

---

## PRESENTAZIONE

*Spesse volte sono stato sollecitato da amici, collaboratori, clienti, a mettere insieme alcune dispense che avessero lo scopo di richiamare in maniera semplice alcuni concetti base della chimica, per far posto poi ad un riepilogo delle principali tecniche galvaniche.*

*Quello che ho raccolto è principalmente frutto degli insegnamenti di quello che è stato un grande Maestro: il prof. Bertorelle, e parte di quanto esposto, è tratto dai suoi volumi di Galvanotecnica, ai quali rimando tutti coloro che intendessero approfondire notizie, concetti e sostanza degli argomenti trattati.*

*Nella prima parte ho fatto un breve, sintetico richiamo di quegli elementi di chimica generale che sono a mio giudizio indispensabili per capire i fenomeni inerenti la galvanica.*

*Nella seconda parte invece ho raccolto anche le osservazioni mie e dei miei collaboratori, scaturite da molti anni di presenza nel settore galvanico.*

*Pertanto il tutto non pretende certo di essere un trattato consacrato con i crismi della Scienza pura, ma un modesto contributo di chi continua ad amare questo lavoro.*

*Grazie per la vostra attenzione.*

**Renzo Contin**

---

<b>PARTE PRIMA</b> .....	4
1. ELEMENTI DI CHIMICA .....	5
• ATOMO .....	5
• MOLECOLA .....	5
• VALENZA .....	7
• TABELLA DEI PESI ATOMICI DEGLI ELEMENTI .....	9
• SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI .....	10
• COMPOSTI .....	11
• SALI .....	15
• SOLUZIONI .....	17
• SOPENSIONI O DISPERSIONI .....	18
• DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA .....	19
• NEUTRALIZZAZIONE .....	20
• IDROLISI .....	21
• IL pH .....	22
2. RICHIAMI SU ELETTRICITA' .....	24
• POTENZIALI .....	26
• ELEMENTO GALVANICO .....	27
• ELETTROLISI .....	29
• VELOCITA' DEGLI IONI .....	30
• QUANTITA' DI METALLO ELETTRODEPOSITATO .....	30
• TABELLA DEGLI EQUIVALENTI ELETTROCHIMICI .....	32
• POLARIZZAZIONE ELETTRICA .....	33
• POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE .....	33
• TENSIONE DI DECOMPOSIZIONE .....	34
<b>PARTE SECONDA</b> .....	35
APPUNTI DI GALVANOTECNICA .....	35
METODO DELL' ABACO .....	43
MISURAZIONE DELLO SPESSORE .....	45
METODI DISTRUTTIVI .....	48
ALCUNI CENNI SUI LAVAGGI IN LINEA .....	50
LAVORAZIONI .....	59
• PREPARAZIONE PRELIMINARE .....	59
DISOLEATURA .....	60
SGRASSATURA CHIMICA .....	61
SGRASSATURA CON ULTRASUONI .....	63
IDROSUONI O LAVAGGIO CINETICO .....	65
FENOMENI PRESENTI NEL TRATTAMENTO DI SGRASSATURA CHIMICA .....	66
• DECAPAGGIO .....	70
DECAPAGGIO DEL FERRO (solforico) .....	71
DECAPAGGIO SOLFORICO ELETTROLITICO .....	72
DECAPAGGIO CLORIDRICO .....	72
DECAPAGGI MISTI .....	73
DECAPAGGIO FOSFORICO .....	73
DECAPAGGIO DELL' ACCIAIO CEMENTATO .....	73
DECAPAGGIO DELL' ACCIAIO INOX .....	74
DECAPAGGIO DEL RAME E SUE LEGHE .....	75

---

---

DECAPAGGIO DELL'ALLUMINIO E DELLE SUE LEGHE.....	77
DECAPAGGIO DI LEGHE DI ALLUMINIO.....	80
DECAPAGGIO DEL TITANIO .....	80
NEUTRALIZZAZIONI.....	81
ATTIVAZIONI.....	83
• ATTIVAZIONE DEL NICHEL.....	83
NICHELATURA .....	85
I PRINCIPALI TIPI DI BAGNO DI NICHEL.....	91
• BAGNO DI Ni - WATTS .....	91
• BAGNI DI Ni - SEMILUCIDO .....	93
• BAGNI PER DEPOSITI DI NICHEL MICROFESSURATI.....	108
• BAGNI PER DEPOSITI DI NICHEL MICROPOROSI.....	108
• BAGNI AD ALTO CONTENUTO DI ZOLFO (O SOLFO).....	109
• BAGNI A TRIPLO STRATO .....	109
• NICHELATURA AL SOLFAMMATO .....	110
• BAGNO DI NICHEL WOOD.....	113
• NICHELATURA CHIMICA ACIDA .....	115
• BAGNI DI NICHEL PER ROTOBARILE.....	116
CROMATURA .....	118
• CROMATURA DECORATIVA (esavalente) .....	119

---

## PARTE PRIMA

# ELEMENTI DI CHIMICA



Antico laboratorio di alchimia con distillatore

File: elechim\_F.doc - 9-6-2002

---

# 1. ELEMENTI DI CHIMICA

- **ATOMO**

Rappresenta la particella più piccola di un elemento.

L'ATOMO è costituito da tre elementi:

1. ELETTRONI
2. PROTONI
3. NEUTRONI

Il nucleo, denominato NUCLEO ATOMICO, è costituito da:

1. PROTONI: particelle caricate positivamente in un numero tale da pareggiare le cariche negative degli elettroni
2. NEUTRONI: particelle neutre

L'atomo è completato dagli ELETTRONI che sono cariche negative orbitanti

Rilevante per la nostra trattazione è il numero di elettroni che orbitano intorno al nucleo atomico.

- **MOLECOLA**

Rappresenta la più piccola parte di un elemento, composta da uno o più atomi, che può esistere allo stato libero. Ad esempio l'idrogeno ( simbolo H ) è monoatomico. Altri elementi come l'Ossigeno, il Nichel ed il Cloro, sono biatomici, cioè formati da due atomi.

---

Il numero di atomi costituente la molecola è indicato con un numero scritto in basso a destra del simbolo: nel caso dell'ossigeno  $O_2$ .

Nel caso dei **composti** le molecole sono costituite da due o più atomi di specie diverse, e sono rappresentate dai simboli degli elementi che le costituiscono.

Il numero scritto in basso a destra di ogni singolo elemento, rappresenta il numero di atomi dell'elemento che partecipa alla formazione della molecola.

La molecola dell'acqua si indica  $H_2O$  e ciò significa che essa è formata da:

- $H_2$       due atomi di idrogeno
- $O$         un atomo di ossigeno

L'acido fosforico si indica  $H_3PO_4$  e ciò significa che esso è formato da:

- $H_3$       tre atomi di idrogeno
- $P$         un atomo di fosforo
- $O_4$       quattro atomi di ossigeno

L'acido cloridrico si indica  $HCl$  e ciò significa che esso è formato da:

- $H$         un atomo di idrogeno
- $Cl$       un atomo di cloro

L'acido solforico si indica  $H_2SO_4$  e ciò significa che esso è formato da:

- $H_2$       due atomi di idrogeno
- $S$         un atomo di solfo
- $O_4$       quattro atomi di ossigeno

In due di questi esempi, e precisamente quelli relativi all'acido solforico e fosforico, il solfo (  $S$  ) ed il fosforo (  $P$  ) solitamente non si trovano liberi, ma entrano in combinazione nella molecola associandosi all'ossigeno (  $O$  ) formando dei gruppi denominati **radicali**.

---

Alcuni dei più importanti radicali per la nostra trattazione sono i seguenti:

---

$\text{S O}_4^{--}$	Solforico
$\text{P O}_4^{---}$	Fosforico
$\text{SO}_3^{--}$	Solforoso
$\text{OH}^-$	Ossidrile
$\text{CN}^-$	Cianogeno
$\text{C H}_3^+$	Metilico
$\text{C}_2 \text{H}_5^+$	Etilico
$\text{C H}_3 \text{CO}^+$	Acetico

---

I trattini in alto a destra rappresentano la valenza del radicale, cioè il numero di atomi di segno opposto con cui può combinarsi.

- **VALENZA**

Le combinazioni degli elementi avvengono sempre in base alla loro valenza, rispettata beninteso l'affinità chimica, ossia la capacità o meno a combinarsi. La valenza di un elemento è data dal numero di atomi di idrogeno (il quale ricordiamo è monovalente), che si combinano con un atomo dell'elemento stesso. E l'elemento si dirà mono-,bi-, tri-,tetra-...valente,ecc.,a seconda che si combini con 1, 2, 3, 4...atomi di idrogeno. Se mancano composti con l'idrogeno, ci si riferisce ai composti con il cloro, che è anche monovalente, o con l'ossigeno, che è bivalente( si combina infatti con due atomi di idrogeno). Per molti elementi la valenza non è costante:si hanno in tal caso più serie di composti.

---

La massima valenza che un atomo di elemento può esplicare è l'ottovalenza. Spesso la valenza di un elemento viene indicata con un numero romano posto come esponente al simbolo dell'elemento.

Non sempre nella formazione di composti gli elementi, impiegano tutte una valenza fissa. I composti più comuni comportano in di solito valenze inferiori a quella massima possibile. Così, ad es., il cloro, combinandosi col sodio nel formare il cloruro di sodio (NaCl), si comporta da monovalente, poiché un atomo di esso si lega con un atomo di sodio (monovalente); Ma d'altra parte però il cloro può anche formare composti in cui si comporta da eptavalente, come ad esempio nella molecola  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  (che prende il nome di anidride perclorica) in cui due atomi di cloro eptavalente sono combinati con sette atomi di ossigeno bivalente.

Gli elementi sono stati ordinati tra loro in un particolare sistema, negli anni 1868 e 1869 dal russo Dmitrii Ivanovic Mendeleev (1834-1907) e contemporaneamente dal tedesco Lothar Meyer (1830-1895) con un meticoloso lavoro (indipendentemente l'uno dall'altro) in relazione alle loro caratteristiche simili, ottenendo 8 gruppi principali, 8 gruppi marginali e 7 periodi.

La tabella che riportiamo di seguito, rappresenta questo mirabile lavoro che va universalmente sotto il nome di **SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI**.



Dmitrii Ivanovic Mendeleev



Lothar Meyer

## • TABELLA DEI PESI ATOMICI DEGLI ELEMENTI

Numero atomico	Nome	Simbolo	Peso atomico	Numero atomico	Nome	Simbolo	Peso atomico
1	Idrogeno	H	1,00797	53	Iodio	I	126,9044
2	Elio	He	4,0026	54	Xenio	Xe	131,30
3	Litio	Li	6,939	55	Cesio	Cs	132,905
4	Berillio	Be	9,0122	56	Bario	Ba	137,34
5	Boro	B	10,811	57	Lantanio	La	138,91
6	Carbonio	C	12,01115	58	Cerio	Ce	140,12
7	Azoto	N	14,0067	59	Praseodimio	Pr	140,907
8	Ossigeno	O	15,994	60	Neodimio	Nd	144,24
9	Fluoro	F	18,9984	61	Promezio	Pm	
10	Neon	Ne	20,183	62	Samario	Sm	150,32
11	Sodio	Na	22,9898	63	Europio	Eu	151,96
12	Magnesio	Mg	24,312	64	Gadolinio	Gd	157,25
13	Alluminio	Al	26,9815	65	Terbio	Tb	158,924
14	Silicio	Si	28,086	66	Disprosio	Dy	162,50
15	Fosforo	Pi	30,9738	67	Olmio	Ho	164,930
16	Zolfo	S	32,064	68	Erbio	Er	167,26
17	Cloro	Cl	35,453	69	Tulio	Tm	168,934
18	Argo	Ar	39,948	70	Itterbio	Yb	173,04
19	Potassio	K	39,102	71	Lutezio	Lu	174,97
20	Calcio	Ca	40,08	72	Afnio	Hf	178,49
21	Scandio	Sc	44,956	73	Tantalo	Ta	180,948
22	Titanio	Ti	47,90	74	Tungsteno	W	183,85
23	Vanadio	V	50,942	75	Renio	Re	186,2
24	Cromo	Cr	51,996	76	Osmio	Os	190,2
25	Manganese	Mn	54,9381	77	Iridio	Ir	192,2
26	Ferro	Fe	55,847	78	Platino	Pt	195,09
27	Cobalto	Co	58,9332	79	Oro	Au	196,967
28	Nichel	Ni	58,71	80	Mercurio	Hg	200,59
29	Rame	Cu	63,54	81	Tallio	Tl	204,37
30	Zinco	Zn	65,37	82	Piombo	Pb	207,19
31	Gallio	Ga	69,72	83	Bismuto	Bi	208,980
32	Germanio	Ge	72,59	84	Polonio	Po	210
33	Arsenico	As	74,9216	85	Astato	At	211
34	Selenio	Se	78,96	86	Rado	Rn	222
35	Bromo	Br	79,909	87	Francio	Fr	226,05
36	Cripto	Kr	93,80	88	Radio	Ra	226,02
37	Rubidio	Rb	85,47	89	Attinio	Ac	
38	Stronzio	Sr	87,62	90	Torio	Th	232,038
39	Ittrio	Y	88,905	91	Protoattinio	Pa	231
40	Zirconio	Zr	91,22	92	Uranio	U	238,03
41	Niobio	Nb	92,906	93	Nettunio	Np	237
42	Molibdeno	Mo	95,94	94	Plutonio	Pu	239
43	Tecnezio	Tc	98,9062	95	Americio	Am	241
44	Rutenio	Ru	101,07	96	Curio	Cm	242
45	Rodio	Rh	102,905	97	Berchelio	Bk	245
46	Palladio	Pd	106,4	98	Californio	Cf	246
47	Argento	Ag	107,870	99	Einsteinio	Es	
48	Cadmio	Cd	112,40	100	Fermio	Fm	
49	Indio	In	114,82	101	Mendelevio	Md	
50	Stagno	Sn	118,69	102	Nobelio	No	
51	Antimonio	Sb	121,75	103	Laurenzio	Lw	
52	Tellurio	Te	127,60				

La tabella si riferisce ad una buona parte degli elementi, indicandone il simbolo ed i pesi atomici.

● SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

RAGGRUPPAMENTO DEGLI ELEMENTI ATTORNO AI GAS NOBILI																
Gruppi principali del sistema periodico																
IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	Gruppi adiacenti del sistema periodico								
IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	
Valenze principali	+IV -IV	+V -III	+VI -II	+VII -I	-	+I	+II +III	+IV	+V	+VI +VII	+VIII	+I	+II	+III		
Composti idrogenati più semplici	per lo più volatili							non volatili né salini					valenze variabili con facilità +I   +II   +III			
Lantanidi	<sub>6</sub> C	<sub>7</sub> N	<sub>8</sub> O	[ <sub>1</sub> H]	<sub>2</sub> He	<sub>3</sub> Li	<sub>4</sub> Be	<sub>5</sub> B	<sub>22</sub> Ti	<sub>23</sub> V	<sub>24</sub> Cr	<sub>25</sub> Mn	<sub>26</sub> Fe <sub>27</sub> Co <sub>28</sub> Ni	<sub>29</sub> Cu	<sub>30</sub> Zn	<sub>31</sub> Ga
	<sub>14</sub> Si	<sub>15</sub> P	<sub>16</sub> S	<sub>17</sub> Cl	<sub>18</sub> Ar	<sub>19</sub> K	<sub>20</sub> Ca	<sub>21</sub> Sc	<sub>40</sub> Zr	<sub>41</sub> Nb	<sub>42</sub> Mo	<sub>43</sub> Ma	<sub>44</sub> Ru <sub>45</sub> Rh <sub>46</sub> Pd	<sub>47</sub> Ag	<sub>48</sub> Cd	<sub>49</sub> In
	<sub>32</sub> Ge	<sub>33</sub> As	<sub>34</sub> Se	<sub>35</sub> Br	<sub>36</sub> Kr	<sub>37</sub> Rb	<sub>38</sub> Sr	<sub>39</sub> Y	<sub>72</sub> Hf	<sub>73</sub> Ta	<sub>74</sub> W	<sub>75</sub> Re	<sub>76</sub> Os <sub>77</sub> Ir <sub>78</sub> Pt	<sub>79</sub> Au	<sub>80</sub> Hg	<sub>81</sub> Tl
	<sub>50</sub> Sn	<sub>51</sub> Sb	<sub>52</sub> Te	<sub>53</sub> I	<sub>54</sub> X	<sub>55</sub> Cs	<sub>56</sub> Ba	<sub>57</sub> La	<sub>90</sub> Th	<sub>91</sub> Pa	<sub>92</sub> U					
	<sub>82</sub> Pb	<sub>83</sub> Bi	<sub>84</sub> Po	<sub>85</sub> -	<sub>86</sub> Rn	<sub>87</sub> -	<sub>88</sub> Ra	<sub>89</sub> Ac								
Lagnetismo	Ioni elementari tutti diamagnetici							Ioni elementari in parte paramagnetici								
Colore	Ioni elementari tutti incolori							Ioni elementari in gran parte colorati								

---

- **COMPOSTI**

I composti si dividono in:

- COMPOSTI INORGANICI:

molecole non comprendenti il carbonio

Esempio:

-NaOH	Soda caustica
-NaCO <sub>3</sub>	Soda Solvay (o carbonato di Sodio)
-NaSO <sub>4</sub>	Solfato di sodio
-Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Solfito di sodio (->riducente)
-NiCl <sub>2</sub>	Cloruro di nichel
-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Acido Borico
-NiSO <sub>4</sub>	Solfato di nichel
-HCl	Acido Cloridrico
-CrO <sub>3</sub>	Anidride Cromica

---

- **COMPOSTI ORGANICI (chimica del carbonio):**

Sono quelli che raggruppano nella propria molecola il carbonio (C)

Esempio:

- Alcool metilico             $\text{CH}_3\text{OH}$

-Alcool etilico             $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

-Formaldeide             $\text{CH}_2\text{O}$

-Benzene             $\text{C}_6\text{H}_6$

-Metano             $\text{C H}_4$

-Propano             $\text{C}_2\text{H}_8$

-Anidride carbonica     $\text{CO}_2$

I composti con due o più atomi di elementi diversi si chiameranno binari, ternari, quaternari a seconda che contengano 2, 3, 4 atomi differenti.

## **OSSIDI:**

Si chiamano così quei prodotti **ottenuti dalla combinazione dei metalli con l'ossigeno**

Esempio :

-FeO    Ossido ferroso(meno ossigenato)  $\text{Fe}^{++}$

-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    Ossido ferrico(più ossigenato)  $\text{Fe}^{+++}$

---

## **ANIDRIDI:**

Sono i prodotti ottenuti dalla combinazione **dell'ossigeno con i metalloidi**

Esempio:

-SO<sub>2</sub> Anidride Solforosa (meno ossigenata) S<sup>++</sup>

-SO<sub>3</sub> Anidride Solforica (più ossigenata) S<sup>+++</sup>

-Cr O<sub>3</sub> Anidride Cromica

## **IDRATI:**

Sono i composti ottenuti per saturazione di **atomi metallici con ioni ossidrili (OH)**  
Hanno reazione alcalina ( o basica come si preferisce chiamare)

Esempio:

-NaOH soda caustica

-NH<sub>3</sub>OH ammoniaca

Lo ione OH<sup>-</sup> è comunemente chiamato **ossidrile**

---

## **ACIDI:**

Derivano dalla reazione di **anidridi con acqua**.

Hanno reazione acida.

Quelli che non contengono ossigeno si chiamano **IDRACIDI** e prendono la desinenza **idrico**

-HCl      Acido Cloridrico

-HF      Acido Fluoridrico

-HCN      Acido Cianidrico

-H<sub>2</sub>S      Acido Solfidrico

Quelli che contengono ossigeno si chiamano **OSSIACIDI** .

A seconda della forma più o meno ossigenata prendono rispettivamente la desinenza **ico** oppure **oso**.

Esempio:

-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>      Acido solforico (da anidride solforica)

-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>      Acido solforoso (da anidride solforosa)

---

- **SALI**

I sali si ottengono sostituendo in parte o totalmente, gli atomi di H degli acidi, con atomi di elementi metallici. Ovviamente nella stesura della formula, occorre tenere presente la valenza del metallo e quella del residuo acido (quest'ultima è data dal numero di idrogenioni (H) tolti dalla formula dell'acido. Così, per esempio, se si vuole formare un sale con un metallo trivalente ed un radicale acido monovalente, occorrerà porre nella formula accanto al simbolo del metallo, quello di tre radicali acidi. I sali che derivano dagli ossiacidi si designano con il nome dell'acido corrispondente, conservando se lo contiene, il prefisso -ipo o -per e sostituendo alla desinenza alla desinenza in -oso o in -ico quella rispettivamente in -ito o in -ato, seguito da -di e dal nome del metallo, che può anche aggettivarsi.

Esempi: dall'acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) si hanno i nitriti (es.:  $\text{NaNO}_2$ ), nitrito di sodio o nitrito sodico; dall'acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) si hanno i nitrati [es.:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ], nitrato di piombo o nitrato piombino. I sali che derivano dagli idracidi si indicano col nome dell'acido generatore, sostituendo alla desinenza -idrico quella di -uro, e con quello del metallo aggettivato o preceduto dalla particella -di (es.:  $\text{CaCl}_2$ , cloruro sodico o cloruro di sodio). I sali, nelle cui formule non compaiono ulteriori atomi di idrogeno sostituibili, si chiamano sali neutri.

Esistono anche sali acidi, che si ottengono per sostituzione parziale degli atomi di H di un acido con un metallo, e sali basici, nelle formule dei quali appaiono degli ossidrilici. Per distinguere nella nomenclatura un sale acido, si inserisce nella denominazione del sale neutro la parola "acido", oppure, se si tratta di sali derivati da ossiacidi, si appone il prefisso -bi alla denominazione del sale neutro (es.:  $\text{NaHSO}_4$ ), solfato acido di sodio o bisolfato di sodio. I sali acidi dell'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) si chiamano solfidrati (es.:  $\text{KHS}$ , solfidrato di potassio).

La formula bruta dei sali va scritta ponendo dapprima il simbolo del metallo, poi quello dell'eventuale idrogeno, poi quello del non metallo (metalloide) e per ultimo, in caso di sua presenza, quello dell'ossigeno. Se un sale allo stato solido contiene dell'acqua di cristallizzazione, poiché questa è legata chimicamente al composto, accanto al sale, collegate con un puntino, si scrivono le molecole dell'acqua di cristallizzazione (es.:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , solfato di rame cristallizzato). Naturalmente nel computo della grammomolecola di tale sale vanno anche addizionate le grammomolecole dell'acqua di cristallizzazione. Vi sono anche i cosiddetti sali doppi e sali complessi. I primi si scrivono

---

collegando le formule dei sali con un puntino, seguite da un altro puntino se è presente acqua di cristallizzazione; (es.:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), solfato doppio di alluminio e potassio con 24 molecole di acqua di cristallizzazione; tale composto è l'ordinario allume (col nome di allume si intendono i solfati doppi di un metallo trivalente (es. Al, Cr, Fe) e di un metallo alcalino (es. Na, K), oppure dell'ammonio ( $\text{NH}_4$ )). Essi cristallizzano con 24 molecole di acqua. I secondi si scrivono ponendo tra parentesi il gruppo complesso; per esempio:  $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ , ferrocianuro potassico. Ricordiamo che nella denominazione degli ossidi, idrati, anidridi e sali, si antepone sovente il nome del metallo alla qualità del composto. Esempi:  $\text{CaO}$ , calcio ossido;  $\text{NaOH}$ , sodio idrato;  $\text{NiSO}_4$ , nichel solfato;  $\text{ZnS}$  zinco solfuro;  $\text{NaHSO}_3$ , sodio bisolfito; ecc. A illustrazione di quanto finora detto riportiamo un elenco di ossidi, anidridi, idrati, acidi e sali: Ossidi:  $\text{CuO}$  (rameico);  $\text{CaO}$  (di calcio);  $\text{BaO}$  (di bario);  $\text{NiO}$  (di nichel);  $\text{CdO}$  (di cadmio);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CoO}$  (di cobalto).

**Anidridi:**  $\text{CrO}_3$  (cromica);  $\text{SO}_2$  (solforosa);  $\text{SO}_3$  (solforica);  $\text{As}_2\text{O}_3$  (arseniosa);  $\text{As}_2\text{O}_5$  (arsenico);  $\text{SiO}_2$  (silicica, detta anche biossido di silicio);  $\text{CO}_2$  (carbonica).

**Idrati:**  $\text{NaOH}$  (di potassio);  $\text{NH}_4\text{OH}$  (di ammonio, ossia soluzione acquosa di ammoniaca);  
(da Bertorelle)

---

- **SOLUZIONI**

Si chiama soluzione il processo in cui un solido si scioglie in un liquido.

Tutto ciò può non dare un nuovo composto, ma una soluzione limpida nella quale il solvente(cioè la sostanza in cui si mette il solido)scioglie la sostanza solida.

Esempio:

- acqua (=solvente) -> sale da cucina (=soluto)

- acqua (=solvente) -> zucchero (=soluto)

- benzina(=solvente)-> grasso (=soluto)

Ogni elemento e/o composto, ha una propria capacità di sciogliersi in un solvente , questa capacità può variare da un solvente all'altro.

Nello stesso solvente la capacità di soluzione di un solido si misura in grammi per litro per un a temperatura ambiente di 25°C.e si chiama grado di solubilità.

Si può aumentare il grado di solubilità alzando la temperatura del solvente, al contrario si può diminuire riducendone la temperatura.

In galvanica risulta necessario in certi casi ridurre la temperatura delle soluzioni per poterne ridurre il potere di solubilità e quindi fare cristallizzare parte o tutti i sali disciolti, nel caso si debbano eliminare. E' il caso della cristallizzazione dei carbonati di sodio da quelle soluzione ove la loro concentrazione risulta eccessiva.

---

- **SOPENSIONI O DISPERSIONI**

E' una particolare definizione che si usa per definire lo stato di determinate sostanze liquide (che possono essere anche limpide e che in ogni caso non danno origine a precipitazione di sostanze solide) senza tuttavia essere delle vere e proprie soluzioni, ma delle sospensioni vere e proprie:

Questo succede quando si ha la necessità di usare delle sostanze che non sono solubili nelle solvete in cui è indispensabile utilizzarle (nella maggioranza dei casi acqua) , per farle partecipare in maniera attiva ad un determinato processo.

Ciò si ottiene a mezzo di particolari sostanze generalmente chiamate **disperdenti** od **emulsionanti**, capaci cioè di tenerle in sospensione stabilmente, mantenendo il liquido possibilmente trasparente, entro certi limiti di temperatura e concentrazione

Questa forma, a differenza delle soluzioni vere e proprie, diminuisce la propria attività in genere con l'aumentare della temperatura della soluzione, ed in tal caso la temperatura pseudo -solvente si separa dal soluto (il liquido diventa opaco). La temperatura in cui questo fenomeno si manifesta si chiama punto di nebbia.

In pratica assomiglia a ciò che avviene nelle soluzioni vere e proprie quando si raggiunge il punto di solubilità della soluzione e questa diventa satura

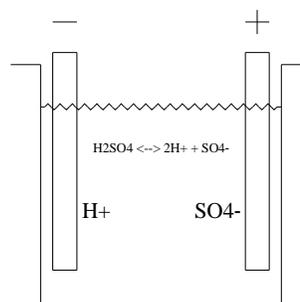
Esempi di sospensioni:

- Colloidi di ferro
- Taluni Brillantanti per zinco acido e stagno per i rispettivi bagni di tipo acido, Alcuni brillantanti per nichel che usano brillantanti con cumarina
- Emulsioni dei grassi nelle sgrassature
- Disperdenti degli oli e grassi nelle sgrassature.

## • DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA

Gli acidi, le basi ed i sali, a contatto con l'acqua si dissociano, dando origine a particelle cariche positivamente o negativamente. Queste particelle, come vedremo più avanti, si chiamano IONI.

**Lo ione in sostanza è un atomo modificato, per la perdita o l'acquisto di un elettrone.**

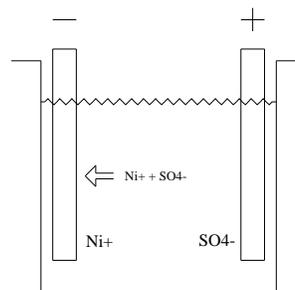


Lo ione idrogeno (idrogenione) carico positivamente viene chiamato **CATIONE** .

Qualora la soluzione venisse sottoposta mediante due elettrodi immersi nella stessa, ad una tensione C.C. il catione migrerà al **CATODO** (polo negativo)

Similmente l'anione migrerà all'**ANODO** (polo positivo)

Alla stessa maniera



Similmente all'esempio precedente lo ione nichel migrerà al catodo e l'ossidrile all'anodo.

Per le cose dette precedentemente nella zona attorno al catodo per la concentrazione di ioni  $\text{H}^+$ , si avrà una zona riducente, e attorno all'**ANODO** una zona **OSSIDANTE**

Quando agli elettrodi immersi nella soluzione viene applicata una tensione, si manifesta nella soluzione salina un passaggio di corrente. Se la corrente è continua al catodo si avrà un afflusso di elettroni e pertanto gli ioni positivi (cationi) che stanno migrando verso il catodo cattureranno questi elettroni, neutralizzando la loro carica positiva trasformandosi così in atomi, cioè materia.

---

Nel caso di ioni nichel si avrà al catodo formazione di nichel metallo, di ioni rame, di rame metallo e così via..

Tuttavia nella pratica tutto non è così semplice!

Questo fenomeno è accompagnato da fenomeni secondari, dipendenti dalla stessa dissociazione dell'acqua, dalla presenza di molecole di altri elementi (ad esempio Cloro, acetati, sostanze organiche,) che oltre a dare sempre sviluppo di idrogeno al catodo ed ossigeno all'anodo, danno luogo a fenomeni complessi, come polarizzazione dell'elettrodo, variazione del pH, etc.

In alcuni casi, la donazione degli elettroni ai cationi presenti nella soluzione, non viene da fonti di energia elettrica dall'esterno, ma da particolari sali contenuti nella soluzione ed aventi funzione di riducenti.

