

# ELETTRODEPOSIZIONE DI ZINCO,LEGHE di ZINCO E LORO POST TRATTAMENTI

<b>1. Lo Zinco e la sue proprietà : protezione anticorrosiva .....</b>	<b>pag. 2</b>
- Introduzione	
- La duplice azione protettiva dello zinco	
<b>2. La zincatura elettrolitica.....</b>	<b>pag. 3</b>
- Un po' di storia	
- Finalità e impiego	
<b>3. Bagni cianalcalini.....</b>	<b>pag. 5</b>
- Ad alto contenuto di zinco e cianuro (tradizionale)	
- A medio contenuto di zinco e cianuro	
- A basso contenuto in zinco e cianuro	
- Caratteristiche e condizioni d'impiego	
<b>4. Bagni alcalini esenti da cianuri.....</b>	<b>pag. 7</b>
<b>5. Bagni acidi.....</b>	<b>pag. 10</b>
- Bagni opachi	
- Bagni lucidi	
<b>6. Trattamenti di conversione cromica.....</b>	<b>pag.12</b>
- Cromatazione azzurra - iridescente - verde .	
- Cromatazione nera	
- Passivazioni esenti da cromo trivalente	
<b>7. Deidrogenazione.....</b>	<b>pag. 15</b>
<b>8. Post trattamenti sigillanti (sealer o top-coat) .....</b>	<b>pag. 16</b>
<b>9. Controllo dei processi : difetti a correzioni.....</b>	<b>pag. 18</b>
- Controllo chimico e cella di Hull	
- Correzione difetti	
- Metalli inquinanti nei bagni e loro azione	
<b>10. Controllo dei rivestimenti.....</b>	<b>pag. 23</b>
- Misura dello spessore e prove resistenza alla corrosione	
- Tabella tipo capitolato	
<b>11. Le leghe di zinco.....</b>	<b>pag. 25</b>
- Il principio	
- Lo zinco-nichel	
- Lo zinco/ferro e lo zinco/cobalto	
<b>12. Ruolo della zincatura.....</b>	<b>pag. 29</b>
- Ambiente e corrosione	
- L'aspetto economico	
- La posizione della zincatura elettrolitica	
<b>13. Le applicazioni.....</b>	<b>pag. 31</b>
<b>14. Tabelle</b>	

## **Introduzione**

Lo zinco è un metallo conosciuto fin dai tempi più antichi come componente dell'ottone (lega con rame), ma allo stato libero lo si conobbe all'inizio del medioevo ed allo stato puro fu isolato solo nel 1695 dal ricercatore Homberg. In natura è senza dubbio abbondante sulla terra e si trova nei suoi minerali (Blenda). Lo zinco è tra i metalli non nobili quello che ha l'impiego più vasto e diversificato. Da secoli è usato quale ottimo rivestimento in grado di garantire una protezione efficace, duratura ed economica dell'acciaio. I principali sistemi di protezione dell'acciaio con lo zinco, diversi in funzione delle caratteristiche dei particolari da proteggere e dell'ambiente in cui saranno installati, sono la zincatura a caldo e la zincatura elettrolitica.

### Caratteristiche fisiche

-peso specifico : 7,133 gr/cm<sup>3</sup>

-punto di fusione : 419°C

## **La duplice azione protettiva dello zinco**

È nozione comune che il grande nemico dell'acciaio è la ruggine: questo prodotto di ossidazione si forma in presenza di aria e di umidità e sfaldandosi continuamente, mette a nudo l'acciaio sempre più in profondità fino alla sua totale distruzione. È ben noto l'eccellente potere protettivo dello zinco nei confronti del ferro; solo il cadmio può competere con lo zinco nel valore protettivo, ma la sua tossicità e le attuali normative ne limitano l'impiego alla protezione di articoli più pregiati tecnicamente, soprattutto quando non è ammesso infragilimento del metallo-base per assorbimento di idrogeno.

L'interpretazione del fenomeno di protezione dello zinco nei confronti dei metalli ferrosi è di natura elettrochimica. Ogni metallo ha un suo potenziale elettrochimico.

Infatti se consideriamo i loro potenziali (-0,76V per lo zinco e -0,44V per il ferro) depositando uno strato del primo sul secondo metallo si forma, in presenza di agenti atmosferici, una coppia voltaica in cui l'elettrodo solubile (anodo) è lo zinco.

Quando due metalli si trovano immersi in un elettrolito si ha un passaggio di elettricità (corrente) come in una "pila" ed il metallo che occupa il posto più elevato nella scala (più elettronegativo) si corrode mandando in soluzione i suoi ioni.

La zincatura protegge l'acciaio in maniera doppia: una di carattere fisico, dovuta alla compattezza ed allo spessore dello strato di zinco che isola materialmente l'acciaio dall'ambiente circostante, ed una di carattere elettrochimico nelle zone in cui, per un motivo qualsiasi, venga a mancare la protezione fisica. Come già detto ciò significa che, in caso di formazione di una pila Zn-Fe, lo zinco si "sacrifica" proteggendo il ferro nelle zone danneggiate accidentalmente.

Finché sarà presente lo zinco, e questo funzionerà da elettrodo solubile (anodo), il sottostante ferro rimarrà inalterato o quasi. Questa protezione viene anche definita "protezione anodica".

### **Un po' di storia**

I primi brevetti riguardanti la zincatura elettrolitica riguardano bagni a reazione acida e risalgono al 1900 (Hanson Van Winkle - U.S.A.). Dieci anni dopo si ebbe un notevole progresso con lo studio sistematico dell'influenza delle variazioni del pH sulle caratteristiche dell'elettrolita e con la messa a punto dei metodi di analisi: In seguito si sviluppò l'industria del nastro di acciaio zincato in continuo e nel 1933 si è arrivati alla zincatura del filo di ferro. Dopo questa data non vi furono per i bagni acidi progressi importanti, malgrado la spinta della seconda guerra mondiale.

All'inizio degli anni '60 sono apparsi i primi brevetti per bagni a reazione acida con additivi brillantanti, degni di essere definiti tali. I nuovi bagni di zincatura acida fecero il loro ingresso nell'elettrolisi industriale molti anni dopo; in concomitanza con le prime leggi sulla tutela dell'ambiente (controllo degli scarichi industriali e imposizione di depuratori).

Per quanto concerne i bagni cianoalcalini i primi accurati studi vennero fatti nel 1921 negli Stati Uniti. Nel 1941 Hull e Verlund hanno pubblicato un importante studio sulla composizione dei bagni per zincatura cianoalcalina lucida.

Questo lavoro è tuttora valido anche se studi più recenti hanno notevolmente ridotto il contenuto in zinco e cianuro delle soluzioni cianoalcaline.

Si tenga presente che i Sigg.ri Hull e Verlund facevano parte del servizio ricerche della società statunitense Du Pont di Nemour che, all'epoca, era una delle maggiori produttrici mondiali di cianuro.

