essere immerso in un bagno di rivestimento di alluminio fuso con glicerina o con un sottile strato di rame depositato elettroliticamente; quando il nastro entra nel bagno, il glicerolo brucia, mentre il rame si scioglie nel bagno, in entrambi i casi lasciando una superficie pulita cui l'alluminio aderisce bene. Tutti questi metodi presentano, in qualche modo, inconvenienti che ne rendono poco pratica l'applicazione industriale a qualsiasi tipo di prodotto finale voluto; essi infatti sono o complessi e costosi, o non appaiono facilmente industrializzabili, o sono dedicati a una composizione specifica di rivestimento, per esempio a leghe a elevato

STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico



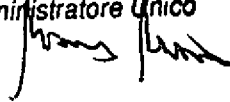
contenuto di alluminio (superiore al 50%) o a leghe a basso contenuto di alluminio (circa 5%) o all'alluminio puro, o sono dedicati a processi continui difficilmente trasferibili per un'applicazione discontinua. In particolare, non sembra facilmente e meccanicamente trasferibile al rivestimento in discontinuo con leghe zinco-alluminio di praticamente qualsiasi composizione la tecnica di depositare un sottile strato metallico sul corpo da rivestire. A questo riguardo, è opportuno richiamare brevemente la funzione del pretrattamento di flussaggio nella zincatura a caldo. Il pretrattamento serve a eliminare gli ultimi residui di ossidi eventualmente rimasti sulla superficie dei corpi da rivestire dopo il decapaggio e di proteggere la superficie di questi ultimi all'atto della loro immersione nel bagno di lega fusa, nel quale il flussante reagisce dando luogo a composti volatili che da un lato creano un'atmosfera riducente che protegge la superficie dei corpi dall'ossidazione, e dall'altro vengono rapidamente eliminati, senza dar luogo a ulteriori problemi. Tuttavia, già a contenuti di alluminio bassissimi, come accennato più sopra, il flussante reagisce con l'alluminio stesso producendo composti stabili, in particolare ossidi, che non possono essere eliminati e che non consentono una buona bagnabilità delle superfici dei corpi da rivestire, provocando una diffusa difettosità. Volendo quindi sostituire il flussante con un altro tipo di protezione, come un flash di rivestimento metallico estremamente sottile e quindi fortemente reattivo, non è chiaro se il rivestimento stesso possa funzionare da protezione temporanea della superficie prima dell'immersione nella lega fusa ed eliminarsi prontamente senza formare fasi fragili che quindi vanificherebbero il trattamento. Parimenti, è noto proteggere manufatti in nichel o sue leghe con alluminio, o manufatti di alluminio con nichel (Trans. Met. Soc. of AIME, Vol 242, pag 1695, Aug. 1968), ma il rivestimento viene

STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico


effettuato per diffusione termica a $T > 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ per tempi dell'ordine di decine di ore. E' evidente, quindi, come il trovare delle condizioni di trattamento che consentano di ottenere rivestimenti in discontinuo in leghe zinco-alluminio su corpi metallici, in particolare di acciaio, in modo semplice e facilmente applicabile nell'industria non sia stato, finora, possibile e che qualsiasi risultato positivo possa essere ottenuto solo attraverso un lavoro di sperimentazione e di innovazione.

Descrizione dell'invenzione

La presente invenzione consiste essenzialmente nel fatto che la superficie del corpo da rivestire a caldo con una lega di zinco e alluminio subisce un trattamento di rivestimento electroless con un metallo. Preferibilmente, il metallo è scelto nel gruppo comprendente nichel, rame, cobalto, stagno. Il rivestimento ha preferibilmente un peso compreso tra 1 e 35 g/m², ancor più preferibilmente compreso tra 5 e 25 g/m². Il processo di trattamento comprende i consueti passi di sgrassaggio, decapaggio e lavaggio, seguiti dalla deposizione del leggero strato protettivo metallico, da un nuovo lavaggio con essiccazione e quindi dall'immersione nel bagno fuso di lega zinco-alluminio. Per la formazione del voluto strato protettivo metallico electroless è stato utilizzato un bagno commerciale che adotta come agente riducente ipofosfito di sodio e stabilizzato con 1÷4 ppm di Pb, la temperatura è stata variata tra 80÷90°C e il pH fissato tra 4,5÷6. Il tempo di deposizione varia tra pochi secondi a qualche minuto. La percentuale di P nel deposito è risultata compresa tra il 6 e 11% in peso. Benché la presente invenzione possa essere applicata in modo generale a ogni rivestimento finale in lega contenente alluminio, è preferibile che per leghe contenenti fino a 25% di alluminio si utilizzino prerivestimenti di Cu, aventi uno spessore di 0,9÷3 µm, mentre per

STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico


RM 97 A 000 097

leghe contenenti alluminio in quantità superiore a 25%, è preferibile utilizzare prerivestimento a base di Ni, aventi spessore di $1,5 \pm 4 \mu\text{m}$. La presente invenzione sarà ora descritta in maggior dettaglio in relazione ad alcune attuazioni, da considerare esclusivamente esemplificative e non limitative degli scopi e dell'ampiezza dell'invenzione stessa.