Così ad esempio una soluzione di Cloruro o Solfato di Nichel, contenenti anche un riducente (boranato di Na, fosfito di Na), allorché si manifestino contemporaneamente talune condizioni operative: temperatura della soluzione, pH, concentrazione del riducente, quando si immerge nella soluzione un metallo si liberano sulla superficie di questo degli elettroni che vanno a neutralizzare la carica positiva degli ioni nichel e così lo ione neutralizzato si trasforma in atomo e quindi si manifesta una deposizione di nichel, senza l'ausilio della corrente elettrica, proveniente da generatori esterni.

Tale fenomeno, viene individuato come **electroless o anche come deposizione chimica**.

A seconda del metallo depositato: nichel, rame, oro, etc., si chiamerà nichelatura chimica, doratura chimica, etc.

## • NEUTRALIZZAZIONE

E' il fenomeno per cui in una soluzione un acido, l'acido viene neutralizzato con una base (reazione alcalina) e viceversa.

Questa operazione da origine ad un SALE.

Questo può essere solubile, oppure no.

Quando non è solubile origina un corpo di fondo che si chiama precipitato e l'operazione stessa PRECIPITAZIONE.

Questo fenomeno si sfrutta spesso in galvanica, per eliminare dagli elettroliti, sostanze considerate inquinanti per le operazioni specifiche.

---

Così ad esempio per eliminare ioni cloro da un bagno di cromatura, si utilizza un sale solubile di Argento (carbonato), che in presenza di ioni cloro si trasforma in cloruro di argento insolubile. Sempre nel bagno di Cromo, quando lo ione  $\text{SO}_4^{2-}$  è in eccesso, per abbattere l'eccesso si usano sali di bario, per formare solfato di bario, insolubile

- **IDROLISI**

E' importante non confondere questo fenomeno con la dissociazione elettrolitica.

L'idrolisi rappresenta l'operazione INVERSA della neutralizzazione.

Tuttavia i fenomeni della dissociazione elettrolitica e dell'idrolisi, possono coesistere

Quando si scioglie un sale e si manifesta l'idrolisi dello stesso, si possono ottenere i seguenti risultati:

- Una soluzione neutra se il sale proviene da un acido forte a base forte
- Una soluzione acida se il sale proviene da un acido forte a base debole
- Una soluzione alcalina se il sale proviene da un acido debole a base forte

Esempio:

La Soda Solvay (carbonato di sodio) in soluzione acquosa si IDROLIZZA in



Ma l'acido  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (acido carbonico debole) +  $\text{NaOH}$  (base forte) si dissociano poi in:



---

- **IL pH**

Rappresenta un termine pratico convenzionale per determinare l'acidità o l'alcalinità di una soluzione.

In realtà è il logaritmo decimale della concentrazione di idrogenioni. che è un numero che varia da 1 a  $10^{-14}$

Per non dover lavorare con numeri elevati, si assume la scala da 1 a 14 e si indica nel seguente modo:

↓													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
REAZIONE ACIDA						REAZIONE NEUTRA	REAZIONE ALCALINA						

Quindi :

-una soluzione fortemente acida avrà un pH BASSO

-una soluzione fortemente alcalina avrà un pH ALTO

Il pH si misura :

a) con cartine imbevute di particolari indicatori che si colorano in maniera diversa a seconda che una soluzione sia acida o basica ed indicano in taluni casi, anche il valore del pH;

b) con strumenti chiamati piaccametri. I pHmetri possono essere usati non solo come indicatori del pH, ma molto spesso come mezzi per inviare un segnale ad una apposita apparecchiatura di dosaggio, che invia a sua volta nelle soluzione dei prodotti a ripristinare il pH settato.

---

Qualora questi strumenti debbano servire in continuo su bagni elettrolitici, è bene che gli elettrodi di controllo siano posti fuori dalla vasca di trattamento, per non subire l'influenza dei campi elettrici esistenti nella cella, che potrebbero alterare la misura.

Riportiamo alcuni valori di pH di alcune delle principali soluzioni usate in galvanica.

- Sgrassatura chimica ferro	11-12	US 10-11
- Sgrassatura chimica ottone	9	US 8-9
- Sgrassatura chimica zama	7-8	US 7-8
- Sgrassatura elettrolitica ferro	11-13	
- Sgrassatura elettrolitica ottone	8-10	
- Sgrassatura elettrolitica zama	7 : 10	
- Ramatura acida	2,5	
- Nichelatura	4,5 : 5,2	
- Argentatura	10 : 11	
- Ottonatura	8,5 : 9,5	
- Zincatura acida	4,2 : 4,8	
- Zincatura alcalina	13	
- Decapaggio solforico	1	
- Decapaggio Alcalino	13	

---

## 2. RICHIAMI SU ELETTRICITA'

**Ampere (A) =** esprime l'unità di corrente

**Volt (V) =** esprime l'unità di tensione, o meglio differenza di potenziale esistente ai capi degli elettrodi. Può esserci tensione senza passaggio di corrente quando il circuito non è chiuso, viceversa quando il circuito si chiude, si manifesta un passaggio di corrente.

**Watt (W) =** esprime l'unità di POTENZA – ed è espresso dal prodotto  $W=V \cdot A$  (in corrente continua e alternata dove  $\cos \varphi$  rappresenta lo sfasamento tra vettore tensione e corrente).

**KW =** Rappresenta il kilowatt, cioè 1000 Watt.

**KWh =** Rappresenta i KW utilizzati nello spazio di 1 ora.

Esempio:

$$100 \text{ KWh} = 50 \text{ KW} \cdot 2 \text{ ore}$$

$$100 \text{ KWh} = 4 \text{ KW} \cdot 25 \text{ ore}$$

**Ohm =** Esprime l'unità di resistenza elettrica ( $r$ )  
Tra tensione, corrente, resistenza, valgono le seguenti relazioni.

---

In galvanica è importante il valore della resistenza ohmica( ) tra gli elettrodi della cella. Se i fenomeni elettrolitici non dessero origine a fenomeni di polarizzazione la relazione Si ridurrebbe a:

$$I = V:R$$

Ma assai spesso occorre tener conto di fenomeni di polarizzazione agli elettrodi non sempre quantitativamente definibili, per cui la corrente elettrica che passa in una soluzione può essere determinata dall'espressione

$$I = V:( R + R_a + R_c)$$

Dove  $R_p = (R_c + R_a)$  è la resistenza di polarizzazione determinata dalla somma della polarizzazione catodica e anodica nella cella.

E'importante ricordarsi che in un ciclo elettrolitico gli ioni in soluzione trasportano materia mentre il circuito esterno trasporta energia (elettroni).

Riportiamo alcuni richiami sulle unità elettriche

#### UNITA' ELETTRICHE

Quantità di elettricità:	coulomb	(C)	=	ampere x secondo
Intensità di corrente:	ampere	(A)	=	coulomb : secondo
Tensione:	volt	(V)	=	ohm x ampere
Resistenza:	ohm	( $\Omega$ )	=	volt : ampere
Conducibilità:	mho		=	$\Omega^{-1}$
Potenza:	watt	(W)	=	volt x ampere
Energia:	wattora	(Wh)	=	ampereora x volt

1chilowatt	(kW)	=	1000 watt
1 chilowattora	(kWh)	=	1000 wattora
1 ampereora	(Ah)	=	3600 coulomb
1 milliampere	(mA)	=	1A / 1000
1 millivolt	(mV)	=	1V / 1000

## • POTENZIALI

I metalli sono classificati secondo la **SERIE DELLE TENSIONI** (o potenziali di elettrodo). Questa indica la tendenza dei metalli, quando sono immersi in una soluzione, a passare dallo stato metallico a quello dello di ione.

Esiste una scala per ogni metallo e si misura in VOLT.

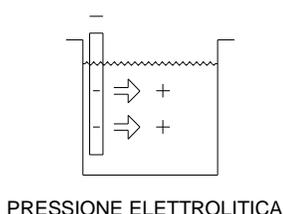
Naturalmente questi potenziali sono influenzati da fattori esterni, quali ad esempio la temperatura e la presenza di sali in soluzione.

Quando un metallo viene immerso in una soluzione, si manifesta una tendenza a passare in soluzione, questa tendenza si chiama:

### Potenziale di elettrodo

Oppure anche

### Pressione elettrolitica



Viene invece chiamata

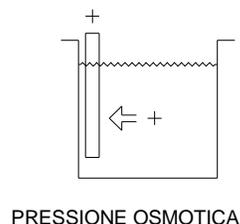
### Pressione osmotica

la tendenza a ritornare allo stato atomico.

Questo fenomeno è influenzato dalla presenza di cationi in soluzione.

Quindi la pressione osmotica è l'inverso della pressione elettrolitica.

Rispetto ai potenziali di elettrodo i metalli si dividono in **Comuni e Nobili**



METALLI COMUNI	
TITANIO	- 1,75 Volt
ALLUMINIO	- 1,67 Volt
ZINCO	- 0,76 Volt
CROMO	- 0,71 Volt
FERRO	- 0,44 Volt
Cd	- 0,40 Volt
Ni	- 0,25 Volt
Sn	- 0,14 Volt
H <sup>+</sup>	0 Volt

METALLI NOBILI	
Cu	+ 0,34 Volt
Ag	+ 0,80 Volt
Au	+ 1,42 Volt

---

- **ELEMENTO GALVANICO**

E' formato da tre elementi:

N° 2 elementi costituiti da 2 metalli differenti per esempio. Cu e Zn e che costituiscono gli elettrodi .I

N° 1 elemento costituito dall'elettrolita t come acqua, umidità atmosferica, soluzioni saline, acide, basiche etc, costituente la soluzione entro la quale si può immaginare siano immersi gli elettrodi.

Quando questi tre elementi (nessuno escluso) sono posti assieme si ha la formazione di una **Pila**. Mancando uno qualsiasi di questi elementi la pila non esiste.

Ai capi degli elettrodi , quando la pila è completa nel suo insieme, si manifesta una differenza di potenziale, cioè una tensione elettrica continua.

Se si congiungono i due capi al di fuori della soluzione, il metallo a maggior potenziale di dissoluzione passa in soluzione.

E'importante ricordarsi che in un ciclo elettrolitico gli ioni in soluzione trasportano materia mentre il circuito esterno trasporta energia (elettroni).

Alcuni esempi pratici :

Un materiale base di ferro sottoposto a zincatura è costituito da due metalli diversi collegati tra loro

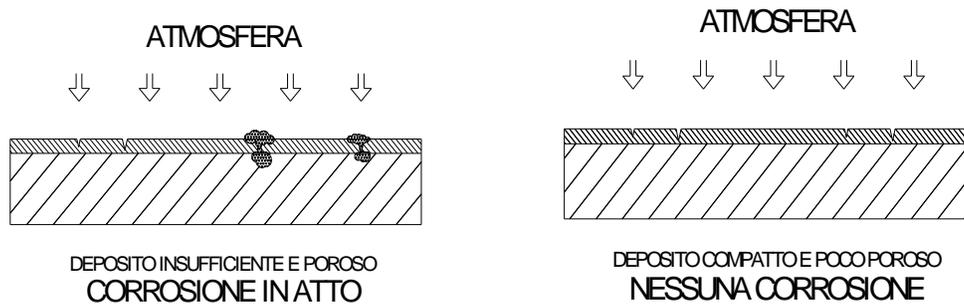
Quando lo zinco depositato è di spessore minimo (quindi poroso, in presenza di acqua, umidità atmosferica, ambiente salino (tutti elettroliti), si forma nei pori o nelle zone non ricoperte, un "pila". Nel caso specifico lo zinco più elettronegativo del ferro (che ha maggior potenziale di dissoluzione) sarà l'elettrodo sacrificale rispetto al ferro.

Contrariamente invece, se i due metalli fossero ferro e rame, e le condizioni ambientali fossero le stesse con le stesse condizioni di copertura, avendo il ferro un maggior potenziale di dissoluzione, l'elettrodo sacrificale sarebbe il ferro e quindi si manifesterebbe una dissoluzione del ferro piuttosto violenta (corrosione).

In tutti i casi però, che interessano i rivestimenti galvanici, sia decorativi che di protezione ha fondamentale importanza la qualità del deposito, che dovrebbe essere di spessore sufficiente e compattezza tale, da garantire l'assenza di pori che notoriamente favoriscono

---

la penetrazione delle sostanze corrosive nel deposito, fino ad arrivare al metallo base e formare così una **pila di corrosione**.



Tutto questo spiega e stata anche il concetto che un oggetto ramato protegge di più dalla corrosione verso il ferro, di un oggetto zincato o nichelato alla pari.

In pratica però può succedere che l'oggetto di ferro, ramato e poi lucidato meccanicamente subisca una levigatura superficiale, una quasi spalmatura del rama che ha come effetto una stuccatura dei pori. Quindi in questo caso mancherebbe la penetrazione dell'elettrolita (atmosfera corrosiva e terzo elemento indispensabile per formare la pila di corrosione) e perciò in tal caso la corrosione sarebbe minima o nulla.

Nell'industria galvanica si insiste molto nel raccomandare di usare metalli base privi di porosità, soffiature, occlusioni, e contemporaneamente di usare tutti i mezzi tecnici a disposizione, per evitare che l'elettrolita di rivestimento, sia privo di materiale inerte in sospensione che potrebbe causare ruvidità e porosità al deposito, fino a vanificare anche l'applicazione di spessori consistenti..

Non sempre però è possibile reperire sul mercato materiali base ottimi, e per contro non sempre si riesce a controllare che la filtrazione sia sufficiente ad eliminare nell'elettrolita le sostanze in sospensione, oppure che le operazioni preliminari (sgrassature, decapaggi, lavaggi) siano abbastanza efficaci ad impedire che sostanze estranee, come residui di paste di pulitura, terre di fonderia ecc., possano non essere eliminate completamente dai pezzi da trattare e quindi rilasciate poi durante il tempo relativamente lungo di deposizione. Prendono quindi sempre più piede trattamenti di rifinitura successivi al trattamento galvanico vero e proprio; come ad esempio trattamenti di conversione cromica, sigillature, verniciature ecc.

Ma questi argomenti saranno trattati più avanti in appositi capitoli.

---

- **ELETTROLISI**

E' il processo che avviene quando una tensione continua, applicata a due elettrodi immersi in una soluzione conduttrice, fa passare una corrente continua di intensità pari a quella determinata dal rapporto tra il valore della tensione applicata e quello della resistenza totale.

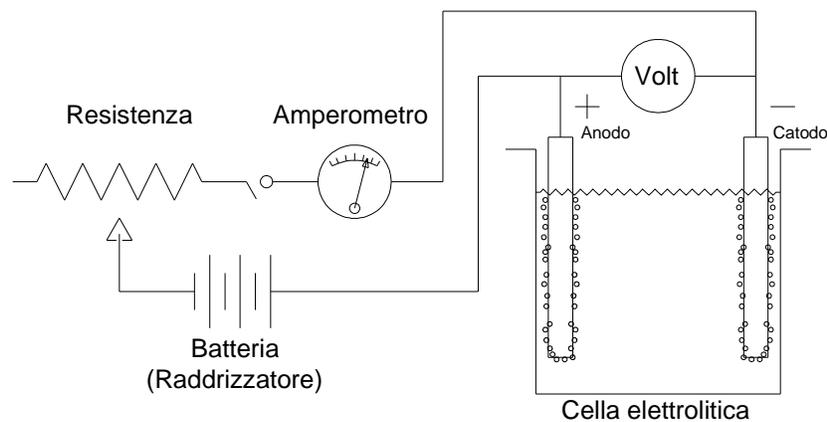
Questa corrente fa migrare verso il polo negativo (catodo) gli ioni positivi e verso il polo positivo (anodo) gli ioni negativi.

Quando gli ioni positivi arrivano al catodo, acquistano l'elettrone mancante e si riconducono ad atomi, cioè materia.

Nel caso gli ioni fossero stati di zinco, rame oppure nichel, si trasformeranno rispettivamente in zinco metallo, rame metallo, nichel metallo.

All'anodo le reazioni non sono sempre semplici: in alcuni casi in presenza di anodi solubili i cationi possono solubilizzare l'anodo con formazione del rispettivo sale, in altri casi possono dare reazioni complesse.

Al catodo oltre la neutralizzazione dello ione principale ci sarà sempre sviluppo di idrogeno e così all'anodo sempre sviluppo di ossigeno.



Lo schema rappresenta un circuito tipo di un apparato per elettrolisi

La fonte di energia può essere fornita da una batteria, da una dinamo oppure da un raddrizzatore di corrente

---

- **VELOCITA' DEGLI IONI**

E' molto bassa.

Per esempio, lo ione rame compie un percorso di 1,7 cm per ogni Volt applicato con una distanza di 1 cm tra gli elettrodi.

Ciò spiega in parte la necessità della movimentazione del catolita ( liquido attorno al catodo) allo scopo di ricambiare quasi in tempo reale la soluzione impoverita dalla scarica del catione con della soluzione fresca onde ripristinare la concentrazione cationica ed evitare l'eccessivo sviluppo di idrogeno che che conseguirebbe.

Ciò in parte spiega anche il fatto che soluzioni molto movimentate ,offrono la possibilità di lavorare con densità di corrente più elevate di quelle meno movimentate ed ottenere dei tempi di immersione minori per lo stesso spessore (o peso ) del metallo depositato

Per esempio bagni di nichel che con movimentazione meccanica, tra gli 1,8 e i 3 metri al minuto,lavorano di norma con densità di corrente compresa tra 4 e 5 amp./dmq, con bagni ad aria insufflata con 15 metri cubi di aria per ogni Mq. di superficie di bagno,possono lavorare senza inconvenienti da 8 a 11 Amp/dmq.

Ad esempio, nel caso di una ossidazione anodica solforica con soluzione agitata ad aria (6 mc/mq) non si lavora oltre 1,5 Amp/dmq, mentre con la stessa soluzione per ossidazione di bandella di alluminio o filo che avanza in forte controcorrente con il flusso della soluzione, si può arrivare fino a 15 amp/dmq..

- **QUANTITA' DI METALLO ELETTRODEPOSITATO**

La quantità di metallo che si separa durante l'elettrolisi e legata alle leggi di **Faraday** che sono:

- 1) In un elettrolita la massa della sostanza che si separa o si trasforma agli elettrodi durante la elettrolisi , è proporzionale alla intensità della corrente che passa e alla durata del processo
- 2) Se per diverse celle contenenti elettroliti diversi si fa passare la stessa quantità di corrente, agli elettrodi la quantità in peso dei vari ioni che si scaricano sono proporzionali ai rispettivi equivalenti chimici in modo che in tutte le celle viene posto in libertà un equal numero di valenze.

Queste leggi introducono il concetto di **Equivalento elettrochimico**,che in sostanza

---

Corrisponde ai grammi di metallo depositato da 1 Amp./ora.

In pratica tuttavia occorre tenere presente che le leggi di Faraday parlano di massa di sostanza, e ben si sa ,che al catodo,si scarica oltre che lo ione del metallo in soluzione, anche una certa quantità di idrogeno, che in situazioni anomale può essere predominante, per cui in pratica si preferisce assumere gli equivalenti elettrochimici pratici che sono determinati sperimentalmente.

Il rapporto tra Equivalenti elettrochimici pratici e teorici si definisce come **rendimento del processo.**

Riportiamo di seguito alcuni esempi relativi a quattro metalli tra i più usati in galvanica

- **Ni**

- Equivalente teorico del Ni = 1,095 g/Ah
- Equivalente pratico del Ni = 1,04 g/Ah                      rendimento  $\mu=0,95$

- **Cr**

- Equivalente teorico per Cr = 0,323
- Equivalente pratico per Cr = 0,032                      rendimento  $\mu \cong 0,10$

- **Cu**

- Equivalente teorico per Cu = 1,186 x bagni acidi
- Equivalente pratico per bagni acidi 1,186                      rendimento  $\mu = 1$
- Equivalente teorico per bagni alcalini 2,372
- Equivalente pratico per bagni alcalini 1,780                      rendimento  $\mu = 0,75$

- **Zn**

- Equivalente teorico x bagni acidi 1,21
- Equivalente pratico x bagni acidi 1,21                      rendimento  $\mu = 1$
- Equivalente teorico bagni CN 121,94                      rendimento  $\mu = 1$
- Equivalente pratico per bagni CN 0,75                      rendimento  $\mu = 0,70$

• TABELLA DEGLI EQUIVALENTI ELETTROCHIMICI

Elemento	Simbolo	Peso atomico (A)	Peso specifico (d)	Valenza (z)	Bagno galvanico	Equivalente elettrochimico in g/Ah		Rendimento di corrente ( $\eta$ ) riferito al bagno
						teorico (Eq)	pratico (eq)	
Antimonio	Sb	121,75	6,7	5	Bagno di solfoantimoniato . . . . .	0,909		
				3		1,514		
Argento ..	Ag	107,87	10,5	1	Tutti i bagni di argento . . . . .	4,025	3,99	0,99
Arsenico .	As	74,92	5,7	5	Bagni di arsenico comuni . . . . .	0,932	0,84	0,90
				3		1,993		
Cadmio ..	Cd	112,40	8,6	2	Bagni acidi e al cianuro . . . . .	2,097	2,00	0,95
Cobalto...	Co	58,933	8,5	2	Bagni di cobalto . . . . .	1,100	0,99	0,90
Cromo....	Cr	51,996	6,5	6	Bagni acidi di cromo . . . . .	0,323	0,032	~0,10
				3	(Soluzione di sale cromico) . . . . .	0,647		~0,10
Ferro ....	Fe	55,84	7,8	3		0,694		
				2	Bagno di acciaiatura . . . . .	1,042	0,7-1,0	0,70-0,98
Idrogeno .	H	1,0079		1		0,03762		
Nichel ...	Ni	58,71	8,8	2	Bagni di nichel . . . . .	1,095	1,04	0,95
Oro .....	Au	196,96	19,5	3	Bagni al ferrocianuro . . . . .	2,452	2,20	0,90
				1	Bagni al cianuro . . . . .	7,357	4,75	0,65
Ossigeno .	O	16,00		2		0,2985		
Palladio ..	Pd	106,4	11,5	4	Bagno al cloruro di palladio ...	0,995		
				2	Bagno al cloruro di ammonio e Pd	1,990	0,766	0,38
Piombo...	Pb	207,19	11,34	2	Bagni di piombo . . . . .	3,865	3,865	1
				4		1,932		
Platino ..	Pt	195,09	21,4	4	Bagno al cloruro di platino ....	1,821	0,139	0,077
Rame ....	Cu	63,54	8,9	2	Bagni acidi . . . . .	1,186	1,186	1
				1	Bagni al cianuro . . . . .	2,372	1,780	0,75
Rodio ....	Rh	102,90	12,1	3	Bagno al cloruro di rodio ....	1,280	0,103	0,08
Stagno ...	Sn	118,69	7,3	4	Bagni di stagno alcalini . . . . .	1,107	0,95	0,85
				2	Bagni di stagno acidi . . . . .	2,214	2,00	0,90
Zinco ....	Zn	65,37	7,0	2	Bagni acidi . . . . .	1,2196	1,21	1
					Bagni al cianuro . . . . .	1,2196	0,75	0,70

---

- **POLARIZZAZIONE ELETTRICA**

Si definisce con questo nome ogni variazione che si ottiene sulla superficie degli elettrodi capace di provocare delle modifiche che possono avere influenza sulla resistenza elettrica dell'intero sistema, sommandosi alla resistenza ohmica vera e propria

Questa variazione può essere provocata ad esempio da una quantità di gas ( idrogeno od ossigeno accumulati sotto forma di minute goccioline sugli elettrodi, oppure da sostanze organiche aggiunte alle soluzioni per ottenere dei risultati specifici, o anche dalla decomposizione di queste sostanze dovuta al passaggio della corrente elettrica.

- **POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE**

Quando passa la corrente in una cella elettrolitica avente anodo e catodo della stessa natura.(Esempio i processi di nichelatura, Ramatura, Zincatura al cianuro e acida, etc) all'anodo si scioglie metallo che passa in soluzione e se la soluzione non è agitata rimane nelle vicinanze dell'anodo(anolita)

Similmente,ma in maniera inversa al catodo (catolita) nelle stesse condizioni si ha un impoverimento della concentrazione in metallo.

Questa inomogeneità della soluzione determina una polarizzazione di concentrazione che fa sì che sia necessaria una tensione più alta per scaricare il metallo al catodo.

La tensione di polarizzazione diminuisce fortemente quando la soluzione è agitata.

---

- **TENSIONE DI DECOMPOSIZIONE**

E' quella necessaria per vincere la tensione di polarizzazione, e per far iniziare la migrazione degli ioni verso il catodo, al di sotto della quale si ha solo lo sviluppo di Idrogeno (azione riducente verso la superficie catodica).

Questa particolarità è sfruttata ampiamente nei bagni di Nichel Wood e nel processo per attivare le superfici, applicando per un certo tempo una tensione inferiore a quella di decomposizione in modo che si sviluppi H<sub>2</sub>, attivi la superficie catodica e permetta in un tempo immediatamente successivo e senza che ci sia contatto con ossigeno, atmosferico o nascente, che potrebbe provocare una ossidazione o passivazione del catodo.

A titolo informativo riportiamo le tensioni di decomposizione di alcune sostanze che interessano l'operatore galvanico.

Cd SO<sub>4</sub> = 2,03 Volt

Cu SO<sub>4</sub> = 1,49 Volt

Ni SO<sub>4</sub> = 2,09 Volt

Zn SO<sub>4</sub> = 2,35 Volt

CrO<sub>3</sub>= 2,7-3 Volt (a seconda dei catalizzatori usati)

Nelle soluzioni standard rispettive, in condizioni normali, la deposizione di metallo ha inizio quando si raggiunge questa tensione.

---

## PARTE SECONDA

# APPUNTI DI GALVANOTECNICA

In questa seconda parte saranno descritte alcune tecniche e norme che il tecnico galvanico incontra giornalmente nell'espletamento del proprio lavoro.

Anche in questo caso non pretende di essere una trattazione dottrinale, ma un aiuto a capire e possibilmente risolvere alcuni problemi che quotidianamente si incontrano.

Prima di tutto cominciamo a conoscere quali sono le possibilità di ottenere un deposito galvanico su un metallo base, direttamente o per passaggi successivi.

La tabella che segue è un primo aiuto concreto.

# POSSIBILITA' DI ELETTRODEPOSIZIONE

DEPOSITI GALVANICI															
METALLO DA RIVESTIRE(1)	PIOMBO	CROMIO	ORO (2)	CADMIO ACIDO	CADMIO ALCA-LINO	RAME OTTONE TOMBACCO BRONZO	RAME DA BAGNO ACIDO	NICHEL SOLFAM-MATO	NICHEL CHIMICO	NICHEL ELETTRO-LIFICO	ARGENTO	ZINCO ALCA-LINO SENZA CN	ZINCO ALCALINO CON CN	ZINCO ACIDO	STAGNO
FERRO E ACCIAIO (questo non in lega con cromo e nickel)	dir.	dir.	Ot o Ni	—	—	dir.	dir.	Dir.	dir.	dir.	pre-Ag o Ni	dir.	dir.	dir.	dir.
CADMIO	dir.	dir. S <sub>h</sub> Ni per dec.	—	dir.	dir.	dir.	S <sub>h</sub> Cu-cy Ot-cy Ni W	Dir.	Dir.	dir.	S <sub>h</sub> Cu-cy Ni W	—	—	—	dir.
RAME E SUE LEGHE (ottone, tombacco, bronzo)	dir.	dir. per dec. S <sub>h</sub> Ni	dir. S <sub>h</sub> pre-Oro	—	—	dir.	dir.	Dir.	Dir.	dir.	pre-Ag a scalf.	dir.	dir.	dir.	dir.
NICHEL	S <sub>h</sub> Cu-cy Ot-cy	dir.	Ni W	—	—	Ni W	Ni W	Ni W	Ni attiv. O Ni W	Ni W	Ni W o attiv. pre-Ag	—	—	—	—
ARGENTO	S <sub>h</sub> Cu-cy	Ni W	dir.	—	—	dir.	dir.	Ni W	Ni W	Ni W	dir.	—	—	—	—
PIOMBO E SUE LEGHE	dir.	S <sub>h</sub> Cu-cy Ni W	S <sub>h</sub> Cu-cy Ni W	dir.	dir.	dir.	dir.	Ni W	Ni W	Ni W	dir.	—	—	—	dir.
ZINCO	S <sub>h</sub> Cu-cy	—	Cu-cy	—	dir.	dir.	Cu-cy	Cu-cy	Cu-cy	Cu-cy	Cu-cy	dir.	dir.	dir.	dir.
STAGNO	S <sub>h</sub> Cu-cy	—	Cu-cy	—	dir.	dir.	dir.	Cu-cy	Cu-cy	Cu-cy	Cu-cy	dir.	dir.	dir.	dir.

Note: (1) Può essere massiccio oppure proveniente da elettrodeposizione  
 (2) La elettrodeposizione di oro su oro avviene direttamente

LEGENDA:

cy – deposito da un bagno al cianuro  
 S<sub>h</sub> – strato intermedio necessario  
 dir. – deposizione diretta sul metallo base senza difficoltà

Cu – rame  
 Ni W – nichel Wood

Ni – nichel  
 Ni W – nichel Wood

---

## **NASCITA DI UN DEPOSITO GALVANICO**

Sulla superficie catodica si formano dei germi che poi si tramutano in cristalli.

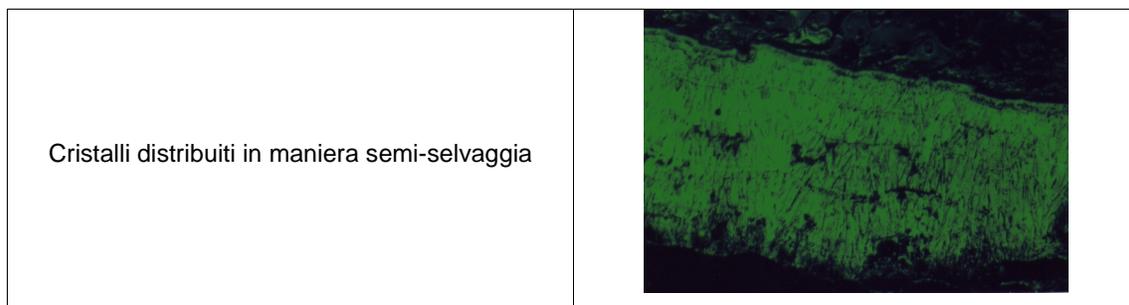
Il primo fenomeno è chiamato germinazione ed è particolarmente importante nei depositi electroless (senza ausilio di corrente esterna).