### **Finalità e impiego**

Per zincatura si intende un rivestimento di zinco metallo su acciaio ottenuto per via elettrolitica in una soluzione di sali.

Il rivestimento elettrolitico (5-12 micron max 30) si presenta molto uniforme; la regolarità dello spessore presenta un vantaggio molto importante per i particolari delicati e precisi, in quanto le tolleranze sono mantenute senza bisogno di finiture complementari. Questa caratteristica rende la zincatura elettrolitica particolarmente idonea per pezzi di piccole e medie dimensioni: viti, perni, bulloni.

A seconda del tipo di materiale da trattare vengono utilizzati impianti a rotoburatto o a telaio.

Altre applicazioni della zincatura elettrolitica sono realizzate nel campo della lamiera d'acciaio: questo trattamento viene fatto con impianti in continuo, che consentono di ottenere dei rivestimenti uniformi e di bell'aspetto. Inoltre si ottiene con bassi spessori una resistenza soddisfacente alla corrosione.

## Preparazione del materiale da zincare

Come tutti i trattamenti galvanici la preparazione della superficie e' molto importante, in modo da ottenere una buona aderenza del deposito

Le fasi preliminari tipiche sono:

- sgrassaggio chimico per l'eliminazione dei depositi oleosi e dei residui di lavorazione.
- sgrassaggio elettrolitico per potenziare con lo sviluppo gassoso l'azione chimica del bagno.
- decapaggio con acido cloridrico o solforico per l'eliminazione di calamine e ruggine .

Le varie fasi di trattamento vanno scelte in funzione del manufatto da zincare.

Il sempre crescente fabbisogno di materiali costruttivi zincati ha portato, nel corso degli anni, a particolari sviluppi dei molti e svariati procedimenti di zincatura.

Poiche' uno dei principali vantaggi della zincatura risiede nella economicità del processo, e' del tutto ovvio che si sia osservata una crescente tendenza all'impiego di pezzi sottoposti a questo trattamento.

Gli attuali studi puntano allo sviluppo di elettroliti con i quali si possano ottenere depositi più uniformi (minime differenze fra alta e bassa densità di corrente) con migliori caratteristiche fisiche (resistenza alla corrosione).

Ci stiamo riferendo ai bagni allo zinco che oltretutto essendo esenti da cianuri ed avendo un basso contenuto in zinco, non presentano seri problemi per le acque di scarico.

La seguente tabella riporta in percentuale la diffusione degli elettroliti attualmente utilizzati nell'industria galvanica.

tipo di zinco	quota di mercato
alcalino con cianuro	5%
acido	45 %
alcalino esente da cianuro	50 %

## BAGNI CIANALCALINI

I parametri indicati nel 1941 da R.Hull e Verlund per il bagno cianalcalino ad alto contenuto di cianuro e zinco, pur essendo considerati ancora validi, hanno subito un riesame da parte di altri ricercatori spinti dai crescenti problemi dell'inquinamento delle acque di scarico. Attualmente vengono utilizzati i seguenti tipi di elettroliti:

### **Ad alto contenuto di zinco e cianuro (tradizionale)**

Composizione tipica	
Zn (da ossido di zinco)	40 g/l
NaCN (totale)	110 g/l
NaOH (totale)	65-85 g/l
potassio polisolfuro	0,5 g/l
additivi	secondo istruzioni del fornitore

Costanti da rispettare:

$$\frac{\text{NaCN}}{\text{Zn}} = 2.75$$

Anche se attualmente poco usato, questo elettrolita ha sempre dato ottimi risultati avendo nel contempo una semplicità di conduzione senza pari. Oggi una diversa sensibilità ed il costo proibitivo della depurazione ne stanno riducendo decisamente l'impiego.

### **A medio contenuto in zinco e cianuro**

composizione tipica:	
Zn	20-25 g/l
NaCN (totale)	50-65 g/l
NaOH (totale)	65-70 g/l
potassio polisolfuro	0.5 g/l
additivi	secondo istruzioni del fornitore

Questa e' stata la prima tappa nella riduzione della concentrazione del cianuro: come risultato un elettrolita che conserva gran parte delle qualità del bagno precedente , pur presentando una rilevante diminuzione della concentrazione di cianuro nel bagno e negli scarichi.

## **A basso contenuto in zinco e cianuro**

composizione tipica:	A	B
Zn (da cianuro di zinco)	7,5-12 g/l	7,5-10 g/l
NaCN (totale)	7,5-12 g/l	15-20 g/l
NaOH (totale)	75-85 g/l	75-85 g/l
Additivi	secondo istruzioni del fornitore	

La. composizione "B" si e' rivelata molto idonea nella zincatura di materiale eterogeneo e per grandi produzioni sia su impianti statici che a rotoburatto . Si e' inoltre sperimentato che concentrazioni di cianuro dell'ordine di 10-12 g/l costituiscono un punto nebuloso: Scendendo infatti al di sotto di questo valore cambiano completamente le caratteristiche dell'elettrodeposizione ed i brillantanti che si usavano per i bagni precedenti non sono più validi.

### **Caratteristiche e condizioni d'impiego**

#### **Preparazione:**

Nei bagni tradizionali era il potere sgrassante e soprattutto disossidante del cianuro a preparare le superfici per la. zincatura; con il diminuire della concentrazione del cianuro si rende indispensabile pensare ad un sistema di sgrassature efficienti.

#### **Temperatura di lavoro:**

I bagni tradizionali funzionano praticamente dai 20 ai 40 °C.

I bagni a basso zinco e basso cianuro lavorano bene sui 25 °C.

Additivi: Il bagno tradizionale fornisce da solo un deposito semilucido : via via che la concentrazione del cianuro diminuisce si fa indispensabile la presenza del brillantante senza il quale si ottiene un deposito grigio opaco a tutte le d.d.c.

Rendimento: Il rendimento di corrente catodica e' di circa il 70%.

Corrente catodica: 1 - 2,5 A/dm<sup>2</sup>

Potere penetrante:

Peggiora man mano il tenore di cianuro decresce.

Si rimedia con l'aggiunta di brillantante opportuno.

Filtrazione:

Continua (raccomandata).

In conclusione si può affermare che i bagni a, medio contenuto di cianuro sono affidabili e semplici da condurre. Il risparmio sull'abbattimento dei cianuri e' il punto di forza dei bagni a basso contenuto in cianuro; occorre dire che, per contro, essi necessitano di una conduzione decisamente più accurata con frequenti controlli di laboratorio.

## BAGNI ALCALINI ESENTI DA CIANURI

E' un bagno nato per ultimo ed ha richiesto il superamento di notevoli difficoltà nella sperimentazione e messa a punto della formulazione di base e della miscela che costituisce l'additivo brillantante. La sua diffusione e' stata ostacolata da alcuni difetti congeniti: il trattamento finale di brillantatura cromica (passivazione azzurra) genera una superficie di colore non uniforme. Ottimi risultati si hanno con il trattamento di passivazione tropicale.