ESEMPIO 1

Da barre di tondino nervato da cemento armato $\phi 12$ di varie composizioni note (v. tab. 1) sono stati ricavati dei campioni lunghi 7 cm di cui alcuni torniti. Altri campioni di lamierino di dimensioni 7×12 cm sono stati ricavati da una lastra di acciaio FeP04 da stampaggio. Tutti i campioni sono stati sgrassati e poi decapati in HCl 1:1 inibito con esametilentetrammina (3g/l). Dopo risciacquo si è effettuata la deposizione ACD in un reattore di laboratorio. Si è poi proceduto a risciacquo in acqua ed ad essiccazione in una corrente di aria calda. Quindi si è realizzato il rivestimento per immersione a caldo nelle leghe fuse; le condizioni operative delle fasi di rivestimento sono riportate nelle tabelle 2, 3, 4. La qualità dei rivestimenti è stata giudicata a vista secondo la seguente scala empirica.

1	PESSIMO
2	CATTIVO
3	DISCRETO
4	BUONO
5	OTTIMO



Tabella 1 Composizione dell'acciaio dei tondini.

tipo acciaio	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
I	0.15	0.68	0.22	0.023	0.027	0.22	0.16	0.93
A	0.18	0.65	0.27	0.037	0.015	0.24	0.18	0.45

STIIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico

[Signature]

ESEMPIO 1 - Flash electroless di Ni e rivestimento di composizione: Zn-5%Al-0,1% mischmetal, acciaio tipo A.

Tabella 2

Preriduzione		Cond. di depos. Ni-P		Condizioni di immersione a caldo		Valutazione rivestimento
t (sec.)	T (°C)	t (sec.)	T (°C)	t (sec.)	T (°C)	
360	95	10	85	300	470	BUONO
180	95	45	85	300	500	BUONO
180	95	30	85	60	550	BUONO
180	82	60	85	300	470	PESSIMO
=	=	180	85	300	470	CATTIVO

ESEMPIO 2 - Flash electroless di Ni e rivestimento di composizione: 55%Al-43,5%Zn-1,5%Si, acciaio tipo I.

Tabella 3

Cond. di depos. Ni-P			Condizioni di immersione a caldo	
t(sec.)	T (°C)	t (sec.)	T (°C)	Valutazione rivestimento
240	90	240	620	BUONO
240	90	120	620	BUONO
240	90	240	630	CATTIVO
300	90	300	640	CATTIVO
120	90	300	640	CATTIVO

ESEMPIO 3 - Flash electroless di Cu e rivestimento di composizione: Zn-5%Al-0,1% mischmetal, lamierino di acciaio FeP04

STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico



RM 97 A 000 097

Tabella 4.

Condizioni di deposizione di Cu			Condizioni di immersione a caldo	
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	Valutazione rivestimento
10	25	5	460	PESSIMO
10	25	2	460	CATTIVO
10	25	1	460	DISCRETO
10	25	0,5	460	BUONO



STIL s.r.l.
Dott. MASSIMO MEMMI
Amministratore Unico

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione in discontinuo di rivestimenti a base di leghe di alluminio su corpi metallici, in cui detti corpi metallici subiscono un trattamento di stabilizzazione superficiale subito prima dell'immersione nel bagno fuso di lega di alluminio, caratterizzato dal fatto che detto trattamento di stabilizzazione superficiale comprende la formazione di un prerivestimento metallico electroless di spessore compreso tra 1 e 35 g/m².
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il metallo di detto prerivestimento metallico è scelto nel gruppo comprendente Ni, Cu, Co, Sn.
3. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto prerivestimento metallico viene ottenuto con procedimento electroless.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il prerivestimento metallico è in nichel di spessore $1,5 \div 4 \mu\text{m}$ quando la lega di rivestimento finale contiene dal 25% al 99,9% di Al.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che il prerivestimento metallico è in rame di spessore $0,9 \div 3 \mu\text{m}$ quando la lega di rivestimento finale contiene dal 0,1% al 25% di Al.



STIIL s.r.l.
 Dott. MASSIMO MEMMI
 Amministratore Unico