Il secondo è chiamato cristallizzazione da non confondere con il fenomeno che avviene quando per riscaldamento o per raffreddamento da una soluzione (spesso satura) si separano i cristalli del sale.

In questo caso si tratta di germi e successivamente di cristalli.

I cristalli possono essere di varia natura e disporsi successivamente in:

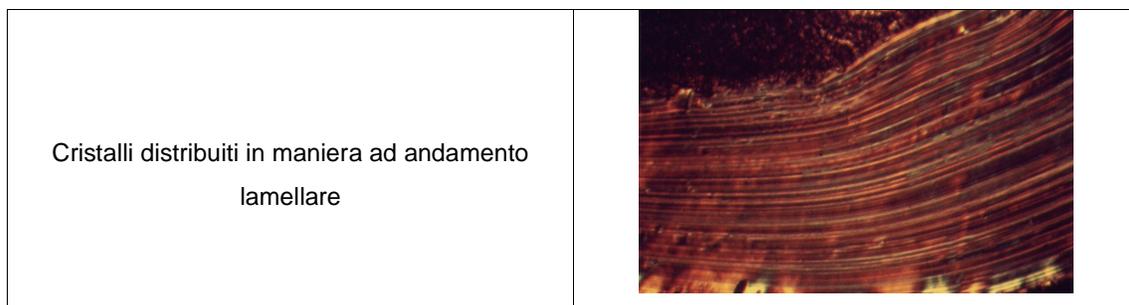
### **maniera Amorfa**



### **maniera Colonnare**



### **maniera Lamellare**



---

Vediamo quali caratteristiche conferiscono agli elettrodepositi i diversi tipi di orientamento dei cristalli.

**Durezza** è la caratteristica insita nella parola e cioè la tendenza a non lasciarsi scalfire.

La durezza aumenta con:

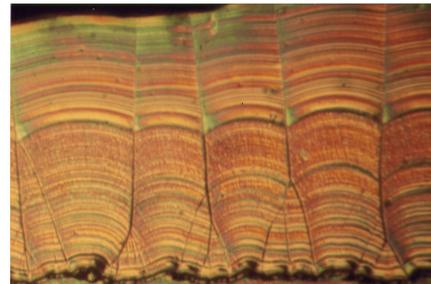
- a) densità di corrente alta;
- b) uso di particolari sali negli elettroliti (nel nichel il Cloruro);
- c) assorbimento di idrogeno, per temperature troppo basse, o concentrazioni inadeguate di additivi, PH troppo bassi, densità di corrente troppo elevate

**Fragilità** è la caratteristica negativa di un deposito duro.

Ma non è sempre così. Possono esistere dei depositi duri ma relativamente fragili.

Può essere causata da:

- a) Bagni inquinati da sostanze organiche che vengono assorbite con il metallo
- b) Uso di elettroliti con grosse quantità di Cl e F e CH<sub>3</sub> COOH (acetico)
- c) Agitazione della soluzione inadeguata alla d.d.c. usata
- d) Additivi splendogeni particolarmente efficaci in brillantezza e livellamento del deposito, ma deleteri per la fragilità
- e) Tensioni interne del deposito (Skenderoff)



Può essere diminuita in certi casi con l'aggiunta ai bagni di sali di magnesio, o saccarina, o depurando il bagno delle sostanze inquinanti con carbone attivo KmnO<sub>4</sub> (Permanganato di Potassio) od ossidanti come H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (acqua ossigenata).

La fragilità tuttavia è sempre accompagnata da durezza elevate.

---

### **Potere brillantante**

E' la caratteristica per cui un oggetto percosso da un fascio luminoso riflette la luce con lo stesso angolo di incidenza in quantità diverse a seconda della natura del metallo e del suo stato superficiale.

Per una stessa superficie del metallo base i seguenti metalli riflettono percentualmente le quantità di luce seguenti:

- Argento	88%
- Alluminio	85 %
- Stagno	70 %
- Cromo	66 %
- Nickel	55 %
- Rame	62 %
- Oro	61 %
- Cadmio	52 %
- Zinco	50 %

Tutto ciò è influenzato naturalmente dalle trasformazioni atmosferiche od ambientali successive. Così ad esempio uno strato di Ag 88 % di stagno 70 % possono risultare meno riflettenti di una superficie di Cromo (66 %) qualora se non protetti dovessero ossidarsi causa avvenimenti ambientali.

### **Potere Livellante:**

E' la caratteristica che permette al deposito di livellare eventuali segni ed irregolarità della superficie del metallo base.

Questa caratteristica è molto sfruttata per le formulazioni di moderni additivi.

Qui infatti confluiscono oltre al livellamento una diminuzione della grandezza dei cristalli del metallo elettrodeposto e quindi brillantezza.

Ci sono però degli effetti secondari negativi, come:

- a) Diminuzione della resistenza alla corrosione

---

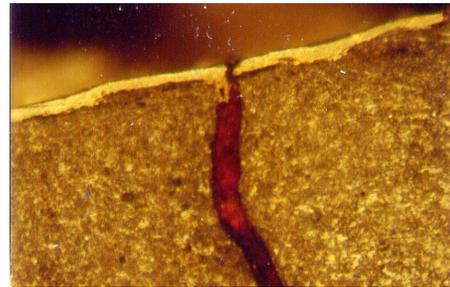
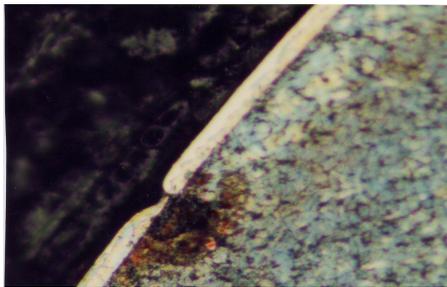
causa la elettrodeposizione di uno strato superficiale formato dal metallo e da quantità sempre più crescenti in percentuale di sostanze organiche attive e decomposte nella struttura stessa del metallo.

b) Diminuzione del potere penetrante

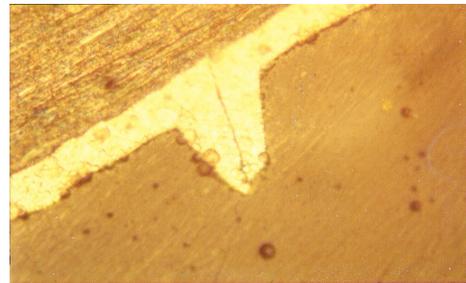
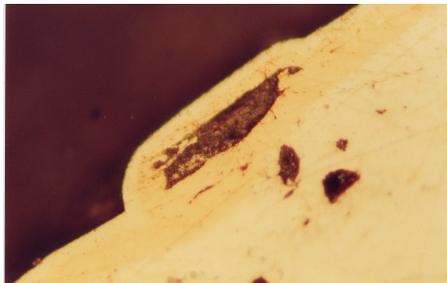
e cioè della caratteristica del deposito di depositarsi in maniera più ripartita sia nella zona ad alta d.d.c. che nella zolla a bassa d.d.c.

**Porosità:**

Ogni deposito risulta più o meno poroso. Attraverso i pori, gli agenti atmosferici o sostanze corrosive possono penetrare ad aggredire il metallo base.



Corrosione da porosità Ni su Fe



Occlusione idrato di ferro su deposito di Ni

La porosità diminuisce con:

- a) Filtrazione efficiente e fine della soluzione di trattamento, onde evitare la codeposizione di metallo od impurità (che successivamente possono attaccarsi lasciando un foro, cioè il poro).

---

b) L'utilizzo di particolari additivi chiamati ANTIPITTING O TENSIOATTIVI, atti a ridurre la tensione superficiale e quindi a favorire il distacco delle bollicine di idrogeno (che sempre si sviluppa nel processo) dal pezzo (catodo).

Il mancato distacco durante l'elettrolisi avverrebbe successivamente, all'atto dell'uscita del pezzo dal bagno lasciato come ovvio un cratere più o meno profondo e quindi favorire la corrosione.

La porosità da idrogeno si riconosce perché è più forte nelle parti degli oggetti rivolte verso il fondo della vasca, e viste con una lente di ingrandimento hanno la forma di una pallina con un piccolo baffo.

### **Malleabilità:**

Come accennato prima ogni deposito accumula delle tensioni interne che provocano spesso fragilità e non di rado il distacco del deposito.

Esistono particolari prodotti chimici che favoriscono od eliminano in gran parte queste disfunzioni e quindi concorrono a fornire un deposito malleabile e detensionato.

Altre volte le tensioni sono dovute ad assorbimento di Idrogeno, che in taluni casi, ad esempio nella zincatura e nichelatura, viene scacciato mediante un processo successivo al trattamento chiamato deidrogenazione e che consiste nel riscaldare il materiale a una temperatura prestabilita, per un tempo preventivamente fissato.

### **Spessore del deposito:**

E' uno degli elementi fondamentali del processo di elettrodeposizione. Si è visto che aumentando lo spessore, si diminuisce la porosità e quindi anche la resistenza alla corrosione.

Spesso gli spessori vengono indicati come:

- **Spessore medio**            quello che considera la media degli spessori misurati in punti diversi dell'oggetto
- **Spessore minimo**        quello misurabile nei punti a più bassa d.d.c.

---

### Determinazione dello spessore di un deposito:

Si può determinare con i seguenti metodi:

#### **- MISURA DEL PESO DEL DEPOSITO** (poco usato perché laborioso):

Generalmente la deposizione si esegue su una matrice, sulla quale il deposito si può staccare e quindi pesare, oppure per differenza di peso tra matrice prima e dopo il deposito.

Nel caso di misura del nichel la matrice può essere **AISI** o **Nichel Passivato con Cromo**.

Si procede nel modo seguente: si passiva la matrice di acciaio inox o di ferro nichelato. Quindi si nichela. Dopo il trattamento si rompe il deposito, si strappa (si pela) e quindi si pesa.

E' un metodo che non si usa quasi mai.

Un metodo di determinazione dello spessore medio di un deposito elettrolitico consiste nella misura indiretta attraverso l'aumento di peso del pezzo dopo il trattamento galvanico. Noto il peso del deposito, calcolato dalla differenza di peso fra l'oggetto rivestito e l'oggetto prima dell'elettrodeposizione, il calcolo dello spessore è semplicissimo.

E' sufficiente conoscere la superficie dell'oggetto e il peso specifico del metallo rivestente; si applica, quindi, la formula:  **$S=G/a.d$** . dove **G** è il peso in grammi del deposito, **a** l'area esatta in  $cm^2$  del pezzo da rivestire e **d** il peso specifico del deposito; **S** risulta lo spessore medio in cm. Se si desidera esprimere lo spessore in  $\mu$  (=micron=millesimi di millimetro) si applica la formula:  **$S=(G/a.d).10000$** , oppure la seguente:  **$S=(G/a).K$** , dove **K** rappresenta il rapporto  **$10000/d$** .

Facciamo un esempio:

un pezzo prima di una argentatura abbia il peso di g.5,5 e, argentato, g.6; l'argento deposto risulta perciò:  $6 - 5,5 = 0,5 / (20 \cdot 10,5) = 0,00238$  cm. Ovvero lo spessore medio di argento sulla superficie, se vogliamo espresso in micron (millesimi di mm), è di:

$$(0,5/20 \cdot 10,5) \cdot 10000 = 23,8\mu.$$

---

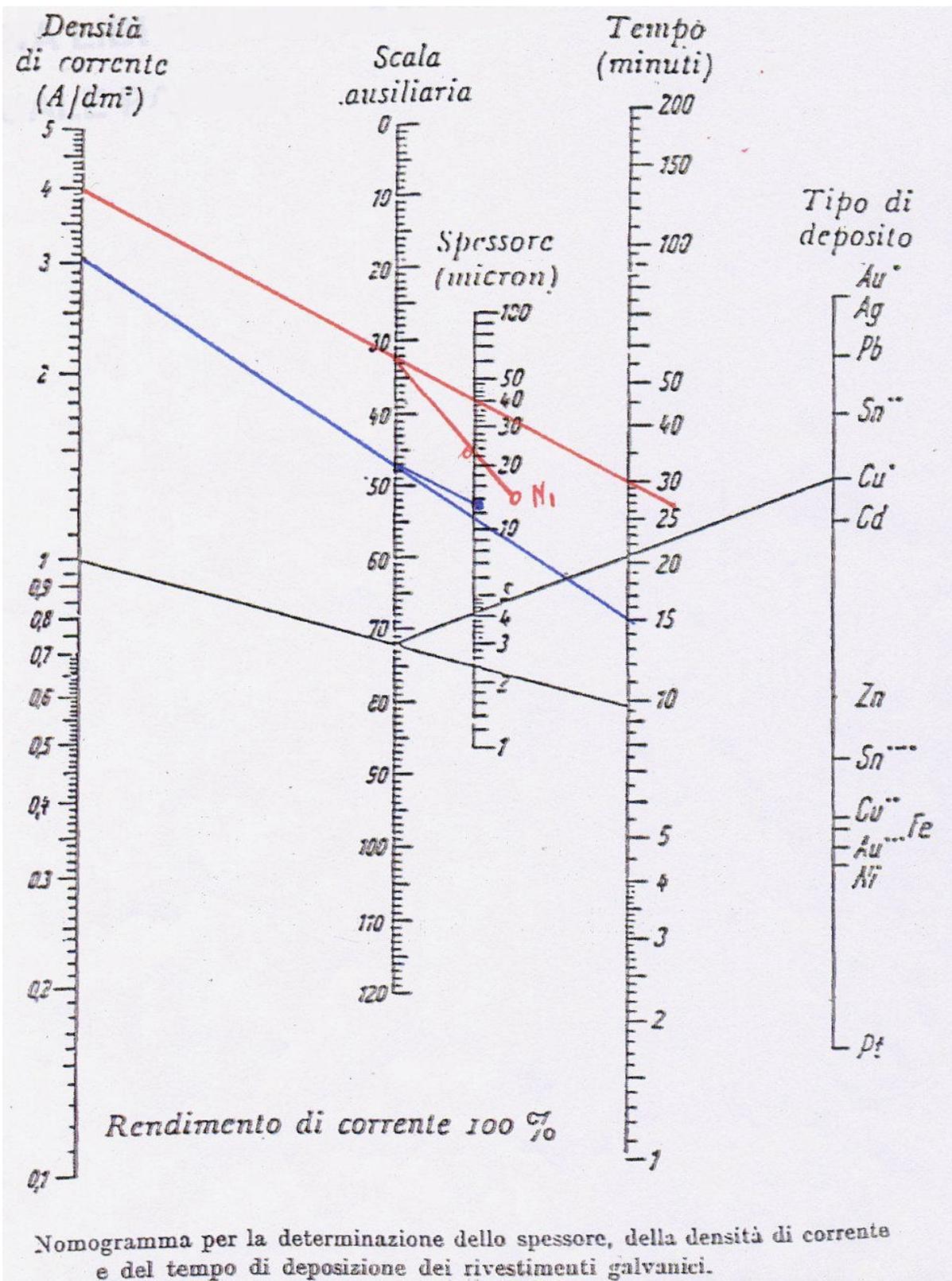
## **METODO DELL'ABACO**

Si tratta di un metodo grafico, utile solo a scopo di indagine preventiva, per conoscere tempo di trattamento o densità di corrente o spessore ottenibile, essendo noti due dei tre fattori.

Si può utilizzare il grafico (nomogramma) di pagina seguente, valido per bagni con rendimento 100 % o assai vicino a tale valore (sono esclusi i bagni di cromatura perché hanno un rendimento del 15-25 %). Esempio: seguiamo il corso delle due linee oblique tracciate nella figura per determinare lo spessore del rame: da bagno alcalino (Cu) alla densità di corr.  $1A/dm^2$  per poco meno di 10 min. Si unisce con una retta il valore di  $1A/dm^2$  con il tempo di elettrolisi di circa 10 min.; l'obliqua intersecherà la linea della scala ausiliaria in un determinato punto (in questo caso 72). Ora si congiunge con una retta tale punto con quello che sulla quinta linea verticale corrisponde alla ramatura alcalina (Cu). Questa seconda obliqua intersecherà la linea dello spessore al valore di 4 u (spessore del rame).

**Nel secondo caso (linea rossa)** per una nichelatura utilizzando  $4A/dm^2$  per un tempo di 30' si otterrà uno spessore di circa 24  $\mu$ .

**Nel terzo caso (linea blu)** per una zincatura con  $3A/dm^2$  per 15' si otterrà uno spessore di circa 12  $\mu$ .



---

# **MISURAZIONE DELLO SPESSORE**

Le moderne esigenze industriali esigono metodi ed apparecchi veloci e sufficientemente precisi.

Esistono due grandi classi di metodi per la misura degli spessori:

- Metodi non distruttivi
- Metodi distruttivi

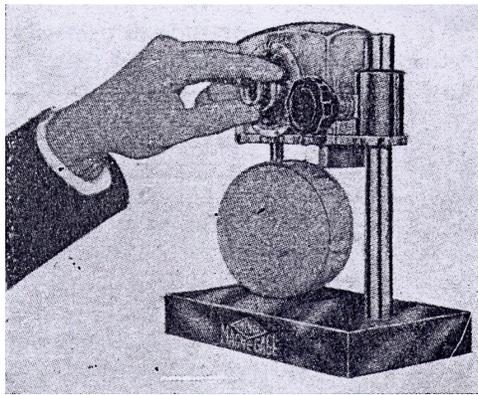
## **METODI NON DISTRUTTIVI:**

**MISURA MAGNETICA** - Fra i metodi fisici della determinazione dello spessore dei depositi galvanici, senza distruzione del provino, il metodo magnetico è quello che riscuote i maggiori favori.

Il più conosciuto fino ad una ventina di anni fa, era il *Magne-Gage*.

Ancora oggi è usato in taluni casi, ma è stato superato da sistemi moderni, molto precisi e non limitati a materiali di base ferrosi, o di nichel.

Sono stati costruiti, specie negli Stati Uniti ed in Inghilterra, vari apparecchi di misura, magnetici, per un gran numero di applicazioni. Fra questi vogliamo qui ricordare il più diffuso del genere: il *Magne-Gage*, costruito dalla "American Instrument Co., Silver Springs, Maryland (U.S.A.)". Tale misuratore si è dimostrato fra i migliori del genere ed è stato adottato anche in Italia (UNI 4195, maggio 1959) .



---

Si tratta di un apparecchio (vedi figura) il cui funzionamento è basato sull'attrazione magnetica di un piccolo magnete permanente sul materiale da misurare. Consiste in un'asta imperniata con il magnete fissato ad un estremo, fornito di una molla di torsione in berillio-rame. Il magnete viene appoggiato sul rivestimento e la molla di torsione viene controrotata finché il magnete si stacca dal campione. La lettura presa in un punto, riferita ad una opportuna curva di taratura, dà la misura esatta dello spessore in esame. Lo strumento viene fornito con un piedestallo che porta un dispositivo per spostare su e giù il magnete. Pezzi piccoli vengono posti sulla base e tenuti con la mano mentre si esegue la misura.

Per pezzi più grandi il Magne-Gage viene staccato e posto sul pezzo in esame. Per evitare correnti d'aria si usa una copertura in materia plastica. Vengono forniti vari magneti di forza diversa ed appropriati pesi per contro-bilanciare, usati per saggiare rivestimenti non magnetici, nichel su ferro o acciaio, e nichel su metalli-base non magnetici con spessori tra 2,5 micron e 250 micron.

Quattro diversi magneti e sette diverse curve di taratura sono usati per i vari materiali e i vari spessori. Le sette curve di taratura corrispondono alle lettere A, B, C, D, E, F, H e sono ricavate in base a campioni preparati dal "National Bureau of Standards".

La tabella allegata dà le relazioni fra tipo di taratura, magnete, metallo-base, rivestimento e spessore misurabile (in pollici).

Fra gli spessimetri basati sulla forza di attrazione di magneti permanenti il Magne-Gage è il più sensibile e preciso e può essere utilizzato non solo per misurare depositi non magnetici su acciaio, ma anche depositi di nichel (leggermente ferromagnetico) su acciaio o metalli non magnetici. In quest'ultimo caso la scala di misura è inversa di quella normale, perché tanto maggiore è lo spessore di nichel, tanto maggiore è la forza di attrazione.

Il Magne-Gage permette di determinare spessori di depositi di rivestimenti non magnetici su acciaio fino a circa 600  $\mu\text{m}$  (2 mm su ferro dolce), di nichel su acciaio fino a 50  $\mu\text{m}$  e di nichel su materiali non magnetici fino a 25  $\mu\text{m}$ .

---

### **Metodo magnetico portatile (MICROTEST):**

E' una variante del Magne-Gage ma assai meno affidabile.

In pratica si è visto che dà dei risultati credibili solo su rivestimenti di Zinco su Ferro dello spessore non superiore ai 10  $\mu$ .

### **Metodo delle correnti indotte:**

Sono strumenti che hanno segnato una evoluzione sui metodi magnetici, senza tuttavia raggiungere la perfezione (PERMASCOPE FISCHER).

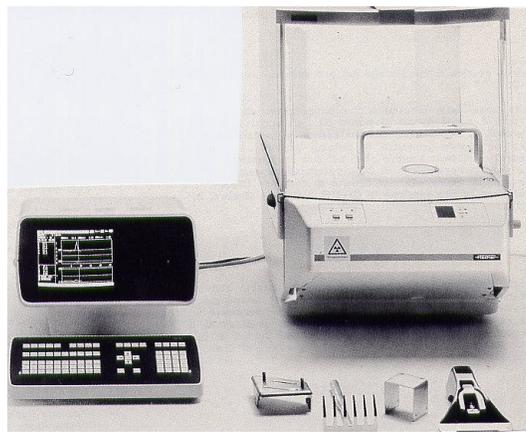
La misura viene fatta da una sonda adatta, per ogni tipo di rivestimento, anche non magnetico.

La sonda, che in pratica è un tastatore con due sferette metalliche sistemate sulla base della sonda a distanza fissa tra loro, induce nel metallo base, attraverso il deposito, delle correnti che vengono misurate dallo strumento ed elaborate secondo dati di paragone noti solo al costruttore. Sono misurabili anche strati isolanti come lo strato dell'ossido anodico dell'alluminio anodizzato, e perfino il grado di fissaggio (sealing - chiusura dei pori) dello strato stesso.

### **Metodo a raggi x (FISHER O ALTRI):**

Sono i più moderni, precisi e rapidi, ma hanno l'inconveniente di non poter dare misure giuste sopra ed attorno ai 25  $\mu$ .

Sono adatti per ogni tipo di metallo base e rivestimento e per ognuno di questi è disponibile il SW di misura.



---

## **METODI DISTRUTTIVI**

### **Metodo coulroscope o coulombometro**

Si tratta di un metodo che erode l'elettrodeposito dalla superficie di base attraverso una piccola cella che utilizza una soluzione tarata per ogni tipo di deposito materiale.

L'oggetto da misurare viene collegato all'anodo attraverso una pinzetta.

Il catodo (speciale) viene immerso nella cella (ad una distanza fissa) e collegato al negativo.

La corrente continua viene fornita dallo stesso strumento e passa attraverso un foro calibrato della cella.

In questa maniera quando si fa passare la corrente si ha uno strippaggio del deposito dal materiale base.

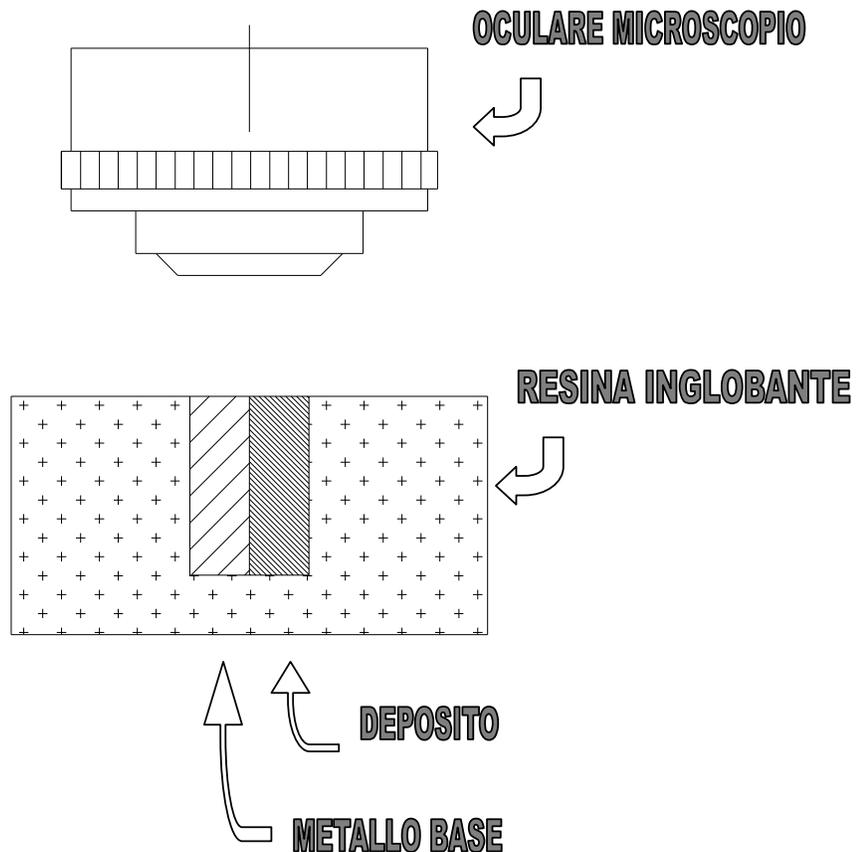
La misura dello spessore è calcolata dal tempo che il deposito richiede per essere strippato. Quando è strippato completamente, l'apparecchio si arresta, e su un apposito display appare il valore in  $\mu$  del deposito.

E' abbastanza sicuro e quando si incontrano i valori di spessore sopra i  $25\mu$ , è preferibile ai raggi x.

---

**Metodo metallografico:**

E' sicuramente il più esatto, ma richiede accuratezza di esecuzione e tempo per farlo. Una porzione molto piccola dell'oggetto da misurare è inglobata in una resina a due componenti e poi lappata alla perfezione in maniera che il deposito risulti visibile assieme al metallo base, secondo un taglio verticale del pezzo.



Lo spessore viene rilevato per via ottica , e fotografato quando lo si desidera. Per distinguere eventuali differenze di cristallizzazione, si attacca il provino con alcune gocce di particolari reagenti (di solito Ny tal).

---

## **ALCUNI CENNI SUI LAVAGGI IN LINEA**

Le leggi vigenti forniscono delle tabelle con i limiti di inquinamento di gran parte di sostanze ed elementi normalmente utilizzati nell'industria.

La **Tabella 1 "Valori limiti di emissione in acque superficiali e in fognatura"** indica alla data odierna, la massima concentrazione in ppm/l delle sostanze o elementi descritti. Ciò vuol dire ad esempio che un'acqua allo scarico non deve contenere più di 0,2mg/l di Cr<sup>+6</sup>, di 2mg/l di Ni, di 0,5mg/l di CN, di 1200mg/l di Cloruri.

Un'altra tabella è scaturita dall'esame sperimentale dei reflui e dal calcolo degli inquinanti; fornisce una indicazione della quantità del drag-out (trascinamento) di superfici metalliche prive di forma tali da provocare scodellamenti (cioè solo la superficie bagnata), misurata in cc. (centimetri cubi) per ogni metro quadrato di superficie dei pezzi appesi sui telai.

La superficie del telaio, di solito, non si considera, visto che è rivestito in PVC e i liquidi non sono aderenti alle superfici.