Composizione tipica:

Zn (da sfere di zinco)	6,5-10 g/l
NaOH	75-100 g/l
Sodio carbonato	<70 g/l
additivi	secondo istruzioni del fornitore

Rendimento di corrente 70%.

### **bagni alcalini esenti da cianuro di nuova generazione**

I recenti sviluppi (ultimi 20 anni) registrati dalla zincatura alcalina esente da cianuro hanno permesso di fornire un rendimento migliore rispetto a quella cianalcalina ed una distribuzione del deposito migliore di qualsiasi altro tipo di zincatura.

Composizione tipica e caratteristiche:

Zn (da sfere di zinco)	8-14 g/l
NaOH (totale)	130 g/l
Sodio carbonato	<70 g/l
Ripartizione ottimale	1,7:1
Velocità di deposizione	0,5μ/m
Anodi insolubili	ferro dolce
Rapporto anodo/catodo	1

La concentrazione dello zinco va rigorosamente mantenuta nei limiti di 8-14g/l.

La dissoluzione dello zinco, in questo tipo di bagni, si ottiene con l'ausilio di una vasca esterna alla vasca di lavoro nella quale sono immersi cestelli anodici di ferro contenenti sfere di zinco (vedi schema).

Un additivo denominato generalmente "BASE" regola la distribuzione dello spessore del deposito cioè modera il rendimento nelle zone ad alta densità di corrente ed aumenta il rendimento nelle zone a bassa densità di corrente.

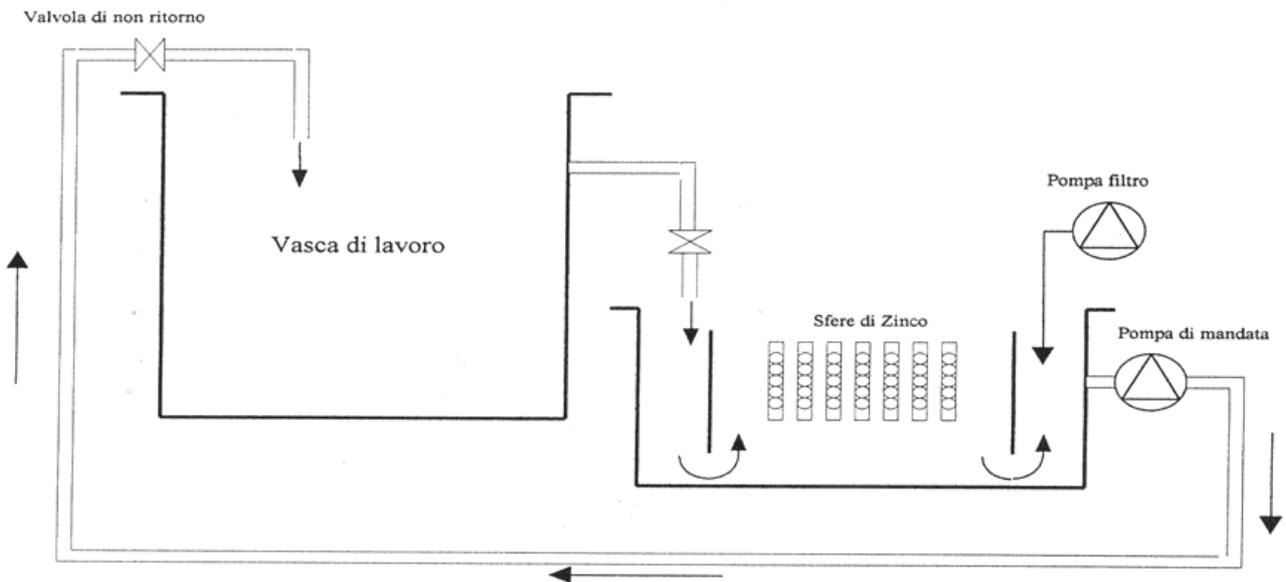
Il bagno viene fatto circolare con una pompa filtro che lo preleva dalla vasca di dissoluzione , lo invia a quella di lavoro e da questa ritorna per troppo pieno alla vasca di dissoluzione.

Correzioni della concentrazione di zinco possono essere prontamente effettuate aumentando o diminuendo il numero dei cestelli immersi nella vasca di dissoluzione oppure variando il livello del liquido nella vasca di dissoluzione, in pratica con una variazione della superficie interessata alla dissoluzione chimica.

A titolo indicativo per mantenere a regime una soluzione che lavora a 1000 A sono necessari 12 cestelli cilindrici lunghi 1 m e con diametro di 7,5 cm, riempiti di sfere di zinco.

E' importante che la vasca di dissoluzione sia attrezzata in modo da consentire di poter togliere i cestelli o di poterla svuotare del contenuto liquido (inviando la soluzione a una vasca di servizio) durante i periodi di sosta o quando la concentrazione dello zinco dovesse aumentare accidentalmente oltre i valori consigliati.

### SCHEMA IMPIANTO PER VASCA AUSILIARIA



Calcolando un rendimento di dissoluzione di 3,5 g/dm<sup>2</sup> per 1 ora a 25°C, per sciogliere effettivamente 14 Kg di zinco in 24 ore si devono immergere 93 Kg di sfere diam. 50 mm corrispondenti a circa 170 dm<sup>2</sup>.

Questi dati possono variare in funzione della temperatura della soluzione di soda caustica e dal tempo di reazione.

**Esempio di distribuzione di spessore espresso in  $\mu$   
in funzione della quantità di BASE presente nel bagno**

alta densita' di corrente

bassa densita' di corrente

15	8	11	3
----	---	----	---

**0 cc/ lt. BASE**

11	9	9	4
----	---	---	---

**5 cc/ lt. BASE**

9	8	8	8
---	---	---	---

**10 cc/ lt. BASE**

9	9	8	8
---	---	---	---

**20 cc/lt. BASE**

Conseguenza dell'azione svolta dalla BASE risulta essere:

- Risparmio nel consumo di metallo
- Risparmio di energia
- Risparmio di tempo
- Migliore produttività

## BAGNI ACIDI

### **Bagni opachi**

L'impiego di questi bagni e' riservato particolarmente all'industria del nastro e del filo di ferro (zincatura con impianti automatici a ciclo continuo).

La composizione del bagno tradizionale puo' essere riassunta nella seguente formulazione:

ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	150-300 g/l
ZnCl <sub>2</sub>	40-50 g/l
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20-30 g/l
NaCl	0-10 g/l

### **Bagni lucidi**

Verso il 1970, dopo una lunga ricerca e sotto la spinta del problema ecologico, e' stato introdotto industrialmente il primo tipo di bagno lucido.

Il primo bagno base messo a punto e' costituito da cloruro di zinco e cloruro di ammonio.