**Tabella 1.**

### **VALORI LIMITI DI EMISSIONE IN ACQUE SUPERFICIALI E IN FOGNATURA**

<b>Numero parametro</b>	<b>SOSTANZE</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Scarico in acque superficiali</b>	<b>Scarico in pubblica fognatura (*)</b>
1	pH		5,5-9,5	5,5-9,5
2	Temperatura	°C	(1)	(1)
3	colore		non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
4	odore		non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
5	materiali grossolani		assenti	assenti
6	Solidi sospesi totali (2)	mg/L	£ 80	£ 200
7	BOD5 (come O2) (2)	mg/L	£ 40	£ 250
8	COD (come O2) (2)	mg/L	£ 160	£ 500
9	Alluminio	mg/L	£ 1	£ 2,0
10	Arsenico	mg/L	£ 0,5	£ 0,5
11	Bario	mg/L	£ 20	-
12	Boro	mg/L	£ 2	£ 4
13	Cadmio	mg/L	£ 0,02	£ 0,02
14	Cromo totale	mg/L	£ 2	£ 4
15	Cromo VI	mg/L	£ 0,2	£ 0,20
16	Ferro	mg/L	£ 2	£ 4

17	Manganese	mg/L	£ 2	£ 4
18	Mercurio	mg/L	£ 0,005	£ 0,005
19	Nichel	mg/L	£ 2	£ 4
20	Piombo	mg/L	£ 0,2	£ 0,3
21	Rame	mg/L	£ 0,1	£ 0,4
22	Selenio	mg/L	£ 0,03	£ 0,03
23	Stagno	mg/L	£ 10	
24	Zinco	mg/L	£ 0,5	£ 1,0
25	Cianuri totali (come CN)	mg/L	£ 0,5	£ 1,0
26	Cloro attivo libero	mg/L	£ 0,2	£ 0,3
27	Solfuri (come S)	mg/L	£ 1	£ 2
28	Solfiti (come SO <sub>2</sub> )	mg/L	£ 1	£ 2
29	Solfati (come SO <sub>3</sub> ) (3)	mg/L	£ 1000	£ 1000
30	Cloruri (3)	mg/L	£ 1200	£ 1200
31	Fluoruri	mg/L	£ 6	£ 12
32	Fosforo totale (come P) (2)	mg/L	£ 10	£ 10
33	Azoto ammoniacale (come NH <sub>4</sub> ) (2)	mg /L	£ 15	£ 30
34	Azoto nitroso (come N) (2)	mg/L	£ 0,6	£ 0,6
35	Azoto nitrico (come N) (2)	mg /L	£ 20	£ 30
36	Grassi e olii animali/vegetali	mg/L	£ 20	£ 40
37	Idrocarburi totali	mg/L	£ 5	£ 10
38	Fenoli	mg/L	£ 0,5	£ 1
39	Aldeidi	mg/L	£ 1	£ 2
40	Solventi organici aromatici	mg/L	£ 0,2	£ 0,4
41	Solventi organici azotati (4)	mg/L	£ 0,1	£ 0,2
42	Tensioattivi totali	mg/L	£ 2	£ 4
43	Pesticidi fosforati	mg/L	£ 0,10	£ 0,10
44	Pesticidi totali (esclusi i fosforati) (5)	mg/L	£ 0,05	£ 0,05
	tra cui:			
45	- aldrin	mg/L	£ 0,01	£ 0,01
46	- dieldrin	mg/L	£ 0,01	£ 0,01
47	- endrin	mg/L	£ 0,002	£ 0,002
48	- isodrin	mg/L	£ 0,002	£ 0,002
49	Solventi clorurati (5)	mg/L	£ 1	£ 2
50	<i>Escherichia coli</i> (6)	UFC/100mL	Nota	
51	Saggio di tossicità acuta (7)		Il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 50% del totale	il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 80% del totale

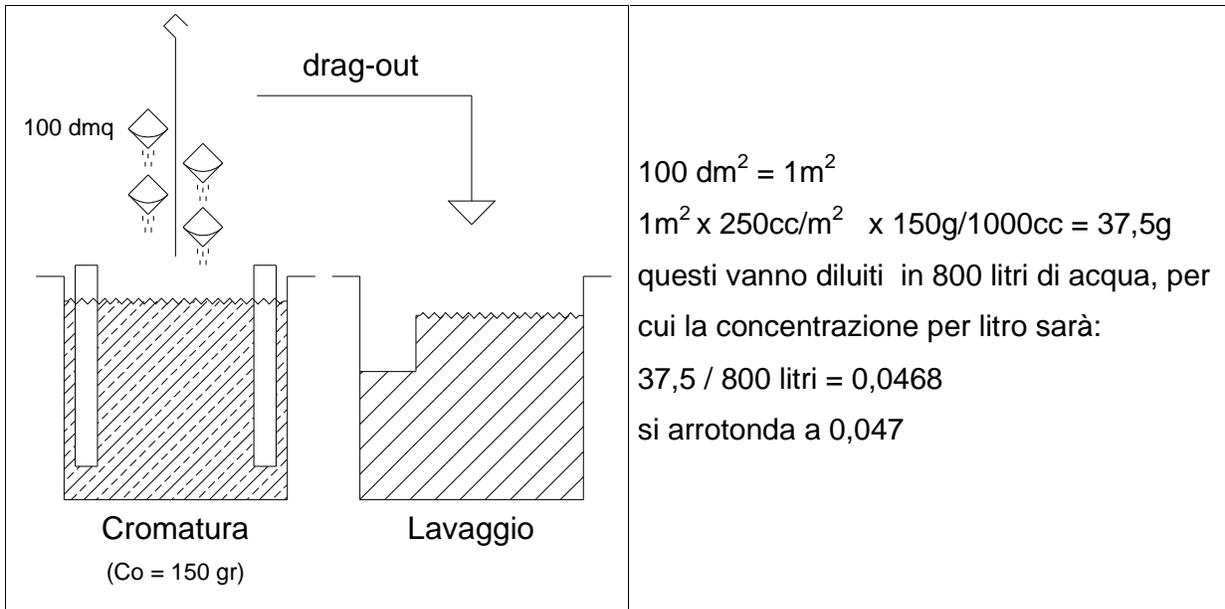
(\*) I limiti per lo scarico in pubblica fognatura indicati in tabella 3 sono obbligatori in assenza di limiti stabiliti dall'autorità d'ambito o in mancanza di un impianto finale di trattamento in grado di rispettare i limiti di emissione dello scarico finale. Limiti diversi stabiliti dall'ente gestore devono essere resi conformi a quanto indicato alla nota della tabella relativa a sostanze pericolose.

---

**Tabella 2.**

<b>SOSTANZA</b>	<b>DRAG-OUT cc/m<sup>2</sup> SOLUZIONE</b>	<b>g/l DI SOSTANZA</b>	<b>g/l DI METALLO %</b>
ACQUA	110	----	
PRE-SGRASSATURA	130	80	
SGRASSATURA ELETTROLITICA	150	120	
DECAPAGGIO HCl	150	20	
DECAPAGGIO SO <sub>4</sub>	200	250	
ZINCATURA	180	260	60
NICHELATURA	180	350	78
CROMATURA	250	300	150
ATTIVAZIONE ELETTROLITICA	150	100	
MORDENZATURA	350	900	
BRILLANTATURA ELETTROLITICA	350	1000	

Osservando la Tabella 2 e supponendo di avere una vasca di trattamento di cromatura (150 g/l di metallo) ad esempio in un impianto a transfer, con vasche di lavaggio da 800 litri e con un telaio saturato con 100dm<sup>2</sup> di superficie bagnata (da non confondere con quella elettrolitica) si ha:



Questo per un solo telaio.

Se invece passano 60 telai/h, nella vasca senza ricambio di acqua si avrà:

$$0,047\text{g/l} \times 60 = 2,82\text{g} \text{ pari a } 2820\text{ppm (milligrammi)}$$

che rispetto ai 0,2 ppm permessi sono moltiplicati per 14100 volte.

Quanto abbiamo scritto, col ragionamento ci porta a costruire la seguente formula generale:

$$Cf = \frac{Co \times S \times d \times N}{K} \text{ dove}$$

Cf = Concentrazione finale

Co = Concentrazione vasca trattamento

S = Superficie telaio in m<sup>2</sup> (bagnabile)

d = Drag-out quantità in litri del trasporto di un telaio

N = Numero di telai/h

K = Capacità della vasca in litri

Componendo la formula:

$$Cf = Co \times \frac{S \times d \times N}{K}$$

se all'espressione  $\frac{S \times d \times N}{K}$  si dà un valore fisso "Q", allora la formula si semplifica in: Cf =  $\frac{Co \times Q}{K}$

K

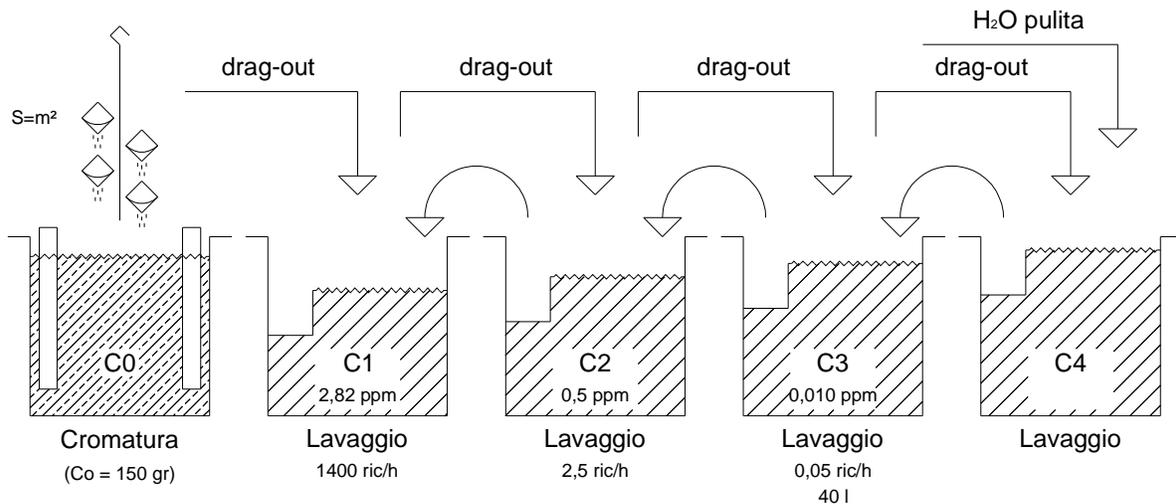
---

Dall'esempio precedente si otterrebbe, essendo  $Q=0,01875$

$$Cf = 150 \times \frac{(1 \times 0,250 \times 60)}{800} = 150(0,018) = 2,82g$$

---

## Lavaggi multipli in concentrazione (cascata)



Ricordando la formula primitiva

$C_f$  (in questo caso  $C_4$ )

$$C_f = \frac{C_o \times Q}{K}$$

K

Con lo stesso ragionamento per la vasca N.2 (per  $C_o$  si deve prendere il valore di  $C_1$ )

$$C_2 = C_1 \times Q = 2,82 \times 0,01875 = 53\text{ppm} = 0,053\text{g}$$

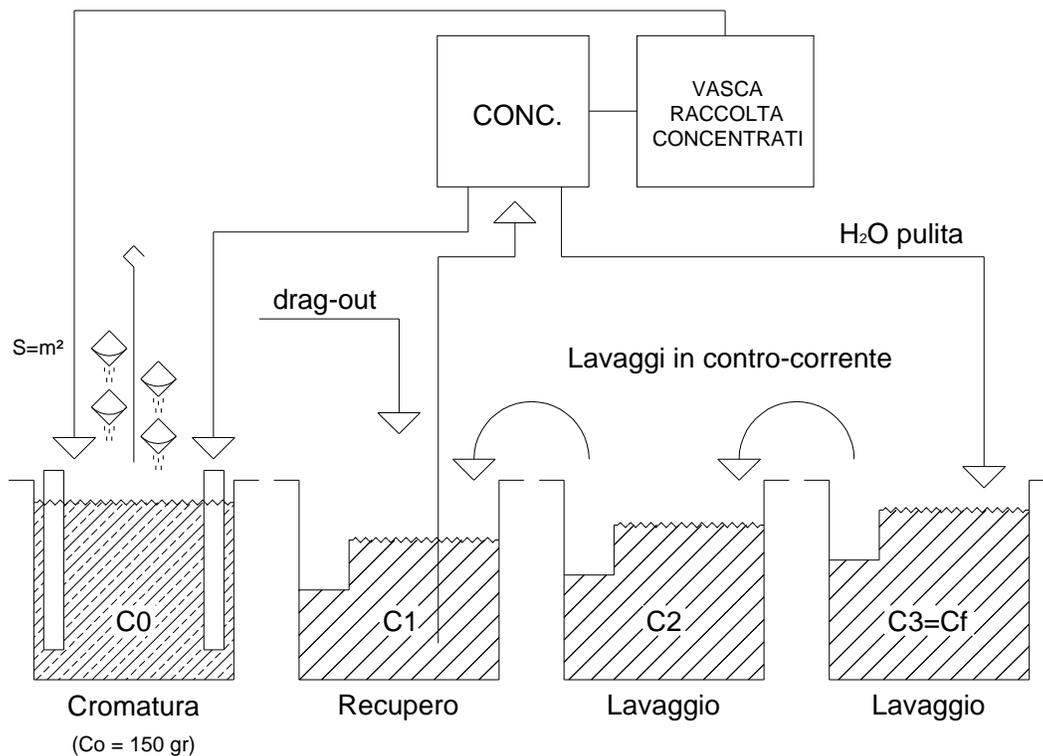
Analogamente si può procedere con **n** vasche di lavaggio in controcorrente fino a decine di litri/h.

A questo punto, se le soluzioni chimiche di trattamento lo permettono, si può considerare la possibilità di inserire a monte di **n** lavaggi multipli un concentratore – evaporatore sotto vuoto- ed alimentare in contro corrente con l'acqua pura proveniente dalla condensazione dell'evaporato del concentratore, si può arrivare ad ottenere uno scarico **tendente a zero**.

Si dice tendente a zero e non a scarico zero, perché il residuo del concentratore dovrà essere consegnato a ditte specializzate per il ritiro e la depurazione di eluati.

Dalle esperienze industriali fin qui disponibili, la quantità di questi eluati è però molto bassa.

In questo caso lo schema sarebbe il seguente:



Il sistema di risparmio dell'acqua con concentratore conviene nelle acque REFLUE di cromatura e sgrassatura, nei bagni di nichel senza additivi organici, nei bagni caldi, nei bagni di rame alcalino, ottone.

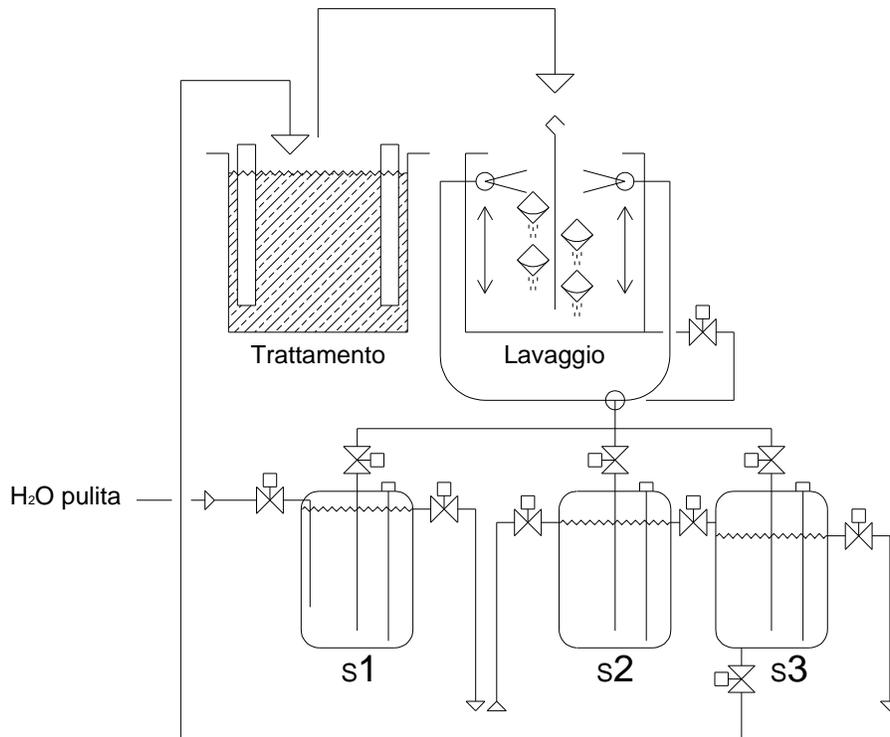
Nei bagni di nichel con additivi organici, nelle mordenzature, nei decapaggi, nei bagni di zincatura acidi non è conveniente perché i concentrati sarebbero di incerto utilizzo.

Nei bagni di rame acido si potrebbe, ma il concentrato sarebbe di difficile utilizzazione nel bagno perché è un bagno a temperatura ambiente e quindi non evapora, e poiché gli additivi organici sopra i 30, 32 °C si distruggerebbero.

Ricordiamo che un evaporatore funziona attorno ai 40°C, quindi quando c'è la necessità di risparmiare acqua di lavaggio occorre prevedere un certo numero di vasche di lavaggio dopo i trattamenti significativi. Ciò si può fare quando è possibile concepire un nuovo impianto.

---

## Schema di impianto di LAVAGGIO CON PULSO-SOFFIANTI



La sequenza è la seguente:

Dopo l'immersione nella vasca di trattamento i pezzi vengono messi nella successiva vasca di lavaggio (senza liquido a livello). Le batterie di ugelli spruzzano acqua verso i pezzi muovendosi in verticale prelevando acqua dal serbatoio s1 per alcuni cicli.

L'acqua spruzzata viene rimessa nel serbatoio s1

Si ripete il ciclo con l'acqua del serbatoio s2 e poi con quella del serbatoio s3.

Per ultimo si lava con l'acqua pulita.

L'alternanza di acqua di ricircolo e acqua pulita si può fare anche durante i primi due cicli.

La gestione delle acque dei serbatoi s1, s2, s3 può essere fatta secondo i sistemi di depurazione normale o con l'uso di concentratori quando si voglia usare il sistema di scarico tendente a zero.

---

Quando si parlerà dei trattamenti specifici, saranno evidenziate le condizioni ottimali di progetto, perché non sempre è utile avere un grande numero di vasche di lavaggio dopo il trattamento.

Un semplice cenno per questo concetto:

- **Sgrassature** : nessun limite, tranne i tempi ciclo negli impianti a programma.
- **Decapaggi H<sup>+</sup>** : limite a due, massimo tre lavaggi, causa l'ossidazione dei pezzi prima di entrare nelle sgrassature elettrolitiche
- **Decapaggi Al** : limite a due, causa possibili macchie di intacco.
- **Ramatura CN** : nessun limite, tranne quello dei tempi di ciclo
- **Ramatura Acida** : limite a tre, quattro vasche. Se di più occorre una attivazione energica, no all'uso del concentratore.
- **Nichel lucido** : come ramatura acida
- **Cromatura** : nessun limite, anzi è meglio abbondare.

---

## **LAVORAZIONI**

Le sequenze di lavorazione nel trattamento delle superfici si possono a grandi linee dividere in tre grandi gruppi:

- a) Preparazione dell'oggetto da rivestire
- b) Rivestimento vero e proprio
- c) Finiture successive del rivestimento

Non sempre è indispensabile passare per le tre fasi; in alcuni casi il gruppo b) ed il gruppo c) si identificano ad esempio nella nichelatura e cromatura a scopo decorativo, nella cromatura a spessore e nella maggioranza dei casi nella nichelatura chimica e nell'elettroformatura

### **• PREPARAZIONE PRELIMINARE**

A questa categoria appartengono le lavorazioni indicate nello schema sottostante, riunite in un unico gruppo. Ovviamente non tutte sono applicabili a tutti i materiali di base.

Così a solo titolo di esempio la mordenzatura ed il palladio sono applicate solo nel trattamento della

plastica ed è esclusa ogni forma di sgrassatura elettrolitica, il decapaggio alcalino è applicato solo nelle leghe di alluminio o magnesio, mentre quello acido solo su materiali ferrosi, le passivazioni (cromiche o non) utilizzate prevalentemente su oggetti zincati, cadmiati, ottonati, ramati, il fissaggio "sealing" solo su oggetti anodizzati.

I principali processi che fanno parte di questo gruppo sono:

- a) Processi inerenti la preparazione
  - **Trattamento fuori linea con solventi clorurati**
  - **Disoleatura**
  - **Sgrassatura chimica per Fe - Ottone**

- 
- **Sgrassatura chimica per Zama**
  - **Sgrassatura con idrosuoni**
  - **Sgrassatura con ultrasuoni**
  - **Decapaggio alcalino**
  - **Decapaggio acido per HC1**
  - **Decapaggio acido per H2S04**
  - **Decapaggio per H3P04**
  - **Neutralizzazione**
  - **Nichel Wood**
  - **Mordenzatura**
  - **Palladio colloidale**
  - **Sgrassatura Catodica**
  - **Sgrassatura Anodica**
  - **Depassivazione**

Esaminiamo brevemente questi procedimenti

### **DISOLEATURA**

E' un processo che si applica sui pezzi molto unti di olio e che non hanno subito finora alcun procedimento di disoleatura.

Si effettua normalmente immergendo i pezzi oliati in acqua calda, vicino ai 90°C.

L'acqua calda provoca il distacco dell'olio (purché non sia olio magnetico) che è così portato a galleggiare in superficie. Questo attraverso uno sfioratore viene inviato ad idonei disoleatori e l'acqua, privata così dell'olio viene rimandata nella vasca di disoleatura.

Questa operazione offre il vantaggio che l'olio separato può essere raccolto in appositi recipienti ed inviato allo scarico.

Diversamente senza disoleatura si sarebbe dovuto togliere l'olio con la sgrassatura chimica, disperdendolo, emulsionandolo, saponificandolo quando possibile, ed in ogni caso impiegando per farlo, particolari prodotti chimici, che non sono mai gratuiti, ed in ogni caso

umentando il tasso inquinante dei fanghi di rimessa.

Materiali costruzione vasche: Inox 304.

Sotto i 70°C: PVC e PP, PPS, PE o Teflon.

Piombo escluso

---

## SGRASSATURA CHIMICA

Dal fascicolo "La sgrassatura" allegato alla presente si possono acquisire alcune cose di più del meccanismo esercitato da una sgrassatura chimica (ed in parte anche elettrolitica) nel rimuovere dalla superficie dei pezzi, residui di olio, grassi, paste di pulitura, incrostazioni varie.

Occorre innanzitutto dare una definizione ai seguenti termini:

**Ingrassatura** = operazione che si fa per ricoprire il materiale di oli e/o grassi lubrificanti, per esigenze di lavorazione, trafile, stampaggio ecc.

**Sgrassatura** = rimozione dell'ingrassatura.

**Legame polare** = legame ionico eteropolare (sostanze saline).

**Legame apolare** = legame atomico omeopolare (grassi, cere, oli).

**Coesione** = risultante dalle forze interne di attrazione intermolecolare delle masse.

**Viscosità** = resistenza delle particene liquide ad uno spostamento interno (es. attrito).

**Adesione** = attrazione fisica sullo strato superficiale di un solido (vedi legame polare).

**Tensione superficiale** = quella forza (espressa in  $\text{dyn/cm}^2$ ) capace di dilatare un liquido di 1 cm. (Fig. N° 2 e 4 Bis).

**Tensioattivi** = quei prodotti capaci di aumentare la tensione superficiale, e quindi aumentare la bagnabilità delle superfici solide a contatto con un liquido.

**Antipitting o antipuntinanti** = sono dette quelle sostanze capaci di staccare l'idrogeno che si sviluppa sui pezzi durante una elettrodeposizione e quindi favorire la bagnabilità. Stessa azione esercitano verso oli e grassi.

**Idrorepellenti** = quei prodotti che diminuiscono la tensione superficiale e fanno conseguentemente diminuire la bagnabilità dei solidi verso i liquidi.

Questa caratteristica è utilizzata in galvanica per eliminare dalla superficie dei pezzi trattati e non ancora essiccati, l'acqua bagnante residua, e rendere la superficie quasi asciutta.

Ciò per favorire l'essiccazione, e diminuire la possibilità di formazione di macchie, dovute alla cristallizzazione sui pezzi, dei sali contenuti nell'ultima acqua di lavaggio.

Per questa caratteristica sono chiamati anche "antigoccia".

---

**Emulsionanti** = quelle sostanze che favoriscono la combinazione con olii e/o grassi presenti in una soluzione di sgrassatura, per dare una sostanza avente caratteristiche tali da presentarsi quasi come una soluzione, pur non essendo tale e quindi anche in questo caso favorire la bagnabilità ed il potere sgrassante.

PRODOTTI PER LA SGRASSATURA CHIMICA = qualche tempo fa, ma purtroppo anche oggi, per determinare l'efficienza di una sgrassatura chimica si ricorreva a determinare l'alcalinità della soluzione, esclusivamente mediante analisi del contenuto di soda o potassa caustica.

Se ciò era valido quando le sostanze ingrassanti non erano prodotti di sintesi ma grassi ed oli naturali e per questa ragione, nella maggior parte dei casi saponificabili, oggi con il progredire della ricerca non è più così. Esistono oli e grassi usati per esempio per profondi stampaggi, olii magnetici, sostanze eteropolari, che aderiscono ai metalli ferrosi ed esaltano la caratteristica di sopportare un maggior numero di lavorazioni.

Ed altri ancora, che sono difficilmente intaccabili, e sono aggredibili da alte temperature di certe soluzioni sgrassanti.

Entrano allora in gioco miscele sgrassanti che contengono:

- Alcali (soda e carbonati)
- Emulsionanti
- Tensioattivi
- Disperdenti

Per fornire un prodotto mediamente applicabile alla generalità degli ingrassanti usati dai vari fornitori, si sono prodotti degli sgrassanti bilanciati su degli standard, dettati dalle caratteristiche dei prodotti esistenti sul mercato.

Può quindi accadere che lo stesso prodotto funzioni bene da un utilizzatore, e male da un altro solo perché il primo utilizza dei prodotti ingrassanti che sono compatibili col cocktail dei prodotti sgrassanti, il secondo invece no.

---

Nella sgrassatura chimica le concentrazioni dei sali sgrassanti e del PH risultante a seconda del metallo base sono le seguenti:

<b>Materiale Base</b>	<b>Concentrazione Sali</b>	<b>PH</b>	<b>Temperatura</b>
Ottone	50 ÷ 60	10 ÷ 11	70
Ferro	70 ÷ 80	12 ÷ 14	70 ÷ 80
Zamac	30 ÷ 40	8 ÷ 9	60 ÷ 70

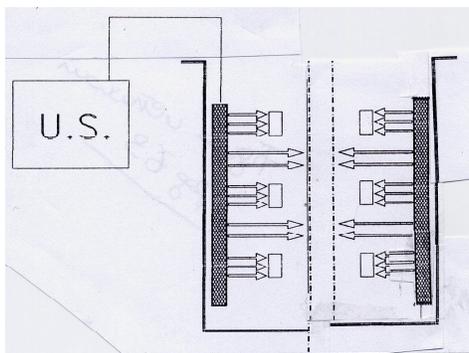
Le vasche possono essere in:

- Ferro
- Acciaio Inox 304
- PP fino a 70°C (Piombo escluso)

Le soluzioni preferibilmente vanno agitate.

In mancanza di questa possibilità vanno movimentati i pezzi, mediante agitazione meccanica dei telai porta pezzi. Per contro generalmente non è consigliata la movimentazione con aria insufflata perché può provocare schiuma.

### **SGRASSATURA CON ULTRASUONI**



Si tratta di un procedimento di sgrassatura che utilizza soluzioni poco concentrate di composti sgrassanti (25 g/lit circa), generalmente del tipo di quelli usati per la sgrassatura chimica. In queste soluzioni sono immersi dei trasduttori che sono percorsi da una corrente alla frequenza variabile da 20 a 40 kHz. In virtù di questa frequenza e del materiale con cui sono costruiti cambiano dimensione.

---

Questa variazione dimensionale viene trasferita alla soluzione in cui sono immersi, e questa provoca una vibrazione sugli oggetti immersi nella soluzione.

Se sugli oggetti c'è della pasta di pulitura, dell'olio o dei grassi, sulla superficie di questi contaminanti, viene esercitata una pressione che schiaccia prima e poi strappa gli stessi dalla superficie degli oggetti immersi.

Questo fenomeno viene chiamato cavitazione e viene misurato con un apparecchio chiamato cavitometro.

Se però la soluzione contiene del gas o aria disciolti, o del gas in corso di formazione (es. decapaggio acido del ferro, od aria insufflata) la cavitazione si riduce a zero, perché in tal caso la forza vibrante dell'ultrasuono viene trasmessa ad un mezzo elastico, e quindi annullata.

Per la stessa ragione gli US, non saranno pienamente efficaci, quando i trasduttori sono immersi in vasche di plastica; ciò perché il rivestimento plastico assorbe questa vibrazione, senza rifletterla.

Quando si incontrasse tale inconveniente, si può ovviare attrezzando la vasca nella parete posta frontalmente ai trasduttori, di lamiera di inox, che servono a riflettere l'onda ultrasonica.

In un bagno di sgrassatura con US e per superfici unte soltanto da olio di viscosità media, è sufficiente una potenza di 5 watt/l, per togliere la pasta di pulitura o polveri di fonderia collocate abbastanza all'interno dei pezzi, e magari indurite da una lunga permanenza sui pezzi o le temperature esterne molto basse, servono almeno 9-10 watt/litro di soluzione. Per l'uso degli US nei bagni di decapaggio si rimanda all'esposizione di quando sarà trattato nell'argomento "decapaggi".

Da tener presente che la potenza richiesta per prestazioni di 10 watt/litro è notevole, e viene trasformata in calore trasmesso alle soluzioni in cui sono applicati.

---

## IDROSUONI O LAVAGGIO CINETICO

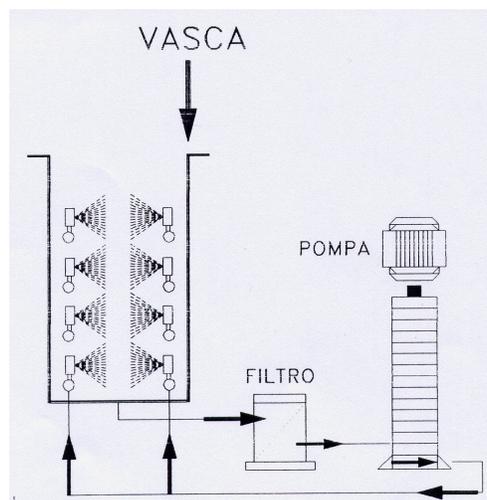
Questa tecnologia recentemente ha ripreso a circolare e sono state fatte anche alcune installazioni.

Secondo gli inventori (WEBB 1979) l'idrosuono crea una energia pseudo-acustica dovuta probabilmente all'alta velocità impressa alla soluzione, che unitamente alla forte turbolenza impressa alla soluzione riesce, quando è usato nelle soluzioni di sgrassatura alcalina, a pulire gli oggetti anche nelle parti nascoste.

In pratica l'insieme è costituito da una pompa aspirante la soluzione dalla vasca di sgrassatura o di lavaggio, pompa attrezzata per lavorare a forti pressioni (15 Atm), e inviare nella vasca di trattamento la soluzione aspirata, attraverso due rampe fisse, nelle quali sono collocati degli speciali ugelli spruzzatori, che causano nella soluzione una forte turbolenza.

Questo sistema è molto efficace quando assieme a olio e grassi, si debbano liberare i pezzi da trattare, da ogni particella fisica (sabbia di fonderia, filtrazione mal fatta, ecc.) che altrimenti può essere trattenuta, specie da oggetti cavi, e rilasciata, poi nel bagno di deposizione, causando ovviamente ruvidità del deposito galvanico.

Lo schema rappresentato in figura illustra il funzionamento

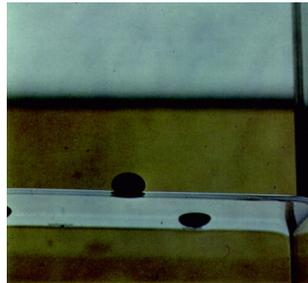


---

## FENOMENI PRESENTI NEL TRATTAMENTO DI SGRASSATURA CHIMICA

Per fare queste prove ed evidenziare gli effetti, la soluzione sgrassante è stata colorata in giallo e l'olio in blu.

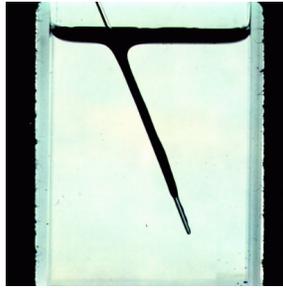
La dispersione o meglio l'emulsione sarà completa quando tutta la soluzione sarà di colore verde. E' infatti noto che: giallo + blu = verde.



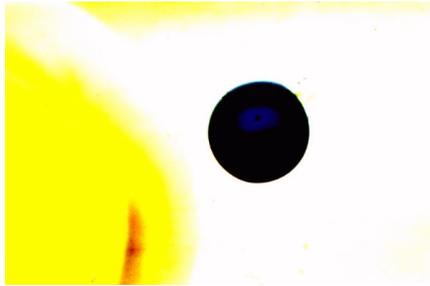
**Fig. 1** Gocce di olio su superfici metalliche



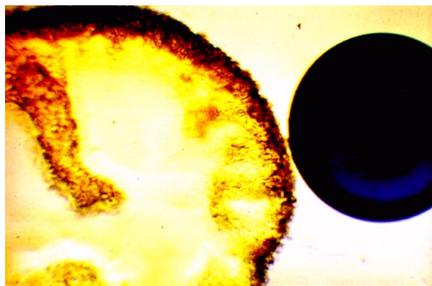
**Fig.2** Le stesse gocce di fig.1 distese con aggiunta di tensioattivi



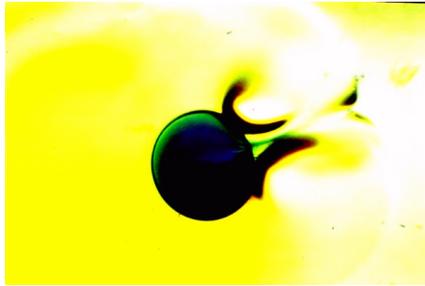
**Fig.3** Effetto di coesione su un filo metallico attraversante uno strato oleoso



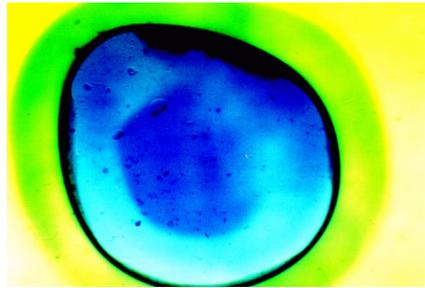
**Fig.4** Goccia di olio (BLU) e sgrassatura (GIALLO)



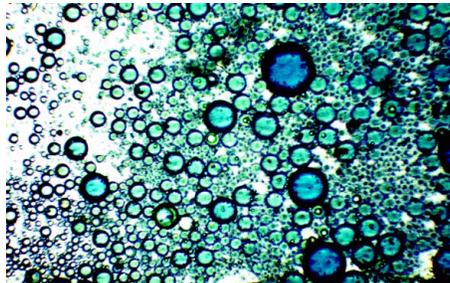
**Fig.4bis** Sgrassatura e contatto con goccia di olio



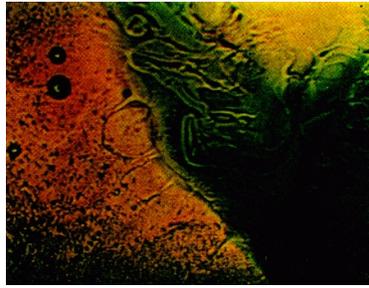
**Fig.5** Primi effetti emulsionanti (zone verdi) della goccia di olio



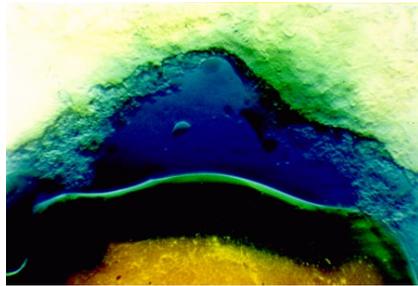
**Fig.6** Attacco della goccia di olio. La zona verde indica la compenetrazione del tensioattivo nella zona (BLU) dell'olio



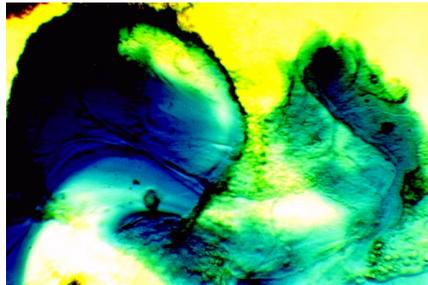
**Fig.7** Visione generale dell'attacco nella zona limite



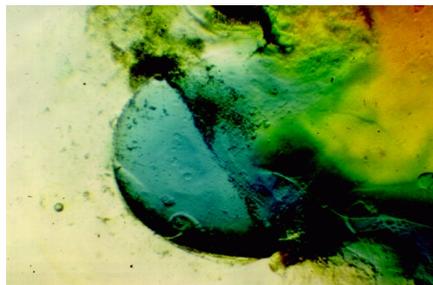
**Fig.8** Dissoluzione superficiale dell'olio in atto



**Fig.8 bis** Azione emulsionante dei tensioattivi



**Fig.9** Effetto sinergico dei tensioattivi e degli emulsionanti



**Fig.10** Altra immagine della azione sinergica dell'attacco degli additivi verso l'olio

---

- **DECAPAGGIO**

Con questo termine si identifica una operazione che ha come scopo principale quello di togliere ogni traccia di ossidazione (ruggine), calamina (ossidi scuri provenienti da precedenti trattamenti termici), ossidazioni, residui di saldatura elettrica ed autogena. Per questa ultima spesso il solo decapaggio chimico ed elettrolitico non sono sufficienti; occorre una lavorazione supplementare che, come sarà illustrato più avanti, tolga meccanicamente quel polverino di grafite che resta nei punti di saldatura, quando questa viene realizzata con fiamma ossidrica ed apporto di materiale legante e bassofondente come ottone-argento (Castolin).

Esistono due classi di decapaggi :

- **Decapaggi acidi** : sono quelli che utilizzano soluzioni acide di varia natura a seconda del materiale di base. I materiali base trattati in queste soluzioni sono: ferro, acciaio dolce, acciaio inossidabile, rame, leghe di rame, titanio.
- **Decapaggi alcalini** : sono quelli che utilizzano soluzioni fortemente alcaline. I materiali trattati in queste soluzioni sono: alluminio, magnesio e zamac.

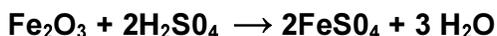
---

## DECAPAGGIO DEL FERRO (solforico)

Vengono effettuati principalmente in soluzioni acide per acido solforico, cloridrico e più raramente con acido fosforico.

Per via chimica essi disciolgono gli ossidi che si trovano sulla superficie degli oggetti.

Per uno di questi ossidi (quello più estremo)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la reazione chimica è la seguente :



Cioè l'ossido + l'acido che si sviluppa (ambiente riducente) danno luogo a solfato ferroso + acqua.

Questi decapaggi vengono utilizzati per lo più a temperature che oscillano tra i 40 e 60 °C e vengono addizionati di prodotti speciali che sono della categoria degli inibitori, e dei tensioattivi (octil-nonilfenoli) che servono molto bene anche come sgrassanti, usufruendo dell'aiuto meccanico dell'idrogeno che si sviluppa sui pezzi.

Un bagno di decapaggio solforico contiene all'inizio 250 g/l di acido solforico.

Appena portato a regime, il bagno può risultare aggressivo sul materiale base, tanto più, quanto più alta è la temperatura di lavoro, e quanto più bassa è la concentrazione dell'acido solforico.

Per cui all'inizio è prudente aggiungere qualche inibitore di corrosione. Tuttavia quando il bagno avrà lavorato per un po' di tempo, si sarà formato del solfato ferroso, che da solo ha la funzione di inibitore di corrosione, e pertanto la concentrazione dell'acido libero può scendere anche sotto i 200 g/l, senza che il decapaggio intacchi. Ricordiamo che l'acido solforico concentrato, può essere trasportato in recipienti di ferro, ma basterebbe che la concentrazione scendesse per aggiunte di acqua, o per igroscopia, proprio perché i recipienti fossero distrutti in un tempo brevissimo.

Tanto più la concentrazione è bassa in assenza di inibitori, tanto più l'aggressività del bagno aumenta.

E' opportuno solo ricordare che aggiungendo l'acido solforico concentrato all'acqua, si ha una forte azione esotermica, che può danneggiare in maniera irreparabile eventuali rivestimenti in plastica delle vasche.

---

## DECAPAGGIO SOLFORICO ELETTROLITICO

La stessa soluzione usata per il decapaggio chimico, è spesso usata per il decapaggio elettrolitico catodico a seguire quello chimico. Ciò per aumentare l'efficacia del primo. Questo è dovuto al fatto che i pezzi risultano investiti oltre che dall'idrogeno dovuto alla reazione chimica, anche da quello risultante dall'elettrolisi vera e propria.

Si ottiene così oltre all'azione chimica, una azione meccanica (come fosse sabbiatura). I pezzi vanno agganciati al catodo, gli anodi saranno di piombo, le vasche di PVC, PP, PPS, Teflon.

Il sistema riscaldamento: serpentine in Pb, Teflon o altro materiale in plastica.

La corrente usata è di 3-4 Amp/dm<sup>2</sup>, la tensione di 4-6 Volt.

Il tempo di trattamento varia a seconda della quantità di ossido da trasformare.

Per il decapaggio elettrolitico, di norma non si superano mai i 45° C .

Quando il solfato ferroso raggiunge il valore di 40 - 50 g/l è bene toglierlo, facendo cristallizzare secondo i metodi criogenici canonici.

## DECAPAGGIO CLORIDRICO

Si prepara il bagno con acido cloridrico commerciale (è già al 32%) in concentrazione variabile in peso dal 15% al 25%.

Si usa a freddo, e questo è un vantaggio rispetto al solforico, che è usato sui 40 - 55° C.

Il potere di dissoluzione degli ossidi è molto più forte di quello del decapaggio solforico.

Per viterie che devono poi essere trattate al barile e che provengono da una lavorazione a caldo forte, è indispensabile usare il cloridrico.

Tuttavia siccome alle concentrazioni d'uso, sia pure limitando il valore di queste concentrazioni, la soluzione evapora, emanando nell'ambiente circostante una miscela aria-acido corrosiva, spesso distruttiva per attrezzature ed impianti, si cerca di usarlo solo quando è indispensabile, avendo cura poi che durante le soste di lavoro, le vasche siano protette con appositi coperchi e con gli apparati di aspirazione sempre in attività.

Meno efficace in paragone a quello solforico l'azione sgrassante anche se fosse coadiuvata da prodotti sgrassanti.

---

## **DECAPAGGI MISTI**

A volte per accelerare i tempi di decapaggio, senza incorrere nei difetti dell'acido cloridrico, si usa una soluzione di acido solforico di 70 g/l ad una temperatura di 30 °C, unitamente all'acido cloridrico commerciale in minima misura di 60 g/l

Talvolta per aumentare la velocità di dissoluzione degli ossidi, ai decapaggi solforici a caldo, si aggiungono dei fluoruri, tipo fluoruro di sodio. Tuttavia non bisogna superare la concentrazione di 2 g/l altrimenti comincia ad intaccare il materiale base, come pure le attrezzature in titanio.

## **DECAPAGGIO FOSFORICO**

E' prevalentemente usato come decapante in preparazione alla verniciatura, in virtù della sua caratteristica di fornire dei fosfati di ferro protettivi della superficie base.

Questi fosfati forniscono una debole protezione del metallo base, ma tuttavia sufficiente a proteggere per una settimana circa i pezzi immagazzinati in un locale asciutto non esposto agli agenti atmosferici.

## **DECAPAGGIO DELL'ACCIAIO CEMENTATO**

L'acciaio con alto contenuto in carbonio (C40 in su e così quello cementato), assorbe durante le operazioni di decapaggio, molto idrogeno, dando origine a tensioni interne ed infragilimenti notevoli del materiale (es. : molle che si spaccano).

Inoltre l'adesione dei depositi elettrolitici successivi, risulta precaria.

In questi casi si ricorre ad un decapaggio solforico anomalo, che nei termini operativi si individua come "intacco".

Ciò avviene nel caso di trattamento di forbici, coltelli, chiavi, ecc.

---

L'operazione consiste nell' immergere questi pezzi, agganciati ai soliti telai, all'ANODO, in una vasca contenente acido solforico in acqua ad una densità non inferiore a 1050 g/l pari ad una densità di 52 Baumè.

I catodi saranno di piombo.

La temperatura ambiente.

L'agitazione non necessaria.

Il tempo di trattamento da 30" a 90"

La tensione di norma sui 3,5 volt

La densità di corrente sui 3-6 Amp/dm<sup>2</sup>

## **DECAPAGGIO DELL'ACCIAIO INOX**

Si usa raramente perché per se stesso l'acciaio è inossidabile.

Può risultare ossidato e con macchie nere iridescenti nei punti di saldatura.

In tal caso si usano paste speciali contenenti fluoruri oppure contenenti acido-fluoborico più tiourea come inibitore.

Esistono anche decapaggi semibrillanti che si fanno con miscele di acido solforico - fluoridrico - fosforico, ma con limitate applicazioni.

Queste miscele triacide sono usate per lo più per la sbiancatura delle minuterie.

---

## DECAPAGGIO DEL RAME E SUE LEGHE

### DECAPAGGIO CON ACIDO SOLFORICO

Dato che il rame non reagisce in maniera sostanziale con l'acido solforico, questo tipo di decapaggio non trova impiego pratico.

Recentemente però in particolari applicazioni di oggetti di rame e/o ottone (70/30) provenienti da lavorazioni di lamiera stampata, si sono usati decapaggi speciali, che forniscono alla superficie base un aspetto che va dal "matt" al semilucido e lucido, utilizzando assieme all'acido solforico, opportuni ossidanti e particolari tensioattivi.

L'ossidante (generalmente acqua ossigenata stabilizzata) agisce come ossidante della superficie del rame o della lega di rame e si forma un ossido di rame.

L'acido attacca e trasforma l'ossido formatosi in sale (solfato) che rimane in soluzione. Ciò porta ad un procedimento dinamico di formazione e distruzione dell'ossido, lasciando nuda la superficie del metallo base, ma spesso sfortunatamente passiva da rendere talvolta difficile ogni deposizione metallica.

In questa operazione (che in particolari condizioni assomiglia ad una brillantatura chimica) il metallo può risultare semilucido o lucido.

Normalmente segue poi un'operazione di neutralizzazione e successivo rivestimento metallico,

Questo sistema che presenta notevoli difficoltà dovute alla concentrazione instabile dell'ossidante, non dà buoni risultati con le fusioni di rame e sue leghe, anche se fosse rispettato il rapporto base della lega di 70/30 (70% Cu - 30% Zn).

Un'altra forma di decapaggio del rame e sue leghe è quella del decapaggio MATT (rubinetteria, raccordi, ecc.).

L'operazione consiste nell'immergere i pezzi in soluzioni contenenti  $\text{Cr}^{+6}$  come anidride cromica o bicromati (ossidanti) e acido solforico (decapante) alla temperatura variante di 25 a 40 °C.

Questo serve per certe minuterie che vengono vendute allo stato "giallo" passivato, e senza che subiscano ulteriori trattamenti.

---

## DECAPAGGIO BRILLANTE DEL RAME

Si ottiene immergendo i pezzi da decapare, in una soluzione formata normalmente da una miscela triacida:

- ACIDO SOLFORICO
- ACIDO NITRICO
- ACIDO CLORIDRICO O CLORURO SODICO

Il Solforico è il decapante, il Nitrico l'ossidante (anche decapante), il Cloridrico l'attaccante di superficie.

Per rendere più brillante la superficie, talvolta si usa aggiungere acido fosforico che entra in quasi tutte le forme di decapaggio brillante.

Per inibire l'intacco e rendere i cristalli del metallo decapato, più fini, si aggiunge talvolta nero fumo, nigrosina, inibitori acidi.

La temperatura di trattamento è ambiente, anzi occorrerà raffreddare la soluzione, quando questa dovesse scaldarsi per un lavoro intenso.

Il tempo di trattamento varia di solito da 30" a 1'30".

Durante il trattamento si sviluppano vapori tossici corrosivi (prevalentemente IPOAZOTIDE), che devono essere aspirati energicamente.

La movimentazione dei pezzi è necessaria ed in ogni caso raccomandabile.

Occorre subito ed il più rapidamente possibile, lavare in acqua fredda corrente.

Spesso dopo questo trattamento, sui pezzi resta un sottile velo rosso di rame, che viene tolto con una immersione in una soluzione (al 20% in peso) di acido solforico a temperatura ambiente.

---

## DECAPAGGIO DELL'ALLUMINIO E DELLE SUE LEGHE

L'alluminio, le sue leghe, l'ossido anodico, l'elettrocolore, sono fortemente intaccati dalle soluzioni alcaline.

Anche gli acidi intaccano l'alluminio ma non in misura così violenta e distruttiva come gli alcali, e specialmente gli idrossidi di Sodio e Potassio (Soda e Potassa Caustica).

Anche l'ammoniaca intacca l'alluminio e l'ossido ottenuto anodicamente. Per questa ragione gli infissi e gli oggetti anodizzati non devono mai essere puliti con prodotti caustici, né con ammoniaca. Per questa operazione basta la pulizia con acqua, magari addizionata con qualche tensioattivo come lauril-solfato, dodecilbenzene solfonato, etc.

Come è stato già detto, le sgrassature per alluminio non devono avere un pH superiore a  $8 \div 8.5$

I decapanti per alluminio contengono invece almeno 40 g/l di NaOH (Soda Caustica), più qualche tensioattivo ed almeno il 10% di gluconato di sodio, che serve come anticalcare ed evita la formazione di croste sulle pareti delle vasche, costituito da alluminato di Sodio. Usualmente la temperatura di esercizio varia da  $40 \div 50$  °C, ma occorre stare attenti perché essendo questa reazione fortemente esotermica, durante un esercizio intenso e prolungato nel corso della stessa giornata, si può verificare un surriscaldamento della soluzione, che se non trova adeguate contromisure, può portare conseguenze serie di intacco del materiale.

Il tempo di trattamento varia da 2' a 8' e l'aspetto dell'alluminio, al termine dell'operazione, è quello di un oggetto satinato.

Quando si desidera ottenere una satinatura molto fine (mill finish), si aggiungono alla soluzione alcalina piccole quantità ( $1 \div 2\%$  circa) di ipofisfato di sodio, che serve ottimamente allo scopo.

Quando, dopo un decapaggio si riscontrano sui pezzi, delle macchie biancastre indefinite, è segno che la soluzione si è indebolita nel valore del pH, e quindi basta aggiungere soda caustica.

Le vasche sono in ferro od al massimo in AISI 304.

L'aspirazione è necessaria.

---

## DECAPAGGIO BRILLANTE ALLUMINIO

Questi trattamenti sono usati principalmente per fornire una superficie lucida da utilizzare poi o per finitura vera e propria, o come base per un trattamento di ossidazione anodica successiva.

La riflettibilità dipende dalla purezza dell'alluminio usato. La figura 1 indica il grado di riflettibilità ottenibile con alluminio al 99,9%, su superfici ottenute con decapaggio brillante, senza successivi trattamenti.

La figura 2, invece, illustra la riflettibilità dopo un trattamento di ossidazione anodica.

La figura 3, infine, il degrado di riflettibilità dopo ossidazione anodica su alluminio puro al 98%.

Siccome l'alluminio puro costa molto di più di quello a basso titolo ed in certi casi non si può comunque rinunciare alla caratteristica di riflessione della luce, (specie nell'industria delle parabole per elementi illuminanti che vanno all'esterno si usa un alluminio comune placcato meccanicamente con un sottile foglio di alluminio puro al 99,6 - 99,8%, così che dopo l'ossidazione anodica, la parte che è costituita da alluminio puro e che si trova nella parte interna della parabola, risulti riflettente.

Per l'industria automobilistica o per apparati luminosi che vanno all'interno di edifici e che sono protetti con vetro, si usano superfici di materiali vari, rivestiti sottovuoto con sottilissimo strato di Alluminio purissimo.

Le soluzioni usate per il decapaggio brillante sono numerosissime e vanno da prodotti alcalini e poco costosi, a quelli acidi e più costosi. Sono tuttavia questi che hanno incontrato maggiormente i favori dell'industria.

Essi sono costituiti da miscele ben determinate di acido fosforico, nitrico, solforico e da piccole quantità di elementi o rame o selenio.

Si usano a temperature elevate da 90 a 130 °C, per un tempo di circa 1'. Durante il lavoro, sviluppano una notevole quantità di biossido di azoto, che deve essere aspirato ed abbattuto.

Le vasche saranno in AISI 316 riscaldate con vapore od olio adiatermico.

Fig. 1

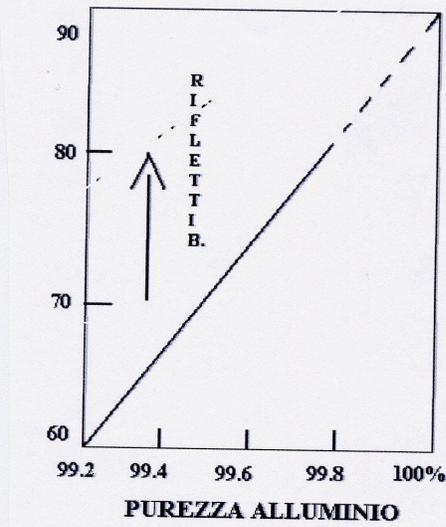


Fig. 2

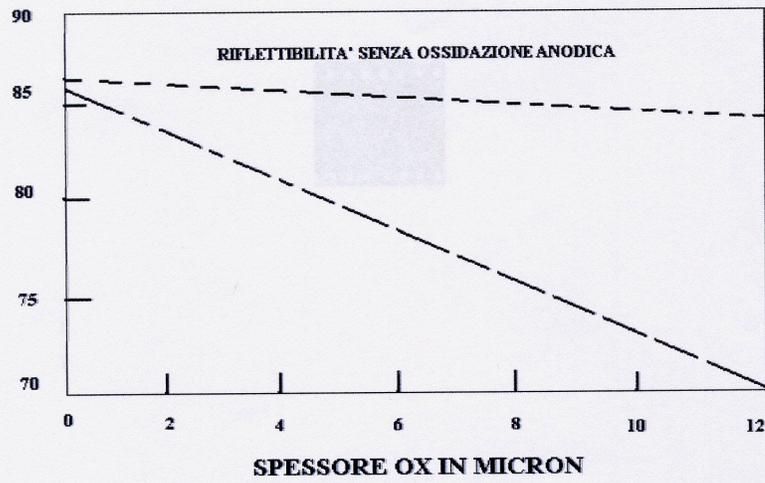
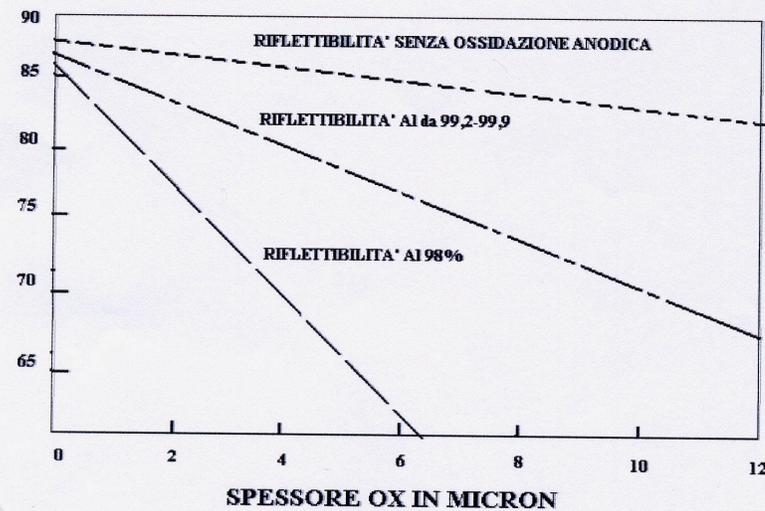


Fig. 3



---

## **DECAPAGGIO DI LEGHE DI ALLUMINIO**

Come è noto le fusioni costituite da leghe di alluminio, presentano notevole difficoltà nella scorrevolezza del materiale fuso entro gli stampi.

Quando queste leghe non contengono zinco (che fornisce scorrevolezza al metallo fuso) si ricorre al Silicio per sostituirlo.

Ma quest'ultimo fornisce un deposito scuro, non accettabile.

Questo elemento può arrivare ad una concentrazione dell'8% in peso del materiale, ma questa lega non è sicuramente adatta alla ossidazione anodica.

Può invece risultare adatta ad essere rivestita con nichel, rame, etc., previo pretrattamento di cementazione.

Nel caso si volessero decapare fusioni contenenti grosse quantità di Silicio, occorrerà usare una soluzione di Acido Nitrico e Fluoridrico, che lascerà alla fine una superficie bianca e non grigio-topo, come avviene per tutti gli altri decapanti, ma che ha l'inconveniente di riscaldare fortemente con l'uso la soluzione, e provocare fumi molto pericolosi ( è necessario uso di occhiali, protezioni per le mani, indumenti e maschere adatte, etc.).

Le vasche non possono essere di acciaio, vanno bene quelle in PVC, ma occorre raffreddare la soluzione a temperatura ambiente, perché un aumento della temperatura porta ad un intacco del materiale e l'emissione esponenziale dei fumi.

Le leghe che contengono rame, dopo decapaggio alcalino, risultano ricoperte di un leggero velo di rame, che viene tolto da un successivo decapaggio acido nitrico, prima di ogni altro trattamento successivo.

## **DECAPAGGIO DEL TITANIO**

Non è di uso corrente, ma quando richiesto viene eseguito utilizzando soluzioni di Acido Solforico a caldo, circa 80°C, con piccole quantità di fluoruri.

In tal caso servono vasche ed apparati in PVDF, mentre le cappe di aspirazione possono essere quelle normali in AISI o PP.

---

## **NEUTRALIZZAZIONI**

Abbiamo conosciuto già che la neutralizzazione è il fenomeno che da origine ad un sale (il contrario della idrolisi), a seguito della reazione tra due molecole diverse, ad esempio quella di un acido con quella di un alcali, quella di un ossido con un acido etc.

Questi procedimenti sono spesso indispensabili nel ciclo galvanico, per neutralizzare quelle sostanze che malgrado i lavaggi successivi ad un trattamento, rimangono sui pezzi e possono creare degli inconvenienti, come: trascinarsi di sostanze inquinanti, mancanza di aderenza del metallo che deve essere depositato, scarsa qualità del deposito ottenuto a causa di macchie, blistering, etc.

In queste operazioni la parte del leone la fanno le soluzioni acide, che servono per lo più ad attivare le superfici che stanno per essere immerse nei bagni di trattamento, dopo essere state decapate, sgrassate, etc.

Durante questi ultimi trattamenti, possono essersi formati degli ossidi sulla superficie dei pezzi, ed all'interno degli stessi, malgrado i lavaggi, possono permanere delle sostanze provenienti dai trattamenti precedenti.

Le due cose possono portare a difetti, quali: la mancanza di aderenza, l'alterazione del pH, la formazione di sali scarsamente solubili, l'inquinamento con metalli o sostanze come rame, zinco, ferro, cianuri, cromo, etc.

L'utilizzo di queste soluzioni neutralizzanti, porta a diminuire questi pericoli, perché l'operazione stessa porta alla formazione di sali solubili, la dissoluzione degli ossidi superficiali, la diluizione di sostanze inquinanti.

Le soluzioni neutralizzanti sono per lo più costituite da acido solforico diluito al 5-10%, o acido cloridrico con concentrazioni che vanno dal 5 al 15%, e magari con aggiunte di piccole quantità di fluoruri.

L'industria tedesca usa normalmente due soluzioni neutralizzanti; una prima soluzione con acido cloridrico (15-20% + inibitore) seguita da un lavaggio, ed una seconda neutralizzazione molto blanda (5%) senza lavaggio successivo.

Tutto ciò quando il bagno di trattamento successivo è un bagno acido.

---

Questa tecnica rappresenta una buona soluzione, perché:

- 1) dissolve efficacemente ogni tipo di ossido sulla superficie dei pezzi;
- 2) si utilizza un lavaggio in più, prima del trattamento e quindi una maggiore diluizione delle sostanze eventualmente ritenute all'interno degli oggetti;
- 3) gli oggetti da trattare entrano nel bagno di trattamento (acido) con un pH leggermente acido,  
garanzia sia di protezione di ossidi durante le operazioni di trasferimento sia di  
equilibratura parziale del pH che normalmente in bagni come Ni e Zn acido tenta sempre  
di aumentare.

---

## **ATTIVAZIONI**

Sono operazioni che servono per attivare le superfici prima di un trattamento di finitura. Ciò allo scopo di rendere sicuro (per quanto riguarda l'ultimo passaggio prima del rivestimento) l'esito dell'operazione.

Spesso questo trattamento si identifica con la neutralizzazione, ma in realtà sono operazioni distinte tra loro: la neutralizzazione (es.: HCl prima della nichelatura o zincatura) non può agire, invece come attivazione del nichel prima della cromatura.

Le attivazioni possono essere chimiche od elettrolitiche, acide od alcaline, secondo la funzione che devono esercitare.

Ecco alcuni esempi di attivazioni:

- **ATTIVAZIONE DEL NICHEL**

Questo tipo di attivazione si applica quando su una superficie nichelata, che per vari motivi risulta passiva (composizione dell'elettrodeposito, eccessivo tempo di esposizione in atmosfera, etc.), c'è la necessità di ricoprire la superficie nichelata con un altro metallo, ad esempio cromo, ottone, nichel nero, argento, rame.