Come esempio vale la seguente formulazione:

ZnCl <sub>2</sub>	80-120 g/l
NH <sub>4</sub> Cl	160-240 g/l
additivi	secondo istruzioni del fornitore

Il tipo di bagno descritto ha come componente fondamentale il cloruro di ammonio ma, essendo nota la deleteria azione complessante dei sali di ammonio nella depurazione dalle acque di scarico, e' stato necessario esplorare altre formulazioni.

Dopo molti anni di ricerca e' stato possibile mettere a punto la seguente formulazione in cui il cloruro di ammonio e' stato sostituito dal cloruro di potassio. L'azione tampone, prima espletata dall'ammonio, e' affidata ora all'acido borico.

Composizione tipica:

ZnCl <sub>2</sub>	80- 100 g/l
KCl	80-200 g/l
H <sub>3</sub> B <sub>3</sub>	20-25 g/l
Additivi	secondo istruzioni del fornitore

Rendimento Il rendimento di corrente catodica e' di circa il 98-99%

Temperatura e pH di lavoro 18-30°C 4,8-5,2

Corrente 1,5 - 3 A/dm<sup>2</sup> (telaio) 0,5-1 A/dm<sup>2</sup> (rotobarile)

Filtrazione Continua

Gli additivi brillantanti utilizzati sono di natura organica ed hanno un'azione ,analoga a quella degli additivi per nichelatura lucida. E' necessario infatti utilizzare due tipi: uno avente azione di brillantante primario ed uno avente azione di brillantante secondario che agisce anche da riduttore del valore della tensione interfacciale e superficiale.

Il brillantante secondario ha inoltre uno spiccato favorevole effetto sul potere penetrante che nei bagni acidi e' piuttosto scadente.

Sviluppi nella deposizione elettrolitica della zincatura acida : zinco acido a caldo

Nuove ricerche significative nella zincatura acida sono state intraprese al fine di ottenere più alte conducibilità possibili da parte degli elettroliti :Utilizzando gli elettroliti a base di cloruro di potassio a più alta temperatura di esercizio ( 35-40 °C) si sono ottenute maggiori velocità di deposizione.

Vantaggi inattesi sono stati una migliore distribuzione dei depositi metallici e un aumento di duttilità degli stessi in confronto a quelli ottenuti con i processi di zincatura acida tradizionale.

#### **In conclusione i principali vantaggi dei bagni acidi sono:**

- Notevole lucentezza del deposito e alto potere livellante.
- Elevato rendimento che permette una velocità di deposizione superiore agli altri elettroliti.
- Minor infragilimento da idrogeno del metallo base.
- Nessuna difficoltà' di ottenere depositi di zinco su ghisa e su ampio spettro di acciai di varia qualita', incluso l'acciaio carbonitrurato.

#### **I principali difetti sono:**

- Notevole corrosione dell'impianto e delle strutture limitrofe.
- Migliore preparazione dei particolari da trattare dato che gli elettroliti alcalini posseggono anche un buon potere sgrassante.
- Minore duttilità del deposito che ne limita l'impiego ad alti spessori.
- Inferiore distribuzione di spessore del deposito rispetto alle soluzioni alcaline.

## TRATTAMENTI DI CONVERSIONE CROMICA

Scopo di questi trattamenti e' quello di migliorare la protezione contro la corrosione dei depositi di zinco. I trattamenti di conversione cromica dello zinco hanno da tempo assunto una fondamentale importanza nel campo della protezione galvanica. Per passivazione dello zinco si intende la realizzazione di uno strato superficiale non metallico ottenuto per "corrosione" chimica del deposito. In pratica la soluzione contenente cromo esavalente dissolve, ad un pH variabile da 0,5 a 2,5 un sottile strato di zinco (1-1,5 micron).

La formazione dei films di conversione e' dovuta alla reazione che avviene fra lo zinco e le soluzioni contenenti cromati e che porta alla formazione di uno strato superficiale contenente composti del cromo esavalente e trivalente. In ambiente cromatico l'ossidazione dello zinco favorisce la riduzione del Cr VI a CrIII.

Appena formati questi films sono gelatinosi e facilmente danneggiabili: asciugando si stabilizzano, induriscono ed acquistano una buona resistenza all'abrasione.

La brillantezza del deposito di zinco influenza il colore finale.

La temperatura di essiccazione ha importanza oltre che sul colore anche sulla resistenza alla corrosione.

Lo strato cromatato può assumere diverse colorazioni : blu chiaro-azzurro , giallo-iridescente, verde-oliva, nero.

La cromatazione dello zinco ha le seguenti finalità:

- Aumentare la resistenza alla corrosione.
- Migliorare l'aspetto delle superfici zincate.
- Fornire un buon ancoraggio per strati successivi.

L'impiego degli strati di conversione cromica e' noto da circa cinquant'anni: il primo brevetto e' del 1943.

Noto come "Cronak Proces" questo trattamento che prevede l'utilizzo di sodio bicromato (200 g/l) e acido solforico (6-9 g/l) permette di ottenere uno strato di conversione cromica di colore giallo con marcati riflessi rosso, verde, blu.

Il crescente interesse degli ultimi vent'anni verso la zincatura, sempre più competitiva rispetto agli altri procedimenti di protezione e la necessita' di ridurre per motivi ecologici il consumo di acido cromatico e suoi sali, hanno favorito la scoperta di nuove formulazioni a basso contenuto di cromo.

### **Cromatazione azzurra - iridescente - verde**

Nuove formulazioni, tuttora valide, hanno segnato una tappa basilare. L'evoluzione e' stata possibile grazie alla scoperta dell'azione catalizzante di Fluoruri e Cloruri.

Tali composti chimici hanno consentito di ottenere strati di conversione anche di colore azzurro chiaro e di aspetto lucido molto gradevole, ma di modesto valore protettivo. Nuovi sviluppi nella tecnica di cromatazione hanno portato a soluzioni contenenti cromo trivalente.

Singolare importanza rivestono invece, proprio dal punto di vista della resistenza alla corrosione, gli strati di conversione ottenuti in presenza di formiati e fosfati.

Il colore di questi films varia dal grigio-verde al marrone: grazie all'elevato valore protettivo superiore a quello ottenuto dagli strati di colore iridescente (noti anche col termine "tropicali") questo tipo di conversione si sta affermando nel settore automobilistico, aeronautico e meccanico. A sfavore di questo trattamento e' doveroso segnalare il maggior tasso di inquinamento che e' 4-5 volte maggiore dei comuni trattamenti di cromatazione.

## **Cromatazione nera**

Un capitolo a parte occorre riservare ai trattamenti di conversione cromica studiati per produrre strati di colore nero.

Sono noti due tipi di cui il primo, che prevede l'utilizzo di ammonio molibdato, e' stato totalmente abbandonato a causa del suo quasi trascurabile valore protettivo.