Secondo il tipo di rivestimento si possono applicare i metodi seguenti:

- **Cromo su nichel**

- Attivazione elettrolitica alcalina catodica 6÷8 Volt / temperatura ambiente / tempo 1 '
- Attivazione acida con H<sub>2</sub>O 15% + prodotti derivanti dalla chinolina + octilfenoli / temperatura ambiente / tempo 1' / tensione 4 Volt.
- Attivazione catodica con soluzioni diluite di CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / temperatura ambiente / tempo 45"÷ 1' / tensione 2,7÷ 3,2 / successiva immersione in cromo senza ulteriore lavaggio
- Attivazione in Nichel Wood **non** consigliata, a meno di non utilizzare dei lavaggi molto accurati, atti a garantire che non ci sia trasporto di cloro nei bagni di cromatura.

- 
- **Oro / Niche nero / Sn-Co / Ottone / Rame / su nichel**
    - Attivazione catodica alcalina come quella usata per la cromatura su nichel
  
  - **Rame acido lucido su nichel**
    - Attivazione elettrolitica anodica alcalina / temperatura ambiente / tempo 30"÷ 1'
    - Attivazione chimica acida con HCl oppure HCl + acidi organici
    - Nichel di Wood
  
  - **Argento su nichel e su rame**
    - Attivazione elettrolitica catodica (preargento) / temperatura ambiente / tempo 30"÷ 1' / tensione 4÷5 Volt
    - { CN<sup>-</sup> libero (cianuro libero) 50 g/l
    - { Ag metallo 1g/l
  
  - **Cromo su cromo**
    - Attivazione elettrolitica su bagno cromo convenzionale a corrente invertita 5÷10 Amp/dm<sup>2</sup> per 1', successiva inversione di corrente ed applicazione corrente crescente partendo da quella risultante applicando una tensione iniziale di 3 Volt.
  
  - **Depositi metallici su alluminio**
    - Immersione dopo decapaggio "DEDICATO" al tipo di Al o lega di Al, in una soluzione che normalmente è chiamata "cementante" e poi rapida immersione nel bagno di trattamento a corrente il più elevata possibile, per evitare la dissoluzione dello strato cementante nella soluzione di nichelatura, prima che questo sia ricoperto dal rivestimento galvanico.
  
  - **Depositi metallici su inox**
    - Attivazione con bagno di Nicnef Wood / temperatura ambiente / tempo 1'÷3' / tensione 3÷5 Volt.
-

---

# NICHELATURA

E' il processo che permette di rivestire un metallo base con uno strato di nichel.

Gli strati ottenuti nei vari bagni di nichelatura, come si vedrà più avanti, possono avere caratteristiche molto differenti l'uno dall'altro.

Il processo si realizza quando gli ioni nichel presenti nella soluzione, catturano un elettrone, diventando pertanto atomi, cioè materia, cioè nichel metallo.

Gli elettroni che permettono di attuare questo processo possono venire:

- a) nei processi di nichelatura elettrolitica, dall'esterno a mezzo di un generatore di corrente continua, dinamo, raddrizzatore, batterie;
- b) nei processi di nichelatura chimica, a mezzo di sostanze riducenti, presenti nella soluzione stessa (ipofosfiti, boranati, eie.).

Nei processi elettrolitici il nichel metallo viene fornito dalla dissoluzione dell'anodo, che passa in soluzione sotto forma di ione che si deposita poi sul catodo.

Nei processi di nichelatura chimica, invece, il nichel metallo viene fornito con l'aggiunta continua di sali del metallo, in genere solfato o cloruro di nichel.

L'alimentazione viene fatta mediante dosatori, che negli impianti moderni sono comandati automaticamente, in rapporto all'entità della superficie trattata.

Nella nichelatura elettrolitica la reazione all'anodo di solito è pari al 100%, cioè in condizioni normali di pH si ha dissoluzione del metallo senza scarica notevole di ioni ossidrilici. Se invece il pH è alto, allora si può ottenere una scarica di ioni ossidrilici con formazione di ossigeno che può rendere passivo l'anodo.

La reazione al catodo è in genere molto alta, attorno al 90-95%. Il rimanente è dovuto a reazioni secondarie che determinano uno sviluppo di idrogeno.

Quando, ad esempio, a causa di un eccessivo uso di additivi, sostanze brillantanti e/o livellanti, il rendimento del bagno scende considerevolmente, si ha all'anodo una dissoluzione pari al 100%, mentre al catodo una deposizione inferiore della dissoluzione all'anodo. In questi casi, la concentrazione metallica nel bagno cresce continuamente, portando altre conseguenze, come l'aumento delle sostanze provenienti dalla decomposizione dei brillantanti, la necessità di aumentare le dosi di questi, per ottenere lo stesso effetto, innescando un fenomeno perverso, a spirale, che sovente porta alla necessità di "tagliare" il bagno.

---

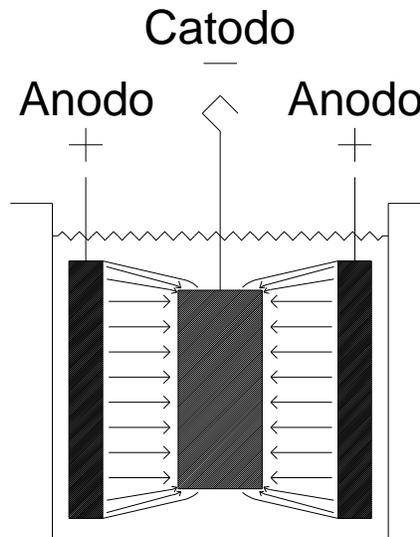
La deposizione elettrolitica, è funzione della corrente che passa nella soluzione, e come ricordato, l'equivalente elettrochimico teorico del nichel è di 1,095; quello pratico invece è di 1,04.

Pertanto, 1 Amp che passa nella soluzione per 1 ora (1 Amp/ora), deposita con rendimento 0,95% Ni-metallo pari a 1,04 gr.

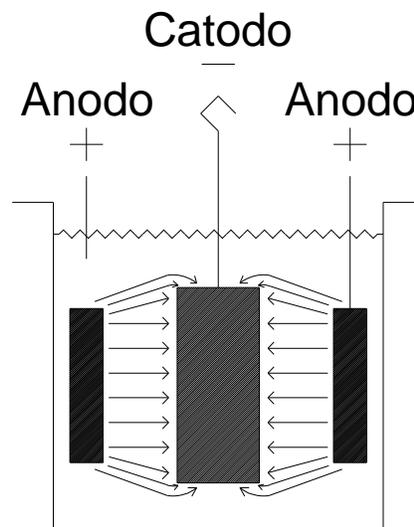
A differenza della nichelatura chimica, lo spessore del nichel depositato non è uguale su tutti i punti "bagnati" dei pezzi, ma si diversifica a seconda della forma dei pezzi, della loro collocazione nel telaio, della disposizione degli anodi, della forma della cella.

Sui pezzi da nichelare nelle zone dove arriva più corrente (una forma di rappresentazione verbale di questo fenomeno le chiama "linee di corrente"), lo spessore è maggiore e viceversa laddove arriva meno corrente è inferiore.

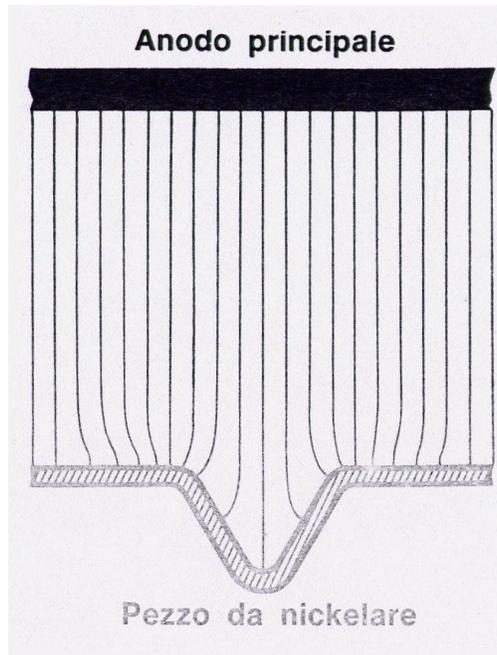
Sta all'intelligenza ed all'inventiva dell'utilizzatore, di trovare le condizioni più idonee per ottenere i migliori risultati.



La **figura 1** mostra la normale distribuzione delle linee di corrente, con un addensamento sulle punte del pezzo e conseguentemente maggior spessore di metallo depositato in quelle zone.

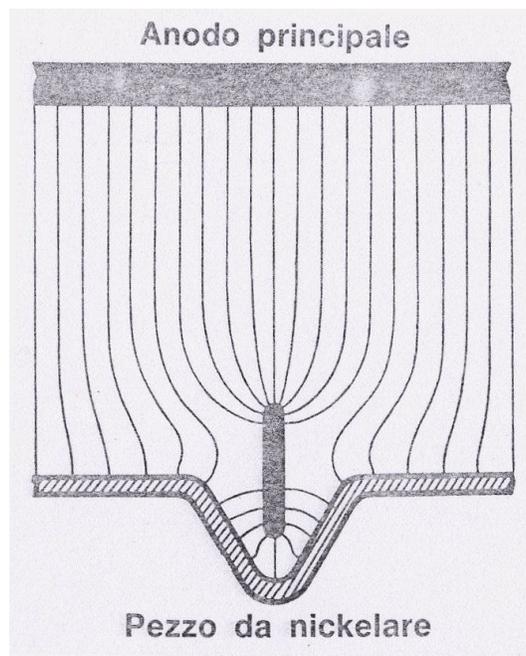


La **figura 2** mostra invece la diversa distribuzione delle linee di corrente usando anodi più corti ed indirizzati verso le superfici più schermate o lontane dagli anodi.



da "INCO NICKEL"

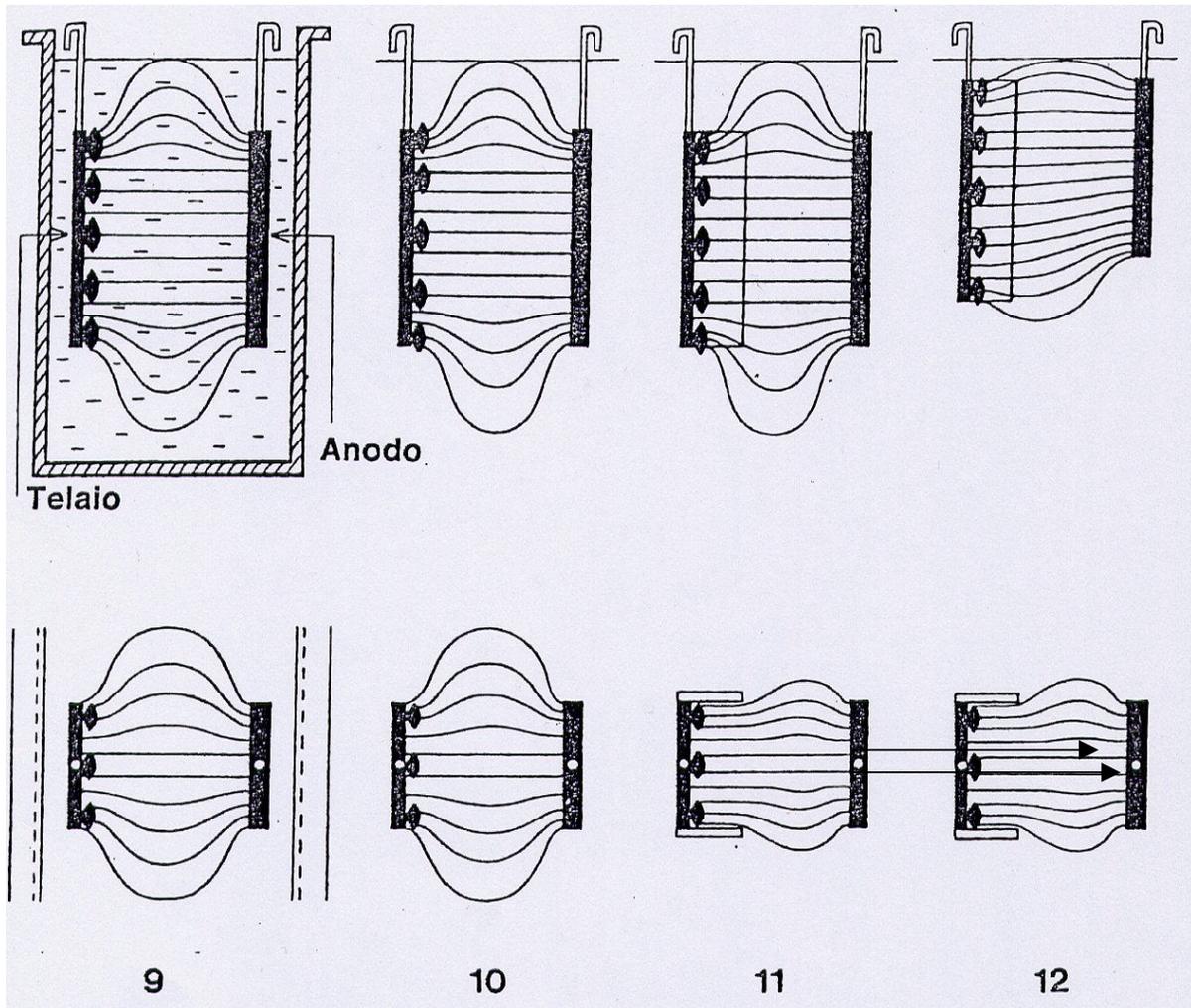
**FIGURA 3**



da "INCO NICKEL"

**FIGURA 4**

**Le figure 3 e 4** mostrano come può essere migliorata la distribuzione di un deposito, utilizzando un anodo ausiliario.



Da Inco nichel

Le serie superiore e inferiore di disegni sono rispettivamente le proiezioni in verticale e in piano della medesima disposizione di elettrodi,

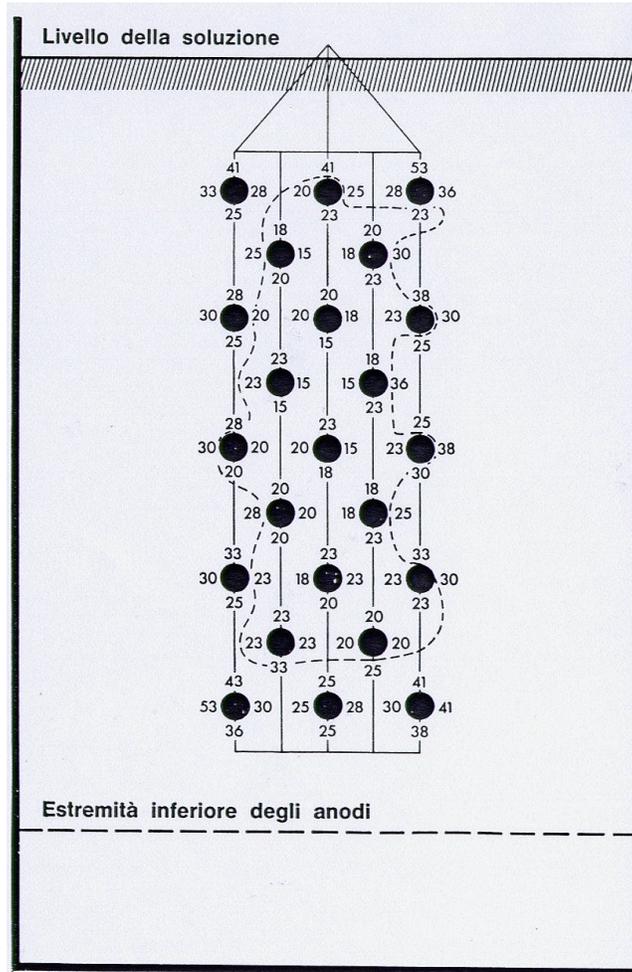
**Figura 9.** Schema di distribuzione della corrente con una disposizione semplice di anodo e telaio di pezzi.

**Figura 10.** La distribuzione della corrente viene leggermente migliorata diminuendo la distanza tra i pezzi collocati alle estremità del telaio.

**Figura 11.** Il montaggio di schermi laterali migliora notevolmente la distribuzione della corrente.

**Figura 12.** Ulteriori miglioramenti della distribuzione della corrente si ottengono accorciando l'anodo e usando la superficie della soluzione come schermo.

Per completezza riportiamo da una pubblicazione di INCO/NICHEL, uno schema illustrante i concetti esposti.



Da Inco nichel

La figura riporta i valori dello spessore di nichel, misurati su un telaio da 750mm di altezza per 250 mm di larghezza. Come si può notare, sui bordi esterni del telaio si riscontra un valore del deposito molto più grande che non al centro del telaio.

Addirittura, sulla parte bassa del telaio, si misura uno spessore doppio di quello misurato al centro del telaio stesso, ciò malgrado la larghezza del telaio sia di soli 250 mm, quando invece la larghezza del telaio standard è compresa tra i 400 e i 600 mm, quindi in queste condizioni il risultato sarebbe ancora peggiore.

L'eccesso di spessore, riscontrato sui pezzi situati sulla parte bassa del telaio, si spiega col fatto che gli anodi sono più lunghi del telaio di circa 10 cm.

---

# **PRINCIPALI TIPI DI BAGNO DI NICHEL**

SONO I SEGUENTI:

1. **Bagno di Ni Watts**
2. **Bagno di Ni Semilucido**
3. **Bagno di Ni Lucido**
4. **Bagno di Ni Livellante**
5. **Bagno per Ni Microporoso**
6. **Bagno per Ni Microfessurato**
7. **Bagno al Solfammato**
8. **Bagno di Ni Wood**
9. **Bagno Ammoniacale**
10. **Bagno ad alto contenuto di Zolfo**
11. **Bagno di Ni Satinato**
12. **Bagno di Ni leghe**

Esaminiamoli brevemente:

- **BAGNO DI Ni - WATTS**

E' il più utilizzato, almeno nella sua forma base, che può poi condurre ai vari tipi di bagni di Nichel Semilucido, Livellante, Satinato.

La sua composizione base è formata da :

- Nichel Solfato  $\text{NiSO}_4 (6\text{H}_2\text{O})$  pari a 250 ÷ 300 g/l
- Nichel Cloruro  $\text{NiCl}_2$  pari a 50 ÷ 70 g/l
- Acido Borico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pari a 35 ÷ 45 g/l

Le condizioni di lavoro sono le seguenti:

- Temperatura 50 ÷ 60°C
- pH 4,2 ÷ 4,8

Agitazione catodica oppure con insufflazione di aria.

---

In condizioni normali utilizza degli antipuntinanti che gli permettono di lavorare con densità di corrente un po' più alta senza causare pori da Idrogeno.

Va bene anche per i bagni a rotobarile.

L'aspetto finale è un deposito opaco, abbastanza vellutato, ma non sempre regolare, per cui se si volesse farlo passare per Ni Satinato, non sarebbe opportuno.

Con agitazione meccanica del telaio si può lavorare a 4 Max 5 Amp/dm<sup>2</sup> riuscendo a depositare circa 0,7-0,8 μ al minuto.

Con l'agitazione con aria insufflata si può arrivare a 8 Amp/dm<sup>2</sup> e quindi depositare circa 1 μ al minuto.

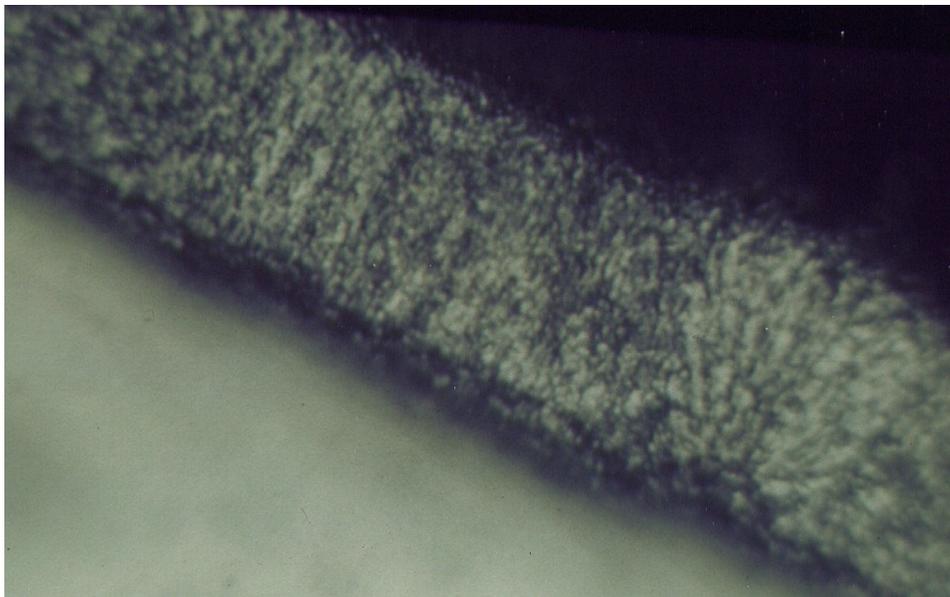
Il deposito ottenuto è del tipo amorfo-semicolonnare.

Le attrezzature per questo tipo di nichelatura, sono le solite.

Vasche rivestite in PVC, PP (Polipropilene), gomma dura, ebanite.

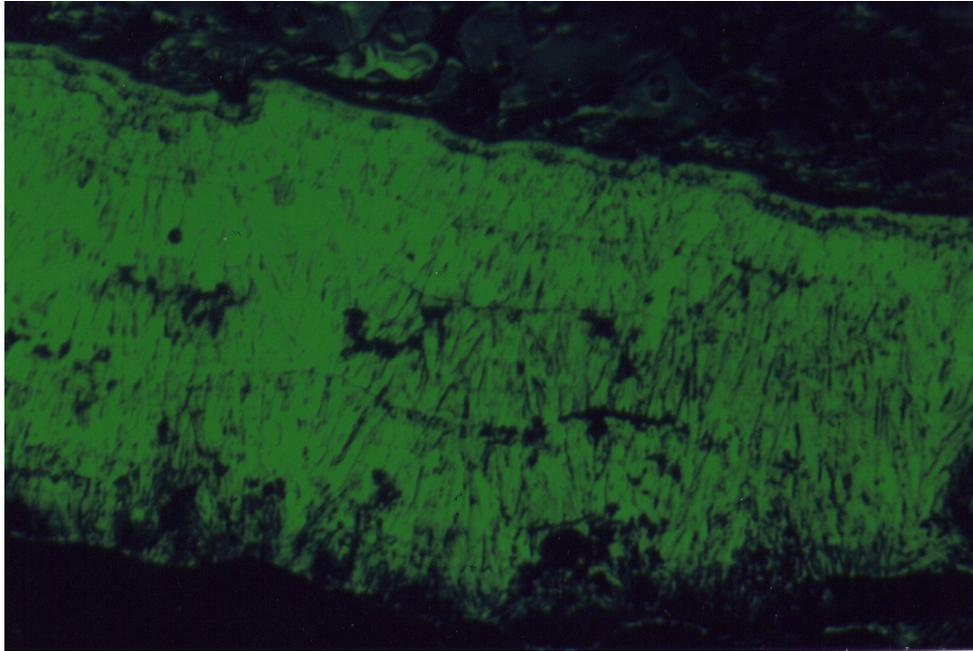
Le sonde per temperatura possono essere rivestite in piombo, titanio, teflon e PVC. Si esclude l'acciaio inox.

Gli scambiatori di calore (serpentine) interni ed esterni, possono essere in titanio, teflon, PVDF, Porcellana. Da evitare l'Acciaio inox ed un po' meno il Pb.



Micro Ni Watts

Da R.Contin 78



Micro Ni Watts

Da R.Contin 79

- **BAGNI DI Ni - SEMILUCIDO**

Sono sostanzialmente dei bagni di Ni - WATTS addizionati di particolari sostanze che conferiscono al deposito di nichel, elevate caratteristiche di compattezza, resistenza alla corrosione ed un discreto semilucido.

In genere non sono livellanti, anche se recentemente qualche casa ha sperimentato con successo dei bagni "semilucido" con un elevato potere di brillantezza e livellamento.

La caratteristica che li individua è una cristallografia di tipo colonnare, che di per se offre una buona barriera contro la corrosione. Condizione per ottenere questo tipo di deposito è che non ci sia assorbimento di Zolfo.

Anche una piccola presenza di saccarina fa sì che il deposito si presenti subito in forma lamellare.

Ma non tutti gli additivi contenenti nella loro molecola l'elemento Zolfo (S), determinano l'orientamento lamellare anziché colonnare.

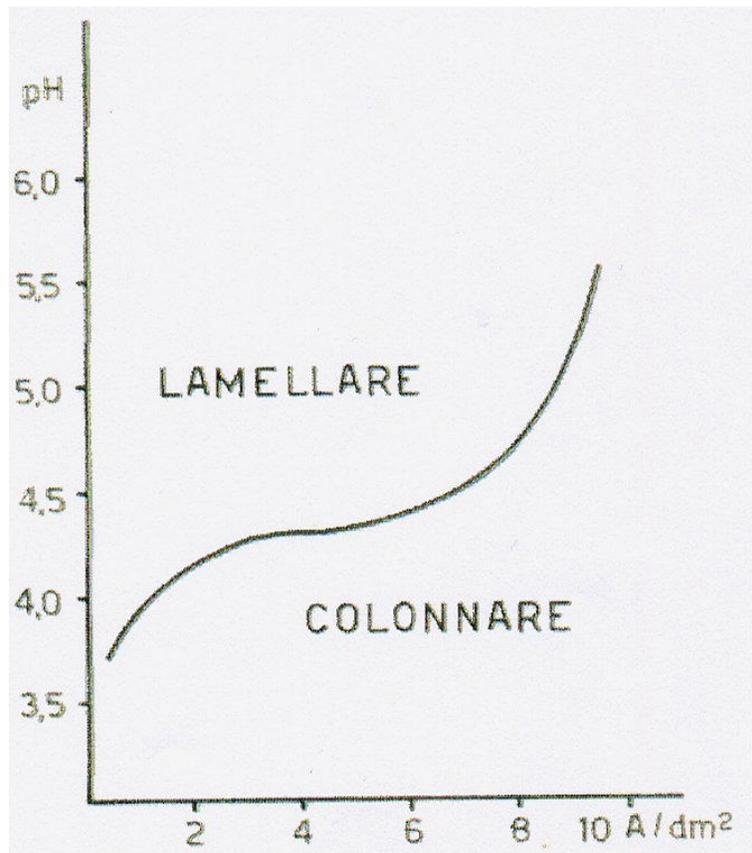
Le norme di applicazione dicono che lo spessore del nichel semilucido dovrebbe essere il 75% del deposito totale: Semilucido + Lucido.

---

Così possono essere usati senza alcun danno, antipuntinanti come lauril o dodecil-benzen solfonato, additivi come alchil e/o aril solfonati

Lo stesso solfato di nichel, presente in grande quantità, non ha alcun effetto dannoso.

Tra il nichel semilucido ed il nichel lucido successivo, è bene interporre almeno un lavaggio, per impedire che talune sostanze organiche presenti negli additivi, siano trascinate nel bagno di nichel lucido, provocando a lungo andare noie al deposito successivo di nichel lucido.



Da Inco Nichel

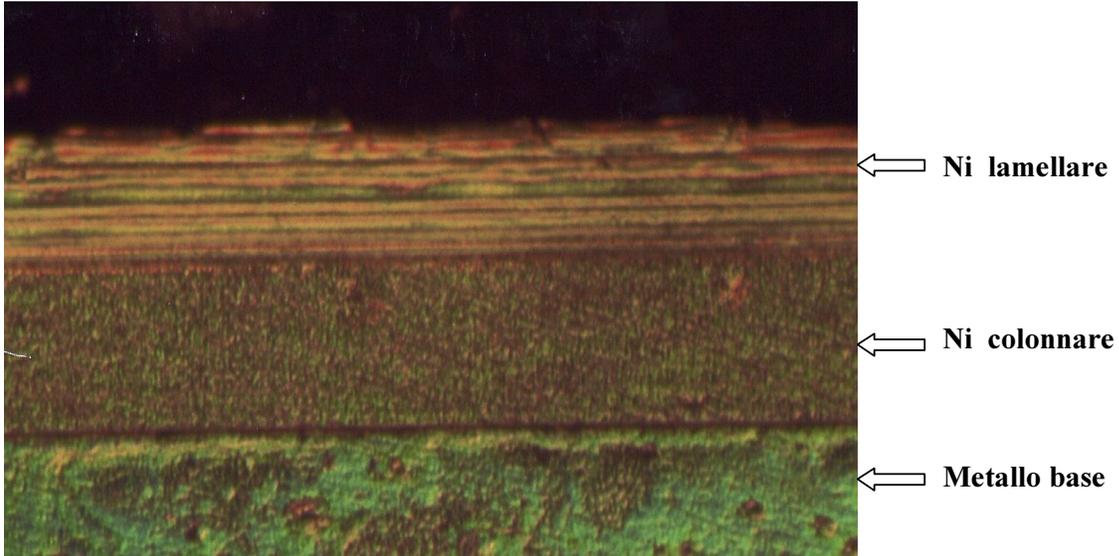
STRUTTURA DI UN DEPOSITO DI NICHEL SEMI-LUCIDO  
IN FUNZIONE DEL PH E DELLA DENSITA' DI CORRENTE

Nella microfotografia sottostante, è rappresentata la sezione di

---

un deposito di nichel semilucido pari al 66% con sovrastante un deposito di nichel lucido , pari a circa il 33 %.

La parte sottostante rappresenta il metallo base che in questo caso è ferro.



Da R.Contin 78

Deposito “lamellare”

Nel caso rappresentato il rapporto tra semilucido e lucido è di due terzi di Semilucido ed un terzo di lucido,il che secondo le indicazioni classiche Rappresenta una buona garanzia contro la corrosione, semprechè siano osservate le norme relative agli spessori minimi.

Un rapporto esatto tra i due nichel, non servirebbe a nulla se lo spessore totale fosse, fosse minimo.