L'altro tipo e' un vero e proprio trattamento di conversione cromica: il film ottenuto contiene cromo esavalente, cromo trivalente e argento finemente suddiviso.

Il colore e' omogeneo e stabile nel tempo, ma la resistenza alla corrosione e' simile a quella degli strati di conversione azzurra.

Lo spessore del rivestimento di zinco non deve essere minore di 5 micron nelle zone critiche (cavita', spigoli) anche non venga disciolto in corrispondenza a questo durante la cromatazione.

Lo strato nero, quando e' ancora bagnato, viene facilmente rigato ed e' scarsamente resistente allo strofinio.

Parametri operativi:

Temperatura di lavoro	18 - 25 °C.
Tempo di immersione	0,5 - 3 minuti
pH della soluzione	1,5-- 2
concentrazione Zn	max 12 g/l

Le passivazioni nere hanno spessori molto importanti superiori ai 2 micron per la presenza nel film di un ossido organico metallico nero d'argento, di rame, di ferro o di cobalto

La cromatazione nera e' utilizzata specialmente per scopi decorativi, per impedire la riflessione della luce e per migliorare l'assorbimento di calore.

Esempi di applicazione fra i piu' noti:

apparecchiature elettroniche, apparecchi fotografici e ottici, particolari interni dell'automobile.

## **Alcune considerazioni sui trattamenti di conversione cromica**

Sul colore e sulla resistenza alla corrosione dei films di conversione cromica influiscono alcune variabili di notevole importanza.

Le piu' importanti sono : la concentrazione in cromo esavalente delle soluzioni, i catalizzatori presenti, il tempo di immersione, la temperatura.

In particolare e' stato dimostrato che la resistenza alla corrosione dei film di cromatazione e' una funzione diretta della quantità di cromo esavalente presente nello strato. Indagini condotte su films di cromatazione per mezzo di raggi X a fluorescenza, hanno consentito di comprendere che il tenore in cromo totale aumenta con l'aumentare del tempo di trattamento e che il film di cromatazione ottenuto su zinco proveniente da bagni alcalini non cianurati contiene piu' cromo di quelli ottenuti su zinco proveniente da bagni acidi.

Caratteristiche tecniche di due tipi di passivazione:

Le passivazioni azzurre hanno uno spessore < 0,5 micron ed un contenuto in cromo totale di 0,5-0,7 mg/dmq

Le passivazioni iridescenti hanno uno spessore di 0,5-2 micron ed un contenuto in cromo totale di 2-8 mg/dmq

## **Passivazioni esenti da cromo esavalente**

La direttiva europea n°2000/53CE relativa ai veicoli fuori uso ,che limita dal 2003 a 2 gr il contenuto totale di cromo esavalente per auto (contenuto attuale 5,5 - 8 gr di cui 1,5 proveniente dalla cromatazione dei rivestimenti) ed in pratica impone l'eliminazione totale del Cr VI ,ha portato a sviluppare delle tecniche alternative.Comunque non solo il settore automobilistico,ma anche altre industrie dall'edilizia all'elettrodomestico, sentono l'esigenza di rivedere le proprie finiture per la zincatura.

A causa del forte potere inibitore del cromo,le altre conversioni chimiche non sono state fino ad oggi prese in considerazione.

Allo stato attuale i processi realmente alternativi si basano su finiture contenenti cromo trivalente con o senza altri metalli.

Le passivazioni a base di Cr III si stanno imponendo come processi in sostituzione del CrVI.

Uno degli obiettivi importanti della ricerca del domani è scoprire altri inibitori vicini al cromo, ma meno inquinanti quali ad esempio:Mo,W,V,Nb,Ti,Zr, etc.

I film delle passivazioni a base di Cr III non si presentano sotto forma di gel, come nel caso delle passivazioni a Cr VI , ed hanno spessori inferiori , dell'ordine di 0,5 - 1 micron.

Gli ossidi che si formano in superficie conferiscono al film di passivazione una buona resistenza alla corrosione dopo i test di shock termico (1h a 120°C o 150° C.).

Tuttavia nei film di passivazione a base di Cr III vengono a mancare le proprietà autocatrizzanti tipiche delle cromatazioni con cromo esavalente grazie ad una elevata idratazione ed alla presenza di ottimi inibitori di corrosione come i cromati.

Questo aspetto puo' limitare, in alcune situazioni, la resistenza alla corrosione nei punti di maggior abrasione. Per questo diventa utile combinare il film di passivazione con un sigillante(top coat o sealer).

L'applicazione di queste finiture organo-minerali permette inoltre di ottenere film con i coefficienti d'attrito richiesti dalle diverse industrie automobilistiche.

La resistenza alla corrosione dei depositi realizzati a base di Cr III e' comunque il fattore determinante per l'accettazione di questi nuovi tipi di rivestimenti.

La valutazione del comportamento del deposito effettuata direttamente sul veicolo e' il criterio reale per la convalida dei rivestimenti anti-corrosione.

Rimane comunque valido il test in nebbia salina che permette rapidamente di confrontare il comportamento dei depositi e dei film di passivazione in un'atmosfera corrosiva.

La volonta' di eliminare l'impiego dei composti di Cromo esavalente, unitamente al miglioramento delle prestazioni anti-corrosione delle finiture su zinco, passera' inevitabilmente attraverso le diverse combinazioni di deposito di zinco leghe e di passivazioni a base di cromo trivalente.

Nella seguente tabella rileviamo le differenze generali tra Cr VI e Cr III

### **Meccanismo di protezione**

#### **CROMATAZIONE Cr VI**

- Film idratato
- Proprietà autocatrizzanti

-Contiene 20% di Cr VI

-Non resiste all'aumento della temperatura

#### **PASSIVAZIONI Cr III**

- Film più compatto
- Poco sensibile all'aumento della temperatura

-Non contiene Cr VI

-Non ha proprietà autocatrizzanti

-Gestione attenta per mantenere film lucidi con Cr III > 0.8 mg/dm<sup>2</sup>

-Per migliorare la protezione è necessario operare a caldo

## DEIDROGENAZIONE

Lo sviluppo di idrogeno durante la preparazione della superficie (decapaggio, sgrassaggio elettrolitico) e la zincatura, in particolare nel bagno cianurato, può provocare un infragilimento degli acciai.

In questo caso occorre prendere opportune precauzioni durante la preparazione dei pezzi: decapaggio con inibitore e sgrassaggio elettrolitico anodico.

Immediatamente dopo la zincatura sottoporre i pezzi a deidrogenazione.

Per alcuni materiali che devono subire tensioni meccaniche, sforzi particolari o conservare integre le proprie caratteristiche di elasticità (esempio tipico le molle), si rende indispensabile il trattamento di deidrogenazione.

Con questa operazione si perviene all'eliminazione dell'idrogeno che è il responsabile della fragilità del metallo zincato ed inoltre si ottiene una maggior resistenza alla corrosione.

La deidrogenazione viene effettuata inserendo il materiale da deidrogenare in un forno riscaldato a 180°C. (max 200°C.) per due o più ore in funzione dello spessore, e prima della passivazione che altrimenti risulterebbe danneggiata (essiccamento e fessurazione del rivestimento).

Si può rilevare la presenza di idrogeno sui particolari zincati riscaldandoli a 150°C in paraffina fusa: la formazione di piccolissime bollicine di gas sulla superficie indica presenza di idrogeno.

## POST TRATTAMENTI SIGILLANTI (SEALER O TOP COAT) per zinco e zinco leghe

Fino al 1986, le norme delle principali case automobilistiche europee richiedevano, per particolari zincati elettroliticamente una resistenza di 96 ore ( con 7 micron di zinco ) alla nebbia salina prima della comparsa di "ruggine rossa".

Negli anni a venire vengono imposte norme sempre piu' severe. I depositi elettrolitici non devono lasciare apparire "ruggine bianca" (ossicarbonati di zinco) prima di 200 ore di esposizione, dopo aver subito un riscaldamento in forno di 1 ora a 120°C, ed infine la "ruggine rossa" non deve manifestarsi prima di 400 ore di nebbia salina.

L'eccellente resistenza alla corrosione, assicurata dai depositi elettrolitici di zinco cromatati, non era piu' sufficiente a soddisfare le norme delle industrie automobilistiche.

Diverse vie sono state esplorate allo scopo di rinforzare lo schermo protettivo conferito dallo strato di cromato e per rendere quest'ultimo indifferente alle sollecitazioni termiche imposte dalla nuova norma. Ottimi risultati sono stati ottenuti con il sistema di finitura **ORGANO-MINERALE**, adatto per applicazioni su depositi di zinco e zinco-leghe (Zn/Ni,Zn/Fe) passivati con cromatazioni a base di cromo esavalente o cromitazioni a base di cromo trivalente.

Questo sistema viene chiamato anche " sigillatura " .

Esso consiste nell'includere al film di cromato particelle capaci di bloccare l'aggressione chimica (per esempio il cloruro di sodio) ed a liberare per scambio un cromato inibitore.

Nel momento dell'aggressione dello zinco da parte di cloruri o anioni acidi in generale, questi inibitori neutralizzano ,coadiuvati dai polisilicidi , l'azione corrosiva.

L'applicazione avviene mediante immersione (telai o cestoni) o mediante spruzzatura elettrostatica (particolarmente consigliata per la finitura nera).

Questo nuovo strato garantisce le seguenti caratteristiche:

- Ottima resistenza alla corrosione
- Ottima resistenza all'abrasione ed allo sfregamento

Il rivestimento organico-minerale cromatante implica la presenza di:

- Polisilicidi infinitamente piccoli (del diametro inferiore ad un centesimo di micron) che preservano e rinforzano le funzioni protettive dello strato.
- Polimeri organici che assicurano la coesione del rivestimento ed inoltre gli conferiscono un basso coefficiente d'attrito.
- Inibitori alla corrosione dello zinco fissati dai polisilicidi.

Questo sistema e' permeabile, mobile, resistente al calore ed inoltre vanno segnalate le sue proprieta' autocatratizzanti conferite dalla plasticita' dello strato finale e dalla mobilita' delle particelle attive che esso contiene.

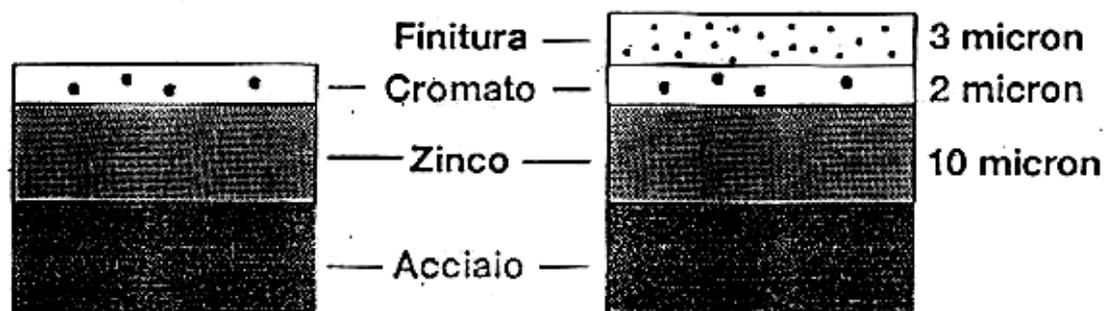
Oltre al sistema organo-minerale sopracitato vengono anche utilizzati altri sistemi sigillanti. I piu' comunemente usati sono:

**SEALER ORGANICI** : film a base di poliacrilati (elettricamente isolanti)

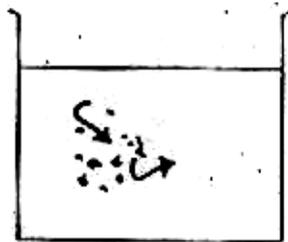
**SEALER INORGANICI** : film a base di silicati

# PRINCIPIO D'AZIONE

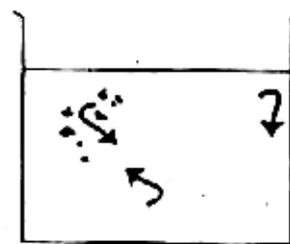
PROTEZIONE IN 2 TAPPE:



Cromatazione  
interattiva



Finitura  
multi-particelle



① Cromatazione  
interattiva:  
spessore 2 micron

② Finitura multi-particelle:  
deposito sulla  
cromatazione di uno  
strato di 3 micron,  
caricato di particelle  
attive

**Controllo chimico e cella di HULL**

Durante la lavorazione i bagni galvanici necessitano di continui controlli per poter ripristinare le condizioni ottimali di lavoro .

I bollettini tecnici, che vengono forniti assieme ai prodotti galvanici, sono sicuramente un indispensabile supporto per il controllo dei bagni e per la correzione degli eventuali difetti (vedi scheda esemplificativa di un bagno di zinco esente da CN).

Per una buona conduzione di un bagno di zincatura e' necessario effettuare periodicamente un controllo chimico di laboratorio dei componenti salini dell'elettrolita.

Il controllo degli additivi viene effettuato invece con l'ausilio della cella di Hull, il cui uso e' universalmente diffuso.

La cella di Hull e' un'unita' di controllo galvanico in miniatura in grado di produrre un deposito a tutte le densita' di corrente nei limiti contemplati dal trattamento su scala industriale.

Condizioni della prova:

Zincare il lamierino a 1 Ampere per 5 minuti

Il deposito evidenzia :

- 1 ) L'esatto tipo di film metallico che si ottiene dal bagno
- 2) Le condizioni del bagno, ivi compresi gli additivi, molti dei quali non possono essere controllati con altri mezzi
- 3) Le impurita' metalliche ed il modo di eliminarle
- 4) Il potere coprente ed il potere penetrante
- 5) L'aderenza del riporto di zinco al metallo base

Il controllo alla cella di Hull riduce la necessita' di frequenti analisi.