---

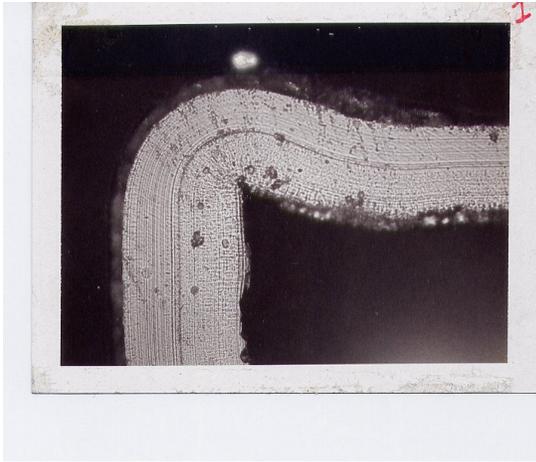
Tuttavia, non soddisfacendo il livello estetico raggiunto col 66,6% di Nichel Semilucido e del 33,3% di Nichel Lucido, molti utilizzatori hanno scelto di modificare le proporzioni canoniche, attestandole ad un rapporto a del 50 e 50 % per ognuno dei due tipi di nichel.

Oltre agli additivi necessari per produrre l'orientamento dei cristalli desiderato è necessario aggiungere ai bagni anche altri prodotti chiamati "bagnanti" o "antipuntinanti", che servono a ridurre la tensione superficiale sui pezzi, in modo da impedire alle bollicine di idrogeno di aderire in forma stabile sui pezzi, provocando anche localmente una polarizzazione che rallenta la deposizione del Ni sulla superficie del catodo, .Quando poi si estrae il pezzo, la bolla di idrogeno scoppia, ed al suo posto rimane un poro, o meglio un buco che può essere tanto profondo da arrivare quasi al metallo base. Questo grave difetto, si riconosce facilmente osservando il poro che di solito ha la forma di una virgola :

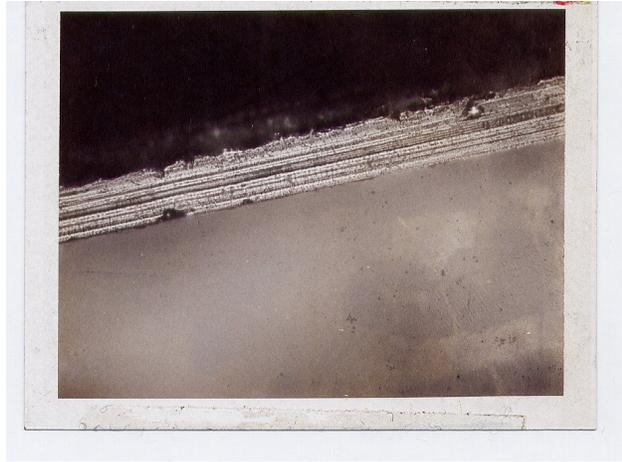
Ma nella maggioranza dei casi l'antipuntinante da solo non basta a raggiungere lo scopo; si ricorre allora all'aiuto di mezzi fisici, quali la movimentazione dei telai, o la movimentazione della soluzione con aria insufflata.

La movimentazione meccanica può essere verticale, orizzontale o mista, ed in taluni casi anche tri- assiale, per evitare che quando si trattano oggetti con superfici con l'asse principale disposto parallelamente alla movimentazione, si crei un "tubo liquido", in cui il pezzo scorre senza ottenere un sufficiente ricambio di soluzione fresca, tale da permettere una deposizione regolare ed uniforme del nichel.

Tuttavia una movimentazione mista con il 50% del tempo in verticale e il 50% in orizzontale, è utile, ma il risultato in questo caso raggiunge solamente per il 50%.



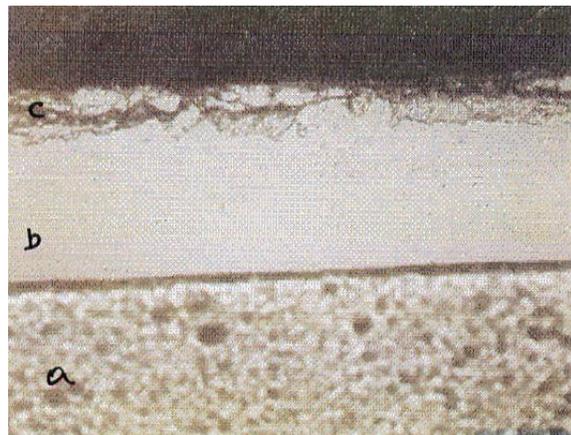
\*Nichel semilucido colonnare + Nichel lucido lamellare senza intacco



\*Solo Nichel lucido lamellare senza intacco

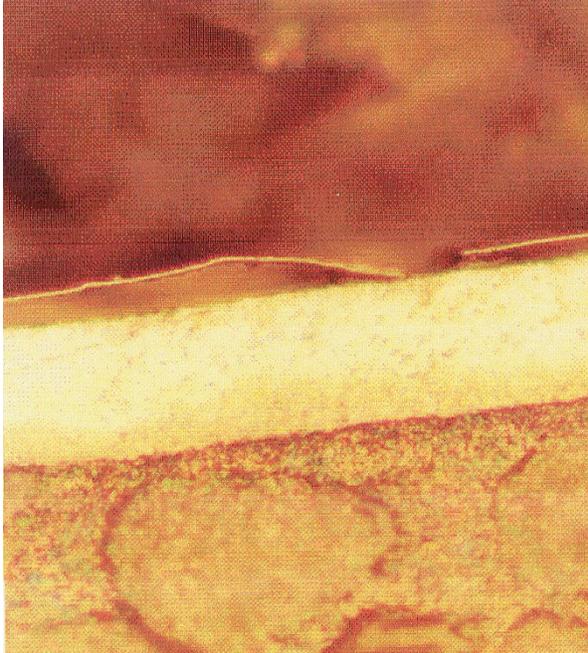


\*Nichel semilucido colonnare + lucido lamellare dopo intacco con Nital 10"

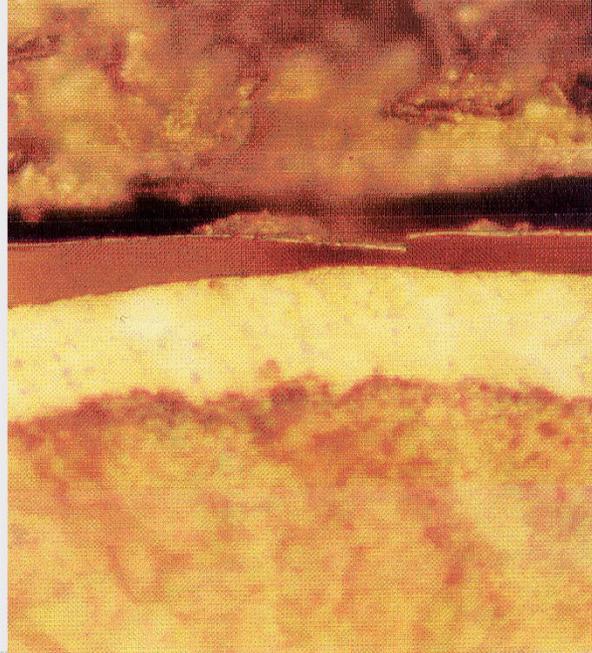


\*Nichel semilucido colonnare + lucido lamellare dopo intacco con Nital 17"

\* Microfoto da R.Contin 77



\*Nichel semilucido colonnare + lucido lamellare dopo intacco con Nital 10"

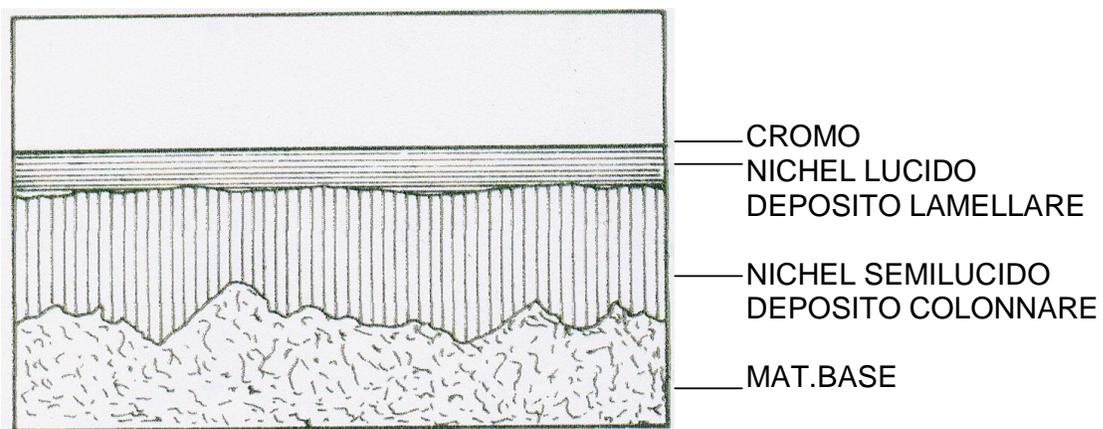


\*Nichel semilucido colonnare + lucido lamellare dopo intacco con Nital 17"

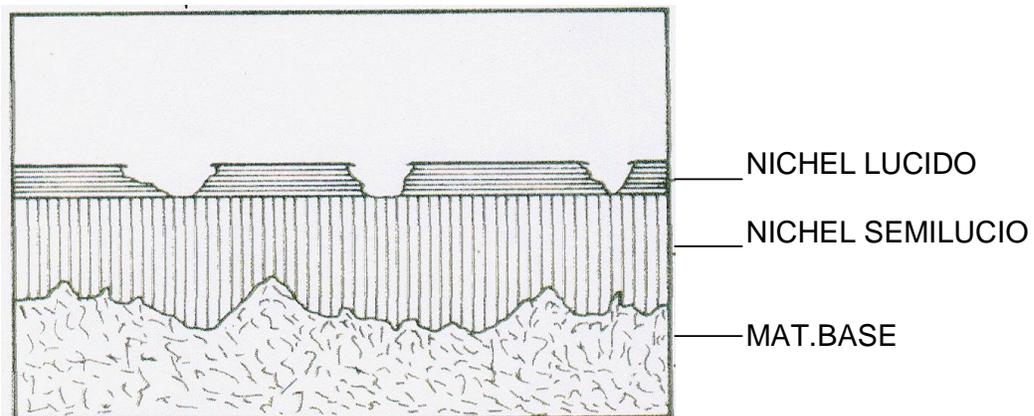
\* Microfoto da R.Contin 84

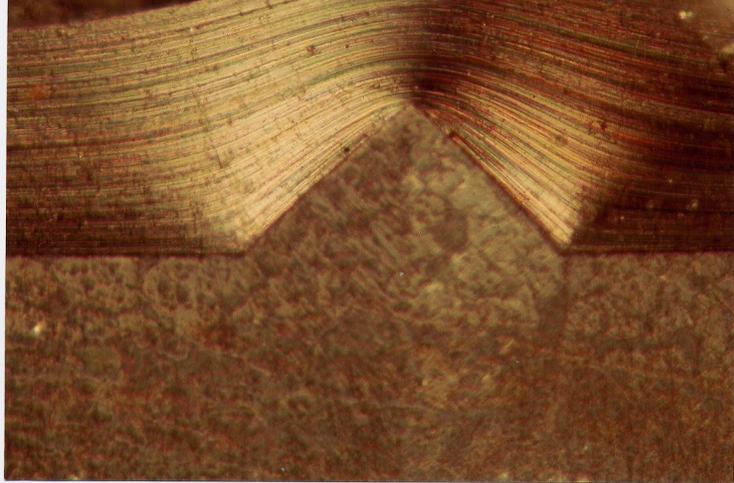
---

SCHEMA DISPOSIZIONE CRISTALLI



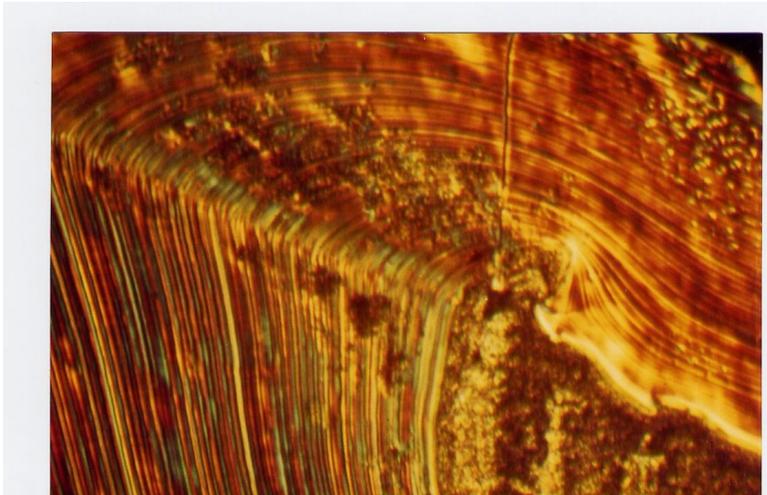
SCHEMA CORROSIONE ATMOSFERICA





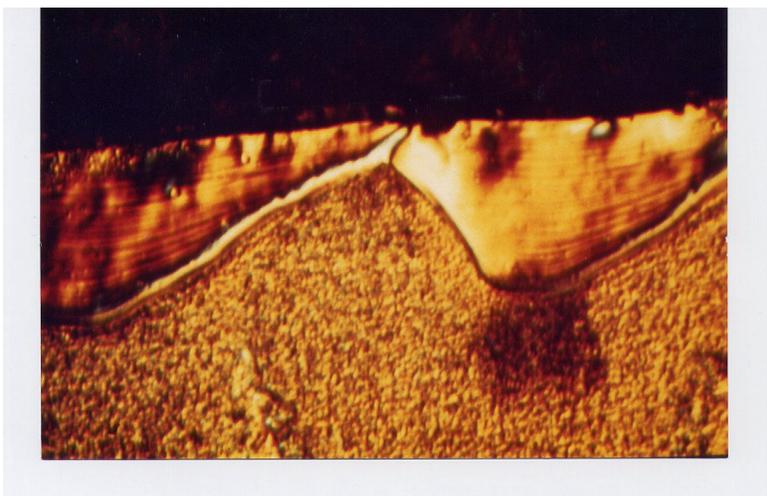
**\*Fig.1**

Deposito di nichel lamellare parzialmente livellato misurato sulla matrice di un disco microsolco ottenuto con un bagno di nichel al solfammato. Si notano paret di due gole, a sinistra e a destra della cuspid.



**\*Fig.2**

Deposito di nichel lucido Lamellare e molto livellato. misurato sulla punta esposta di un oggetto esposto alle alte densità di corrente,



**\*Fig.3**

Prova di livellamento estremo, ottenuto con una forte concentrazione di livellante su una piastrina di ferro rigata con una grossa lima, Le gole inferiori indicano i solchi lasciati dalla lima. Lo spessore totale misurato nel punto massimo è di 10 micron. La prova non è industrialmente applicabile

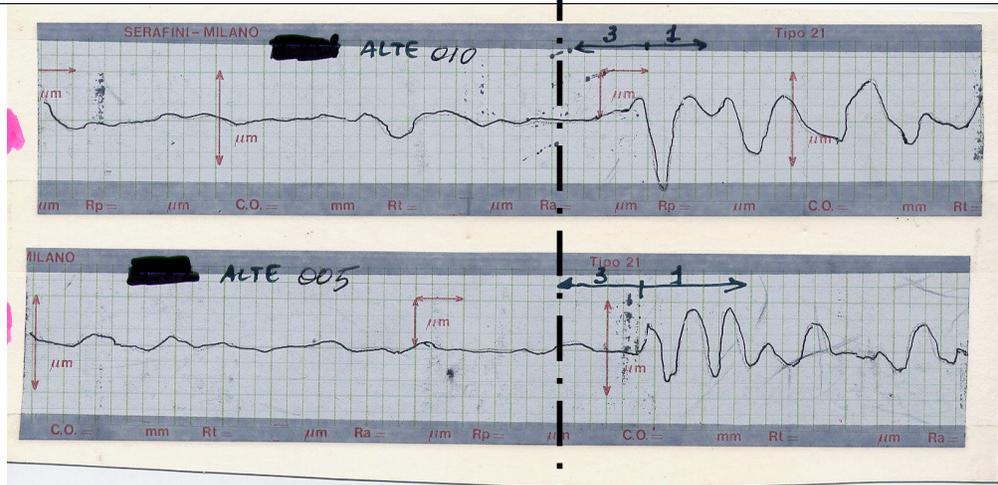
\* Microfoto da R.Contin 80

# DETERMINAZIONE STATO SUPERFICIALE CON RUGOSIMETRO

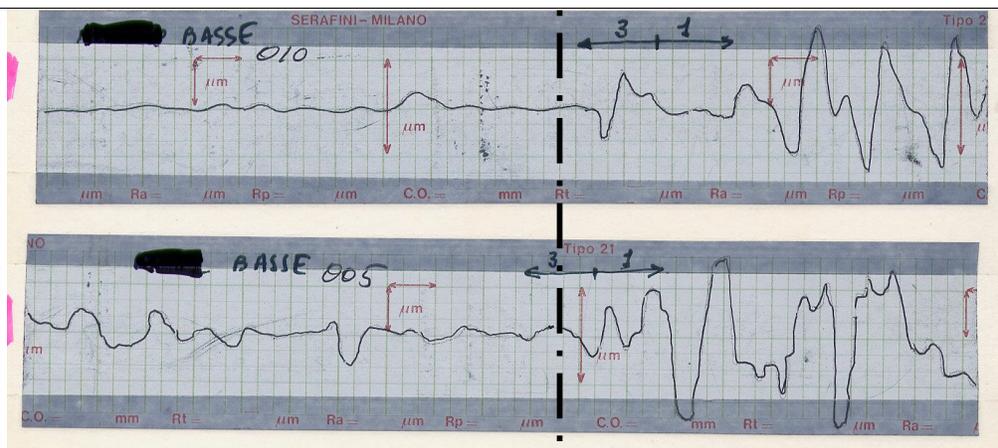
Zona Nichelata

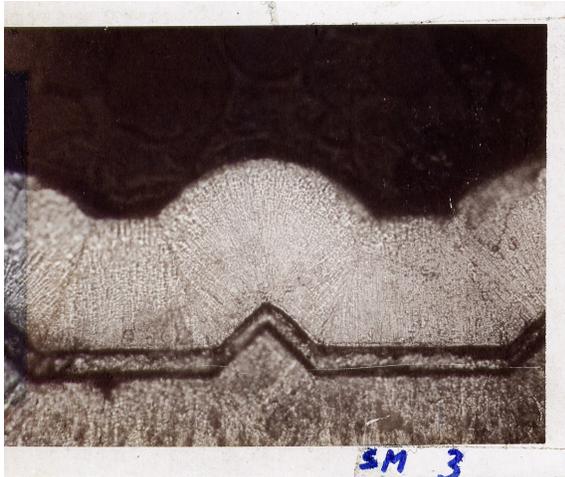
Zona Grezza

**Brill.**  
**Tipo 010**  
**medio-alte**  
**d.d.c.**

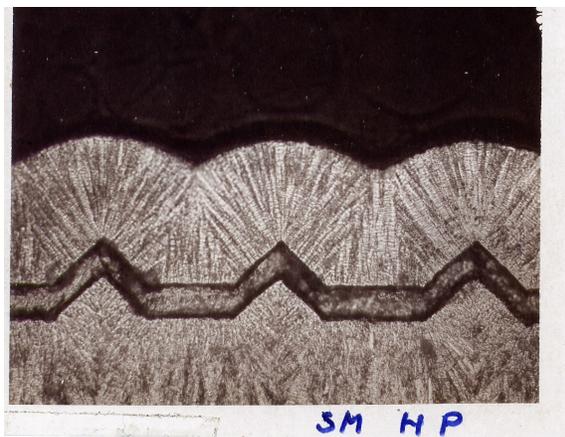


**Brill.**  
**Tipo 005**  
**medio-basse**  
**d.d.c.**





\*Micro di un deposito di nichel  
colonnare.  
Intacco colloidale



\*Micro di un deposito di nichel  
colonnare su matrice di  
Ni-Solfammato.  
Intacco nyal-forse



\*Micro di un deposito di nichel  
colonnare ma con brillantante nichel  
a base cumarina.  
Il livellamento è forte, il deposito è  
colonnare, ma il bagno è fresco e la  
cumarina non ancora decomposta.

\* Microfoto da R.Contin 80

---

## **BAGNI DI NICHEL SATINATO**

Questi tipi di bagni producono un deposito "satinato". L'aspetto superficiale dell'oggetto si avvicina a quello ottenibile su un materiale quando si attua sulla sua superficie una sabbiatura fine.

La finitura non è uniforme sull'intera superficie dell'oggetto; tende ad essere meno satinata nelle zone a bassa densità di corrente. Ciò è dovuto al fatto che per raggiungere una satinatura uniforme è necessario raggiungere un certo spessore (circa 10).

La migliore satinatura si ottiene sopra nichel opaco e/o semilucido; risultati più difficili, sotto l'aspetto dell'aderenza, si ottengono quando si deposita il nichel satinato sopra uno strato di nichel molto lucido e senza strato intermedio di Nichel Wood.

L'aspetto di questa satinatura va dal matt vero e proprio, al semibrillante, Ciò dipende dalla concentrazione degli additivi presenti nel bagno, oltre naturalmente alla concentrazione delle sostanze satinanti. Si conoscono tre varianti di questi bagni:

- **BAGNI SATINANTI TIPO PERLA** (nome commerciale)

Sono essenzialmente dei bagni di Watts ad alto solfato (circa 400 gr/litro) additivati dei soliti prodotti base e brillantanti, ad esclusione degli antipuntinanti, che con la loro presenza annullerebbero l'effetto satinante.

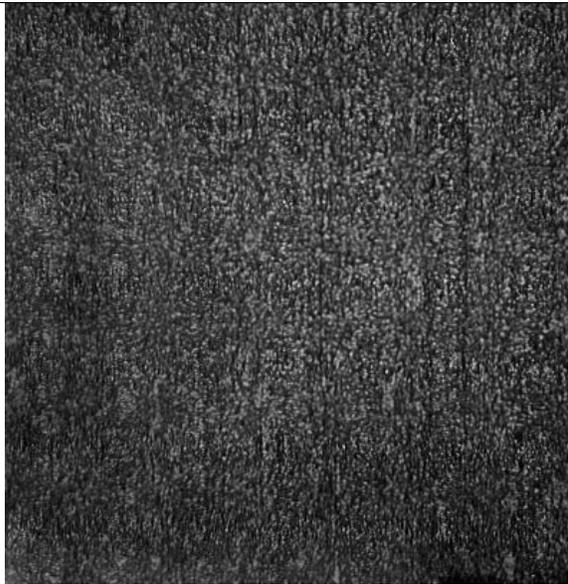
Il meccanismo della satinatura si spiega con il fatto che il prodotto organico satinante opacizza la soluzione di nichelatura creando un punto di nebbia costante per un periodo di 7-8 ore circa.

Queste piccole particelle in sospensione nella soluzione si codepositano con il nichel, creando così un aspetto simile ad una sabbiatura. La durata di questo fenomeno è di circa 7-8 ore, durante le quali il bagno va fatto circolare su pompa filtro su una vasca separata, alimentata a travaso dalla vasca di trattamento e quindi rimessa nella vasca principale.

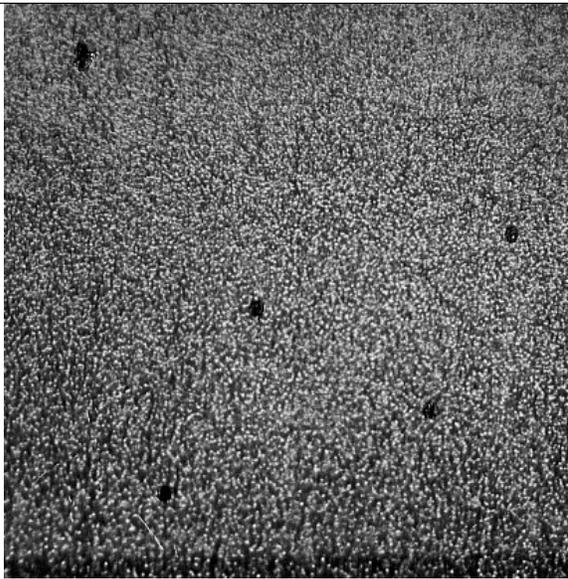
Mancando l'antipuntinante, durante la nichelatura, occorre muovere le barre catodiche (mai con aria insufflata) imprimendo a queste circa 14-18 colpi al 1', per far staccare dagli oggetti che si stanno nichelando, le inevitabili bolle di idrogeno. La temperatura è di 50-60° il pH 4,0-4,8.

---

Foto ottenute con microscopio stereo su bagni naturali tipo perla



\*Foto di un deposito normale  
Ingrandimento x 250



\*Foto da un deposito dopo 8 ore di lavoro.  
Sono visibili le aggregazioni da microgocce in maxi-gocce che provocano sul deposito punti neri di notevoli dimensioni

\* Microfoto da R.Contin 78

---

### **BAGNO SATYLITE** (nome commerciale)

E' una variante del bagno microporoso. L'effetto satinante è ottenuto in virtù della codeposizione di nichel metallo, e di sostanze inerti (20-30 cm di sostanze sedimentate sul fondo della vasca a bagno fermo) tenute in sospensione da una forte insufflazione di aria sul fondo della vasca stessa.

E' usato per lo più in America, molto meno in Europa. Non è un bagno facile, è di difficile depurazione perché qualora questa operazione fosse necessaria occorrerebbe separare il corpo di fondo inerte dalla soluzione (decantazione).

Inoltre gli apparati filtranti,(tubazioni sul fondo vasca ) tendono ad intasarsi della polvere di cui è costituito il corpo di fondo, e devono necessariamente essere costruite in modo tale da poter essere rimosse dalla vasca frequentemente per le necessarie operazioni di disintasatura.

Il deposito prima di essere cromato, va attivato catodicamente con una soluzione calda a 80°.

- **BAGNO VELOURS** (nome commerciale)

E' un bagno commercializzato inizialmente dalla Schering che ottiene un gradevole effetto di satinatura, in virtù di un prodotto che viene additivato al bagno di nichel (probabilmente un glicole), e che sopra i 52° si separa in minutissime goccioline che vengono poi codepositate con il nichel.

Con il proseguire della lavorazione però queste minuscole gocce, si riuniscono in agglomerati più grossi dando origine, sul deposito di nichel, a dei punti neri più o meno intensi che portano a risultati estetici negativi.

Per ripristinare il tutto alle condizioni iniziali occorre raffreddare la soluzione sotto i 30°C. A questa temperatura le gocce spariscono e la soluzione torna limpida.

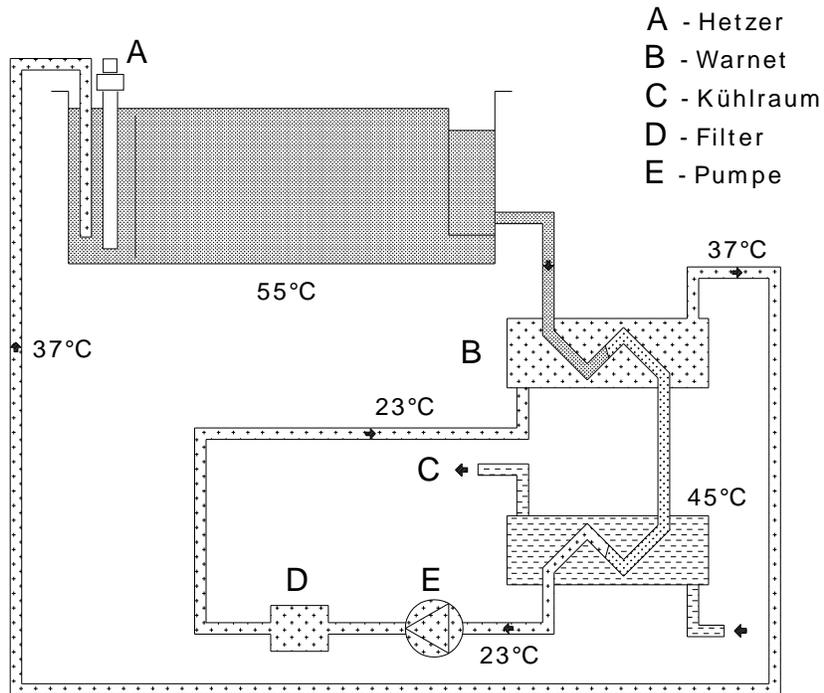
Per poter lavorare però è necessario riscaldare ancora sopra i 52°, e ciò si ottiene riscaldando ancora la soluzione, parzialmente mediante uno scambiatore di calore che recupera calore dal 1° raffreddamento e successivamente portata alla temperatura di regime mediante dei riscaldatori posti in una apposita sezione della vasca di trattamento.

Lo schema è indicato nella figura seguente, dove A sono i riscaldatori, B lo scambiatore per il 1° raffreddamento che fa scendere la temperatura attorno ai 45° e nello stesso tempo riscalda la soluzione fredda a 23 a 37°C, infine il raffreddamento vero e proprio che da 45° porta la soluzione sotto i 30°.

Il sistema è stabilizzato in maniera che la portata della pompa sia tale da assicurare N°1 ricambio/ora della soluzione di trattamento.