Segue esempio di tipica tabella difetti normalmente inserita nella scheda tecnica di utilizzo del processo utilizzato

<b>INCONVENIENTE</b>	<b>PROBABILE CAUSA</b>	<b>RIMEDIO</b>
<b>1-Scarsa distribuzione spessore zinco</b>	Basso contenuto in Base	Aggiungere 1÷2 ml/l per volta di Base fino a risultato ottimale. Controllare la gestione della vasca ausiliaria.
	Elevato contenuto in zinco >16 g/l	Aggiungere 1÷2 ml/l per volta Base fino a risultato desiderato.
	Soda caustica troppo bassa <120 g/l Mancanza di Brightener	Aggiungere 0,3-0,5 ml/l di Brightener. Aggiungere soda c.
<b>2-Mancanza d'aderenza e formazione di bolle</b>	Preparazione inadeguata	Correggere la preparazione. Alzare la temperatura.
	Temperatura sotto i 15°C. Concentrazioni saline troppo basse. Forte eccesso di Brightener	Analizzare i parametri e correggerli. Aggiungere: 2 ml/l di Purifier 2ml/l di Base Eliminare l'eccesso con l'elettrolisi. Aggiungere: 2ml/l Purifier
	Inquinamento metallico.	Eseguire depurazione elettrolitica selettiva. Evitare soste.
	Sosta prolungata in vasca senza corrente.	
<b>3-Opacità alle basse d.d.c.</b>	Mancanza di Brightener. Bassa conc.di soda	Aggiungere 0,2 ml/l di Brightener Analizzare e correggere
	Inquinamento metallico	Aggiungere : 2ml/l di Purifier Eseguire catodi selettivi
	Mancanza di Purifier Temperatura <15° C. Temperatura >30°C. Tenore in zinco >20 g/l d.d.c.media troppo bassa	Aggiungere 1÷2ml/l di Purifier Portare a 20 °C. Riportare a 25°C. Correggere Aumentare la d.d.c.
<b>4-Scarsa velocità di deposizione alle basse d.d.c.</b>	Mancanza di Base	Aggiungere : 2ml/l per volta di Base
	Mancanza di soda caustica Bassa temperatura <18°C. Basso zinco <10 g/l	Aggiungere dopo analisi Riscaldare l'elettrolita Analizzare e correggere con la soluzione di zinco e verificare la gestione della vasca ausiliaria.
	Impurezze metalliche.	Aggiungere 1÷2ml/l di Purifier. Depurazione selettiva.
<b>5-Scarsa velocità di deposizione alle alte d.d.c.</b>	Basso contenuto di zinco, inferiore ai 10 g/l	Analizzare e correggere con la soluzione di zinco e verificare la gestione della vasca ausiliaria.
	I Bassa temperatura inferiore ai 20°C. Eccesso di Base in rapporto al contenuto di zinco.	Alzare la temperatura .  Fermare l'alimentazione o aumentare la concentrazione di zinco.

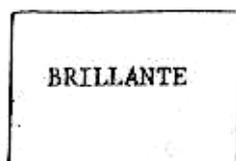
<b>6-Scarso potere penetrante</b>	Mancanza di soda caustica Eccesso di zinco. Temperatura >30°C. Insufficiente superficie anodica Scarsa d.d.c.in rapporto alla intensita' dell'agitazione Concentrazione troppo bassa di Base.	Analizzarne il contenuto e correggere. Analizzarne il contenuto e correggere. Raffreddare Aumentare la superficie anodica  Aumentare la d.d.c  Aggiungere: 2 ml/l di Base.
<b>7-Eccessivo consumo di Brightener</b>	Temperatura >30°C. Eccessivi trascinalenti Inquinamento organico  Carbonati >80 g/l	Abbassare la temperatura Verificare sgocciolamenti Verificare la preparazione , eventuale trattamento con carbone attivo. Prevedere la cristallizzazione a freddo.
<b>8-Deposito rugoso</b>	Particolato in sospensione Eccessiva d.d.c. Tenore in zinco >15g/l	Filtrare la soluzione. Correggere la d.d.c. Correggere.
<b>9-La concentrazione in zinco scende</b>	Superficie scarsa degli anodi di zinco immersi. Bassa conc.di soda Bassa temperatura nella vasca ausiliaria. Limitato ricambio del liquido intorno allo zinco nella vasca ausiliaria.  Rapporto superficie ferro/zinco inferiore a 3.	Aumentare la superficie in zinco.  Analizzare e correggere . Mantenere sopra i 20 °C o comunque aumentarla. Aumentare la portata della pompa e ottimizzare il ricambio intorno agli anodi. Aumentare la superficie del ferro a contatto con lo zinco.
<b>10-Microbollicine nel tempo</b>	Bassa concentrazione della soda.  Basso contenuto di Base  Eccessivo contenuto di Base >40 ml/l .	Mantenere la concentrazione a 130 g/l . Aggiungere: 2 ml/l di Base Sospendere le aggiunte di Base.

## CONTROLLO ALLA CELLA DI HULL

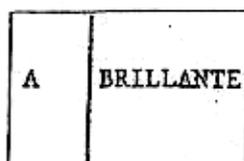
### - ADERENZA

- Zincare il pannello alla Cella di Hull a 1 Amp per 15 minuti.
- Mettere il pannello zincato in acqua bollente per 5 minuti.

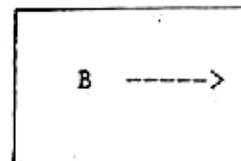
### - ASPETTO DEL PANNELLO



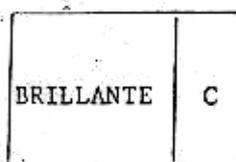
NORMALE



BASE SCARSA

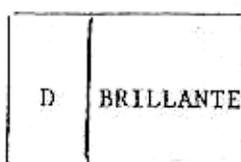


BASE SCARSA

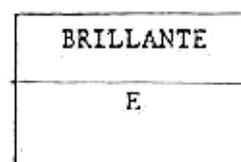


INQUINAMENTO  
METALLICO

AGGIUNGERE  
ADDITIVO

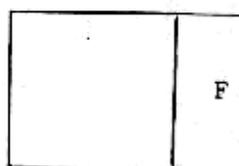


INQUINAMENTO  
ORGANICO



INQUINAMENTO  
METALLICO

AGGIUNGERE  
ADDITIVO



INQUINAMENTO  
DA CROMO

A - BRUCIATURA  
B - ASPETTO CRISTALLINO  
C - GRIGIO

D - VELATURA OPACA  
E - NERO DOPO AGGIUNTA  
DI BRILLANTATORE  
F - ASSENZA DI DEPOSITO

## Metalli inquinanti nei bagni e loro azione

I bagni di zincatura lucida sono assai sensibili alle impurezze metalliche, che già in piccole quantità provocano depositi grigi e scuri.