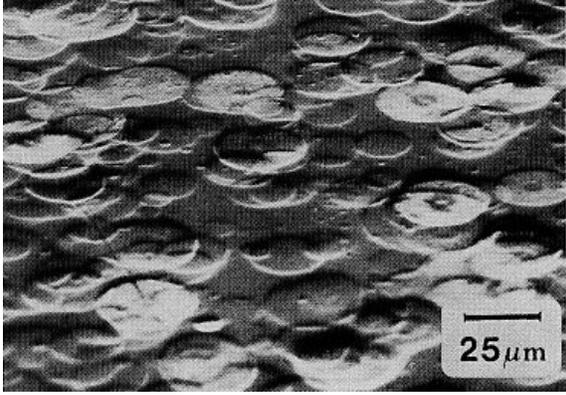
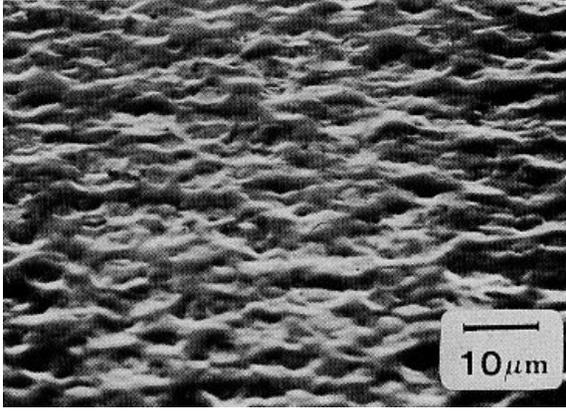
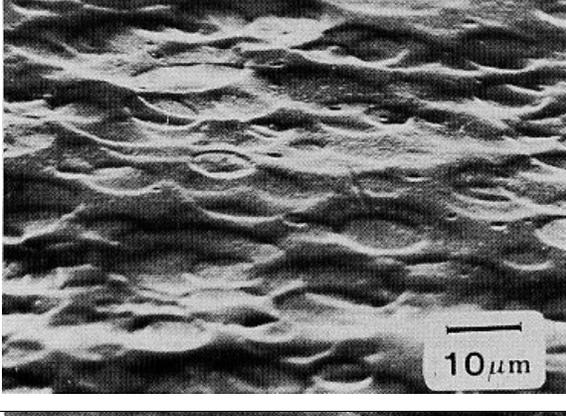
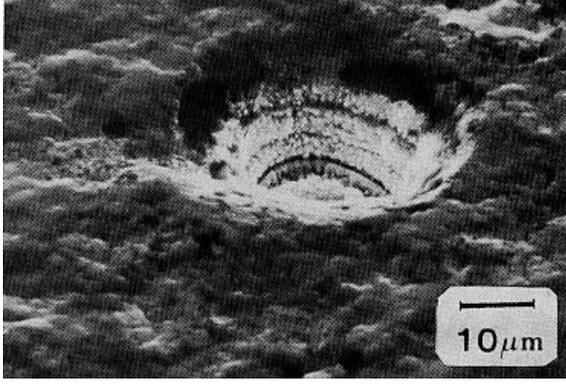
Questo sistema offre come vantaggio il fatto che si può lavorare 24 ore su 24, senza interruzioni, ed insieme però lo svantaggio di dover raffreddare la soluzione e poi riscaldarla nuovamente in continuo con un considerevole costo di energie.

### Velours®- Nickel Aggregat



Da Atotech

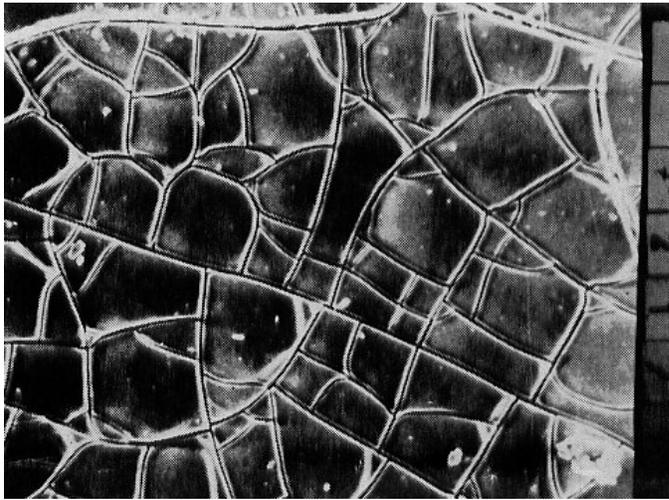
Seguono alcune foto di superfici satinare:

	<p>*Superficie di un deposito di Nichel satinato (25μm)</p>
	<p>*Superficie di un deposito di Nichel satinato preparato da poco (10μm)</p>
	<p>*Superficie di un deposito di Nichel satinato preparato dopo 7 ore (10μm)</p>
	<p>*Imagine di un poro di aggregazione delle goccioline (10μm)</p>

\* Da "Galvanotechnik"

---

- **\*BAGNI PER DEPOSITI DI NICHEL MICROFESSURATI**

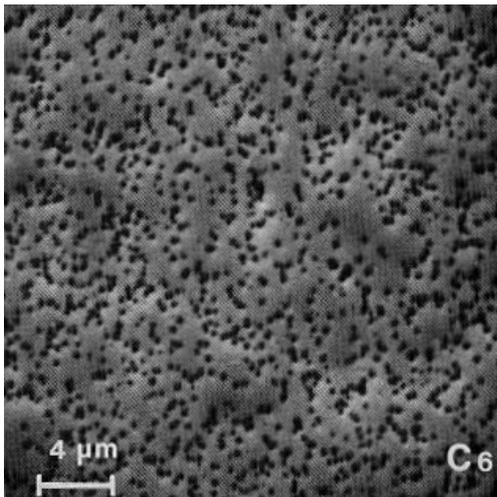


Come si è detto, questi bagni determinano sulla superficie dei pezzi, una microfessurazione del deposito, che si ricopia poi sul successivo deposito di cromo.

Sono bagni acidi, che funzionano a temperatura ambiente, con agitazione catodica meccanica o mediante aria insufflata, per un tempo variante da 30" a 90" con una d.d.c. di 4-6

Amp/dm<sup>2</sup>. Sono semplici e facili da usarsi. Un unico grosso inconveniente per ora è che una volta che i pezzi cromati risultassero difettati a causa della cromatura, non possono essere ricromati.

- **\*BAGNI PER DEPOSITI DI NICHEL MICROPOROSI**



In questi bagni la discontinuità superficiale è data da un numero elevato di pori di piccole dimensioni, che esercitano la stessa funzione delle microfessure (N° pori 1800 circa/mm<sup>2</sup>).

I pori sono ottenuti mediante la codeposizione di materiale inerte (es. ceolino, silice, ecc.) assieme di nichel.

Questo materiale inerte è tenuto in sospensione da una vigorosa agitazione con aria insufflata. Il

bagno è del tipo dei Bagni di Watts, più una

normale aggiunta di additivi. Sono da evitare eccessive aggiunte di brillantanti.

Il deposito microporoso permette di ricromare una volta scromati i pezzi previo pretrattamento in bagno Wood, e quindi è più vantaggioso sotto questo aspetto del microfessurato, ma ciò è controbilanciato dal fatto che il nichel lucido precedente, non deve avere una concentrazione troppo elevata di additivi livellanti altrimenti ciò può causare la rarefazione dei pori per unità di superficie.

\* Micro da "Zntororfinish" - Tokio

---

## **BAGNI AD ALTO CONTENUTO DI ZOLFO (O SOLFO)**

E' una variante che sfruttando la caratteristica della scarsa resistenza alla corrosione dei bagni brillantanti contenenti la molecola di saccarina, tendono ad ottenere lo stesso effetto dei bagni precedenti.

### **• BAGNI A TRIPLO STRATO**

Sono bagni di nichel a tre strati:

- 1° strato formato da un elettrodeposito ottenuto da un bagno di nichel semilucido classico
- 2° strato formato da uno strato di nichel lucido normale o nichel lucido livellato
- 3° strato formato da un elettrodeposito microfessurato o microporoso

La funzione di questo deposito è quella di formare un piccolo deposito di nichel avente uno spessore limitato, ma non continuo rotto uniformemente da piccole fessure o pori, che hanno la funzione di distribuire la corrente di corrosione galvanica dovuta alle Siem originatesi da una pila galvanica sulla superficie dei pezzi, in un'area più estesa possibile, residui su uno o più grossi pori. Usando un esempio banale si può paragonare la corrosione, al diverso modo di affondare sulla neve, di una persona che cammina con o senza gli sci.

I metodi per ottenere questo effetto sono:

- Bagni microfessurati
- Bagni microporosi
- Bagni ad alto contenuto di zolfo

---

## • NICHELATURA AL SOLFAMMATO

E' un tipo di processo che fornisce un deposito morbido, non fragile, anche ad elevati spessori, con basse tensioni interne, particolarmente adatto per elettroformatura e recentemente nei processi di metallizzazione della plastica, quando si desidera ridurre oppure eliminare il rame intermedio

La composizione tipica è:

- Solfamato di Nichel  $(\text{SO}_3\text{NH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  pari a 450 ÷ 650 g/l
- Cloruro di Nichel  $\text{NiCl}_2$  pari a 10 g/l
- Acido borico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pari a 30 ÷ 40 g/l

Le soluzioni più diluite servono quando il tempo di trattamento non è un problema.

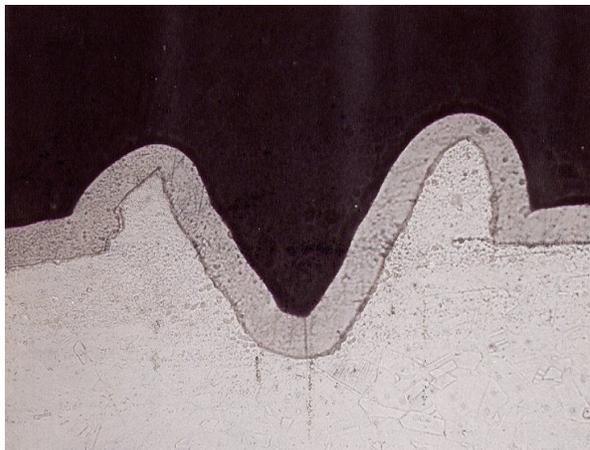
Quelle più concentrate quando invece è il contrario.

La densità di corrente utilizzabile è in funzione diretta della temperatura di esercizio, così che a 25÷30°C si possono usare d.d.c. di 10÷15 Amp/dm<sup>2</sup>, mentre a 70°C si può arrivare a 25-30 Amp/dm<sup>2</sup>.

Il pH di esercizio varia da 3÷5 e per abbassarlo si usa acido **SOLFAMMICO**.

Quando si debba ottenere un deposito molto morbido, come le lamiere forate dei rasoi elettrici, ed i tubi per colorare i tessuti, allora si aggiungono piccole quantità di saccarina, o meglio 1÷3 Nastelin solfitato sodico. Queste piccole quantità di prodotti acetilenici possono essere usate, ma sempre con moderazione, specie se poi gli elettrodepositi devono subire delle lavorazioni con la fiamma ossidrica, o dei robusti trattamenti termici.

Quando si debba raggiungere il risultato di un deposito con tensioni interne nulle, allora occorre ridurre fino a meno 5g/l il Cloruro.



R.Contin 90

---

Il rapporto esistente tra Temperatura, densità di Corrente e spessore del deposito, è il seguente:

<b>Temperatura °C</b>	35	40	45	50	55	60	65	70
<b>Densità di Corrente A/dm<sup>2</sup></b>	1,1	2,7	4,3	8,1	13,5	17,8	21,6	32
<b>Velocità di deposizione, approssimativa µm/h</b>	12	31	50	94	156	206	250	375

**Relazione fra temperatura della soluzione, densità di corrente e velocità di deposizione per ottenere depositi a tensioni interne nulle con il procedimento “Ni-Speed”.**

Molta attenzione occorre avere nel riscaldamento delle soluzioni, perché riscaldamenti locali elevati, possono causare la decomposizione del Solfammato, con la conseguenza di infragilire il deposito.

L'aggiunta di cobalto alla soluzione di Ni-Solfammato, contribuisce ad elevare la durezza del deposito di nichel che normalmente è di 250 HV come illustrato nella seguente tabella.

Aggiunte di cobalto g/l di ioni metallo	Densità media di corrente usata per tutte le determinazioni A/dm <sup>2</sup>	Microdurezza		Contenuto di cobalto del deposito percentuale	Tensione di trazione	
		Densità di corrente dove la durezza è stata misurata A/dm <sup>2</sup>	Carico di 50 g HV		MN/m <sup>2</sup>	Kgf/mm <sup>2</sup>
1,05	4	3,7	414	7,0	30	3
	8	6,5	344	5,4	50	5
	15	11	309	5,2	60	6
	30	23	283	4,4	40	4
3,29	4	3,4	20,5	20,5	90	9
	8	6,2	18,9	18,9	70	7
	15	9,7	17,8	17,8	80	8
	30	19	15,7	15,7	60	6
4,85	4	4,1	31,5	31,5	110	11
	8	6,9	31,5	31,5	100	10
	15	11	29,5	29,5	100	10
	30	26	27,0	27,0	80	8
9,70	4	3,5	50,5	50,5	140	14
	8	6,5	48,5	48,5	120	12
	15	11	43,0	43,0	100	10
	30	23	32,5	32,5	90	9

**Influenza delle aggiunte di cobalto e della densità di corrente sulla microdurezza, sul tenore di cobalto e sulle tensioni interne del deposito.**

---

- **BAGNO DI NICHEL WOOD**

E' un bagno di nichel al cloruro.

Agli inizi, parecchi anni fa, era nato come un bagno misto, cloruro/solfato per esaltare la caratteristica del cloruro come agente che conferisce potere penetrante alla soluzione di nichelatura. Però sotto questa forma non ha avuto molte applicazioni.

Successivamente però è stato modificato ed utilizzato per le sue caatteristiche di "Attivatore di superfici passivate, ossidate o costituite da metalli che non permettevano ricoprimenti metallici aderenti: acciaio inox, incomel, ecc.

E' formato da:

- Acido cloridrico 100 -110 g/l
- Cloruro di nichel 190 ÷ 210 g/l
- pH 1 Temp. ambiente non superiore ai 25° C
- Tempo trattamento 1 ÷ 2'

La prima funzione è quella di sviluppare idrogeno, per ridurre ossidi e/o passivazioni presenti sulla superficie da trattare.

La seconda, è quella di depositare uno strato di nichel al 100 per 100 privo di sostanze organiche, e quindi non passivo.

Quando si lavora con materiale base ferroso, parte di questo passa in soluzione per l'attacco chimico che gli porta l'acido cloridrico.

Quando la concentrazione in ferro supera i 40 gr/l il bagno va sostituito.

Se si dovesse lavorare in continuità e con superfici grandi (quindi tanta corrente impiegata) il bagno può riscaldarsi e quindi l'intacco del mantello base essere pericoloso.

Occorre prevedere pertanto, qualora si dovessero verificare queste condizioni, ad attrezzare l'impianto di idonei apparati di raffreddamento. Inoltre anche in condizioni normali, per la forte concentrazione di Hcl, il bagno "fuma" quindi non sarebbe male che oltre una buona aspirazione si provvedesse a dei coperchi di protezione.

Per le attrezzature l'acciaio inox e il Pb non sono adatti.

Sono adatti, titanio, PVC, PP, PVDF.

- 
- Il metallo può essere formato da solfato o cloruro;
  - I riducenti da boroidruro, idrazina, Boranati, Sodio ipofosfito;
  - Gli stabilizzanti da tiourea, mercapto composti, idruri, bromuri;
  - Gli agenti complessanti da citrati, lattati, acetati, pirofosfati derivati dall'acido glicolico.
- 
- Il pH da 8,5 a 14
  - Spessore 10 ÷ 11 µ/h.
  - La Temp. Varia da 26 ÷ 95°C, ovviamente la temperatura di 95° non è applicabile per gli oggetti di plastica deformabili

---

- **NICHELATURA CHIMICA ACIDA**

E' quella più usata nell'industria, anche in funzione della diversificazione delle esigenze industriali richieste. Si possono enumerare le seguenti:

- a) opaca
- b) semilucida
- c) lucida
- d) a basso - medio - alto contenuto in fosforo
- e) con occlusione di sostanze inerti per aumentare il potere antilubrificante e antifrizione (es. teflon)
- f) con occlusione di diamanti, abrasivi artificiali, carburo di silicio, per aumentare la
- g) durezza e la resistenza all'abrasione (vedi cilindri per industria automobilistica)

Anche in questo caso il metallo viene fornito da solfato e/o cloruro di nichel.

I riducenti, gli stabilizzanti, i complessati, sono in pratica gli stessi del nichel chimico alcalino, mentre variano sensibilmente gli altri parametri come:

- pH che varia da 4,4 ÷ 5,1
- Temperatura da 78 ÷ 93°C.
- Spessore 12,0 ÷ 23 µ/h

Le vasche e le attrezzature devono essere di materiale plastico liscio, inerte, resistente ad alte temperature.

Nel caso di una temperatura di utilizzo di 93 °C, si usa acciaio inox, protetto anodicamente con speciali apparecchiature, che hanno la funzione di polarizzare la vasca anodicamente, in modo che non ci sia deposizione metallica sulle pareti.

L'aspirazione è necessaria, la filtrazione pure.

Occorre tener presente che le pompe filtro non devono avere parti metalliche a contatto con la soluzione per non provocare deposizioni di nichel su queste.

---

- **BAGNI DI NICHEL PER ROTOBARILE**

Sono essenzialmente dei bagni di Watts, modificati un po' nella composizione e concentrazione dei sali.

Le condizioni di esercizio, come temperatura e pH, rimangono le stesse dei bagni statici. Cambiano invece le densità di corrente usate e le relative tensioni di esercizio; ciò perché la minuteria caricata nel barile, ha una superficie molto più elevata rispetto a quella che si riscontra in un bagno statico di volume equivalente. Inoltre, la tensione applicata deve essere molto più alta, perché deve far passare la corrente attraverso i fori del barile, che comporta una sezione conduttrice inferiore.

Ne consegue che la d.d.c. sui pezzi, risulta limitata e quindi il tempo per raggiungere un determinato spessore, risulta notevolmente aumentato.

La tensione usata normalmente non è inferiore ai 12 Volt.

La velocità di rotazione del barile è di circa 8-12 giri al minuto, a seconda del materiale che si deve trattare (è preferibile predisporre una regolazione della velocità, con un INVERTER).

La corrente assorbita dipende dalle variabili della soluzione, ma anche dal grado di perforazione del barile, che non dovrebbe mai essere inferiore al 20% della superficie delle pareti del barile.

A titolo di esemplificazione, un barile con chiave 320 e lunghezza 100, con applicata una tensione di 13 Volt, assorbe 220÷250 Amp e produce uno spessore oscillante dai 6-8  $\mu$  ogni ora.

Esistono soluzioni che favoriscono l'aumento della d.d.c. applicabile; sono soluzioni nelle quali la concentrazione del cloruro di nichel è portata a 90 g/l, dai 60 convenzionali.

Migliori risultati sono ottenibili usando cloruro sodico anziché cloruro di nichel, sostituendo in tutto od in parte quest'ultimo.

I depositi risultano più bianchi, con minori macchie giallastre, molto più penetranti, ma occorre stare attenti quando si deve dare uno spessore significativo (ad es. 10÷12  $\mu$ ), perché il deposito ottenuto con questi bagni risulta più fragile.

Completiamo questa breve rassegna sulla nichelatura, presentando un riassunto degli effetti e delle impurezze nei bagni di nichelatura e metodi di purificazione, secondo i rapporti dell'AMERICAN ELECTROPLATES SOCIETY ReserchProject N°5.

Impurezza	Intervallo considerato (ppm)*	Bagno	Aspetto	Aderenza	Duttilità	Durezza	Resistenza alla corrosione nella prova alla nebbia salina	Potere penetrante	Tecnica per la rimozione
Cromo Plating, 1953 Vol.40, pp.1391-1440	Cromo <sup>III</sup> 0-250	Watts pH 2.2	Nessun effetto sino a 50 ppm; per valori superiori i depositi sono più lisci e a grana più fine	Non varia purchè vengano mantenute corrette condizioni di deposizione	Diminuisce dopo 12,5 – 25 ppm	Diminuisce per tutte le concentrazioni	Diminuzione generale della resistenza alla corrosione	Piccolo aumento	La rimozione per via elettrolitica non è soddisfacente. Riduzione del Cr <sup>VI</sup> a Cr <sup>III</sup> , con nichel metallico. Per valori bassi del pH (< 3,0) e agitando la soluzione il Cr <sup>III</sup> viene eliminato. Innalzando la temperatura sino a 75°C, mantenendola parecchie ore e precipitando ad alto pH (5,2-5,5) con carbonato di nichel.
	0-50	Watts pH 5.2	Tutti i depositi ruvidi		Diminuisce dopo 5 ppm	Aumenta all'aumentare della concentrazione		Piccolo aumento	
	0-250	Co-Ni pH 3,75	Nessun effetto sino a 75 ppm; quindi i depositi organici diventano biancastri e i depositi di Co-Ni hanno tensioni interne di valore più elevato		Diminuisce dopo 50ppm	Leggero aumento (massimo per 12,5ppm)		Piccola riduzione	
	0-125	Organico pH 3.2			Diminuisce dopo 25ppm	Diminuisce (minimo per 12ppm)		Piccolo aumento	
	Cromato <sup>+</sup> 0-70	Watts pH 2,2	Deposito più bianco	Nessuna variazione per il pH e il Cr <sup>III</sup> vengono tenuti accuratamente sotto controllo	Diminuisce del 9-16%	Diminuisce per tutte le concentrazioni	Forte aumento nei depositi spessi e per elevate concentrazioni; altrimenti non vi sono grandi variazioni	Diminuzione	
	0-15	Watts pH 5,2	Depositi ruvidi per la precipitazione del Cr <sup>III</sup> . Imbianchimento del deposito.		Diminuisce del 55-85%	Aumenta del 43% per 15 ppm		Piccolo aumento	
	0-40	Co-Ni pH 3,75	Nessuna variazione		Diminuisce del 33-60%	Generalmente diminuisce ma in misura variabile	Piccola diminuzione per qualsiasi spessore e concentrazione	Piccola diminuzione	
	0-35	Organico PH 3.2	Nessuna variazione		Diminuisce del 25-50%			Piccolo aumento	

\*ppm – part per milione

+ in tutte le prove con l'impurezza di cromato era presente anche un po' di Cromo<sup>III</sup>. La concentrazione del Cromo III fu mantenuta sotto le 40 ppm

---

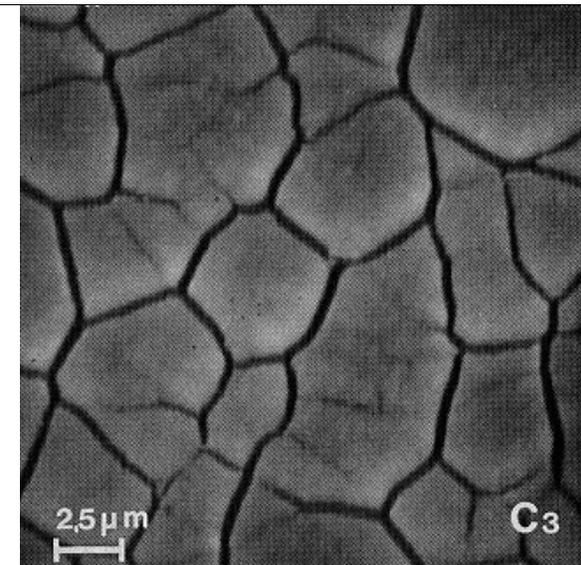
## **CROMATURA**

E' un importantissima lavorazione della Galvanostegia, forse insieme alla nichelatura tra le più importanti.

Nella maggior parte dei casi, il nichel lucido, opaco, o satinato ottenuto nei rispettivi bagni, viene poi cromato, per conferire agli oggetti così trattati, un migliore aspetto estetico, una maggiore resistenza all'ossidazione atmosferica ed alla corrosione, una maggiore resistenza all'abrasione.

La cromatura di per sé non si limita soltanto a questa funzione di miglioramento tecnico/estetico di oggetti preventivamente trattati con altre finiture: nichel lucido, nichel satinato, rame ecc., per cui questa applicazione viene chiamata Cromatura decorativa, ma anche a fornire depositi di spessori molto più consistenti (anche 1000-2000  $\mu$ ) allo scopo di indurire superfici destinate a forti sollecitazioni meccaniche, diminuire l'attrito su parti meccaniche destinate ad un contatto dinamico tra loro, a produrre superfici dure, speculari, resistenti per stampi particolari, destinati all'industria della plastica, della lavorazione del vetro, della meccanica.

Questa branca della Cromatura viene chiamata comunemente come cromatura dura, oppure a spessore, oppure funzionale.



\*Foto al microscopio stereo di un deposito di Cromo microfessurato

\*Micro da “Galvanotechnik”

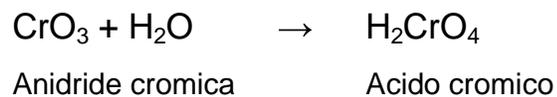
---

- **CROMATURA DECORATIVA (esavalente)**

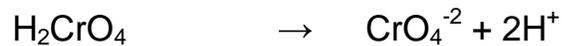
Il principale componente dei bagni di Cromatura esavalente è il prodotto  $\text{CrO}_3$  (chiamato impropriamente acido cromico) che è un triossido di cromo il cui vero appellativo è Anidride Cromica, nel quale il cromo non si trova allo stato trivalente, ma allo stato esavalente e quel che più conta come anione (Bertorelle). Non potrebbe quindi da quanto abbiamo visto finora, migrare al catodo per esservi depositato.

Vi sono molte teorie, ma nessuna sufficientemente dimostrata, del meccanismo che porta alla deposizione del cromo al catodo.

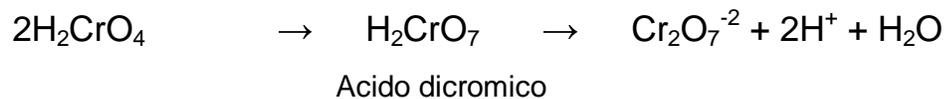
Una di queste, la più verosimile (riportata da Donald L. Snyder in *Metalfinishing*) è che l'anidride cromica si trasformi con la dissoluzione in acqua in acido cromico secondo la seguente reazione



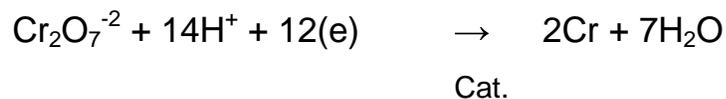
E poi



E successivamente



Per finire, ma solo in presenza di catalizzatori in



I prodotti o radicali che CATALIZZANO questo fenomeno sono in linea storica o di importanza :

- Solfati che forniscono lo ione  $\text{SO}_4^{-2}$
- Ioni Fluoridrici che forniscono lo ione  $\text{F}^-$
- Ioni Fluorisilicici che forniscono lo ione  $\text{SiF}_6^{-2}$

Questi radicali devono però avere un rapporto con la concentrazione in  $\text{CrO}_3$  ben definito.

Ad esempio per l'acido solforico che fornisce l'  $\text{SO}_4^{-2}$  il rapporto tra  $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  deve essere attorno a 100.

Un bagno costituito soltanto da anidride cromica non fornisce alcun deposito di cromo, ma solo una patina bruna iridescente.

Un eccesso di  $\text{SO}_4$  o di altro radicale catalizzatore fa diminuire il potere penetrante del bagno ed aumentare la bruciatura ad alte d.d.c.

Un difetto di catalizzatore porta alla formazione di patine iridescenti nelle basse d.d.c. e a depositi teneri ed opalescenti.

Quest ultimo difetto si nota facilmente osservando l'amperometro di bagno in esame: si noterà un ripetitivo fluttuare periodico della corrente.

Il rendimento dei bagni di cromatura è molto basso. Come si è visto in precedenza il suo equivalente elettrochimico pratico è 0,032 che equivale ad un rendimento di ~10%.

Riportiamo due tabelle, estratte dal testo del Prof. Bertorelle "Trattato di Galvanotecnica" relativa ai limiti di cromatura splendente e spessore, d.d.c., durata dell'elettrolisi in funzione dello spessore dei depositi.

### Limiti di cromatura splendente

(Bagno: 250 g/l  $\text{CrO}_3$  + 2,5 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Metallo del catodo	Temperatura del bagno (°C)		Intervallo utile della densità di corrente		Tempo di elettrolisi per uno spessore di 0,005 mm (minuti)
			Limite inferiore (A/dm <sup>2</sup> )	Limite superiore (A/dm <sup>2</sup> )	
Rendimento di corrente per una densità di corrente media (%)					
Ottone e rame...	35	11	2,6	7,5	76
	40	13	3,1	11,0	44
	45	15	4,7	20,0	21
	50	17	5,0	25,0	15
Ferro e acciaio...	35	7	2,5	3,5	255
	40	10	2,5	6,5	96
	45	12	2,6	10,5	50
	50	13	2,7	16,0	30
	55	14	2,6	21,5	21
Nichel elettrolitico	35	9	3,2	6,0	116
	40	12	3,2	10,5	50
	45	17	2,7	15,5	29
	50	15	2,4	22,0	19

**Spessore, densità di corrente e durata dell'elettrolisi per depositi  
da bagni di cromatura**

(rendimento catodico 11%)

Spessore in mm	G/dm <sup>2</sup>	Ah richiesti	A min richiesti	Minuti per ottenere il deposito a diversi A/dm <sup>2</sup>										
				5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	25,0	30	40	50
0,000254	0,0177	34,4	0,567	6,1	4,1	3,1	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,0	0,76	0,61
0,000375	0,0277	51,1	0,856	9,2	6,1	4,6	3,7	3,1	2,6	2,3	1,9	1,5	1,4	0,92
0,000508	0,0366	67,8	1,11	12	8,1	6,1	4,9	4,1	3,5	3,1	2,5	2,0	1,5	1,2
0,000629	0,0455	85,6	1,44	15	10	7,6	6,1	5,1	4,4	3,8	3,1	2,6	1,9	1,5
0,00076	0,0544	102	1,78	18	12	9,3	7,6	6,1	5,2	4,6	3,8	3,1	2,3	1,9
0,00102	0,0732	133	2,33	24	16	12	9,8	8,1	7,0	6,1	5,0	4,1	3,1	2,5
0,00127	0,0912	166	2,88	31	21	16	12	10	8,7	7,7	6,3	5,1	3,9	3,1

I bagni di cromatura devono essere fortemente aspirati per evitare che l'aerosol si propaghi nell'ambiente e venga aspirato dagli operatori, provocando ulcerazioni e tumori all'apparato respiratorio.

Il riscaldamento dei bagni decorativi, che funzionano a basse temperature (25-31°C), viene di solito fatto con riscaldatori elettrici, protetti da piombo, titanio (se non ci sono fluoruri), PVDF.

Da evitare Polipropilene, gomma, siliconi, perché l'anidride cromica è un forte ossidante e distrugge questi composti come ben sanno alcuni improvvisi costruttori.