I più importanti sono:

- Cadmio** Il bagno tradizionale sopporta fino a 100-150 ppm di cadmio, mentre per quelli a basso contenuto salino il limite scende a 30 ppm. La sua presenza si manifesta in fase di passivazione, perché provoca la formazione di un film nero nelle zone di bassa densità di corrente.
- Piombo** È l'inquinante più comune. Con una quantità pari a 10 ppm, i bagni a basso contenuto salino sono praticamente inutilizzabili. Per quelli tradizionali la quantità sale a 40 ppm. La sua presenza si manifesta con deposito a zone opache o mancanza di deposito nelle zone a bassa densità di corrente.
- Rame** Questo metallo, come il piombo, è uno dei più comuni inquinanti. La sua presenza si manifesta con la formazione di un film nero nella fase di passivazione. Per questo metallo il comportamento dei due tipi di bagno al cianuro differisce da quello dei precedenti inquinanti. Infatti con 100 ppm di rame gli elettroliti a basso contenuto di cianuro non subiscono apprezzabili danni; al contrario succede a quelli a formula tradizionale.
- Ferro** La sua presenza riguarda soltanto i bagni acidi nei quali è sempre presente come contaminante proveniente dai particolari posti a zincare ed il suo accumulo nel bagno è continuo. Il ferro provoca una diminuzione del rendimento di corrente, facilita le bruciature e inibisce la penetrazione nelle zone di bassa densità di corrente. La sua eliminazione avviene con piccole aggiunte di acqua ossigenata 130 V (0,1-0,2 cc/l).

Piombo e Cadmio nei bagni di zincatura al cianuro possono essere precipitati con piccole aggiunte di polisolfuro di potassio (0,5 g/l); nei bagni acidi è invece necessario il trattamento con polvere di zinco.

Il rame può essere allontanato trattando il bagno con polvere di zinco e con elettrolisi a bassa densità di corrente su catodi selettivi.

Considerata la notevole sensibilità degli elettroliti agli inquinamenti metallici è bene impiegare anodi o sfere di zinco di elevata purezza (99,99%).

## CONTROLLO DEI RIVESTIMENTI

I controlli che vengono effettuati normalmente sui riporti di zinco elettrolitico sono i seguenti:

### **Misura dello spessore**

I principali metodi "industriali" per la misurazione dello spessore dei rivestimenti di zinco si possono classificare in tre gruppi:

#### **Magnetici non distruttivi**

I metodi che si basano sui principi magnetici sono utili, come nel nostro caso, quando il metallo base e' magnetico ed il rivestimento no. Fra i vari strumenti magnetici citiamo quelli che da molti anni vengono utilizzati e cioe' il Magne-gage, il Mikrotest, il Deltascope, il Permascope.

#### **Coulombmetrici distruttivi**

Questa definizione si riferisce ai procedimenti che, per poter effettuare la misurazione, distruggono localmente il rivestimento. Il metodo coulombmetrico si fonda sulla determinazione della quantita' di elettricita' necessaria per asportare elettricamente il rivestimento di zinco di un'area nota. Si possono ottenere con questo metodo misurazioni precise anche se molto laboriose e lente.

#### **Fluorescenza da raggi X**

Si puo' certamente affermare che questo sistema rappresenta il massimo dell'evoluzione tecnologica nella misurazione dello spessore dei riporti. Si possono ottenere misurazioni precise e senza contatto oltre che del singolo riporto anche delle leghe. .

Attualmente viene molto utilizzato dalle aziende galvaniche che vogliono certificare la propria produzione. Lo strumento attualmente piu' utilizzato e' sicuramente il Fischerscope.

### **Prove di corrosione**

Come gia' visto nel capitolo finalita' ed impiego la prerogativa peculiare della zincatura elettrolitica e' quella di consentire di ottenere dei rivestimenti uniformi, di bell'aspetto che, a bassi spessori possano offrire una soddisfacente resistenza alla corrosione: e' molto importante quindi conoscere il valore protettivo del riporto di zinco. Si sono percio' stabilite varie prove di corrosione accelerata che sono state oggetto di unificazione (Norme UNI ISO 9227- ASTM b 117/97).

La prova in nebbia salina e' la piu' comunemente usata per valutare la resistenza alla corrosione dei depositi di zinco passivato.

I particolari da controllare vengono sottoposti continuamente allo spruzzo nebulizzato di una soluzione di cloruro di sodio al 5% a pH 7 ed alla temperatura di 35 °C.

I risultati ottenuti dipendono innanzitutto dallo spessore del deposito di zinco, dal tipo di elettrolita utilizzato e dal tipo di passivazione usata.

Questi metodi di controllo danno risultati indicativi sulla durata del rivestimento rispetto alle condizioni reali di impiego ; questi metodi di indagine assicurano soprattutto che la qualita' del prodotto finito resti costante.

Sara' utile osservare l'allegata tabella inerente la resistenza alla corrosione dei vari tipi di cromatazione di un'importante industria nazionale.

**TABELLA RESISTENZA ALLA CORROSIONE**

TIPO	Designazione del rivestimento	Tempo minimo di esposizione(h) in nebbia salina Entro il quale non devono evidenziarsi	
		Prodotti di corrosione bianca dello zinco	Prodotti di corrosione del metallo base
<b>I</b>	Fe/Zn 25 I	--	96
	Fe/Zn 12 I		72
	Fe/Zn 7 I		48
	Fe/Zn 5 I		36
<b>II</b>	Fe/Zn 25 II	24	384
	Fe/Zn 12 II		192
	Fe/Zn 7 II		96
	Fe/Zn 5 II		72
<b>II S</b>	Fe/Zn 12 II S	200	600
	Fe/Zn 7 II S		400
<b>III</b>	Fe/Zn 25 III	48	500
	Fe/Zn 12 III		216
	Fe/Zn 7 III		96
	Fe/Zn 5 III		72
<b>III S</b>	Fe/Zn 12 III S	200	600
	Fe/Zn 7 III S		400
<b>IV</b>	Fe/Zn 12 IV	96	240
	Fe/Zn 7 IV		168
<b>IV S</b>	Fe/Zn 12 IV S	120	480
	Fe/Zn 7 IV S		360
<b>V</b>	Fe/Zn 25 V	96	750
	Fe/Zn 12 V		288
	Fe/Zn 7 V		192
	Fe/Zn 5 V		144
<b>VI</b>	Fe/Zn 25 VI	24	192
	Fe/Zn 12 VI		120
	Fe/Zn 7 VI		72
	Fe/Zn 5 VI		48
<b>VII S</b>	Fe/Zn 7 VII S	120	240

<b>Tipo II</b>	Passivazione bianca cromo trivalente	
<b>Tipo II S</b>	Passivazione bianca cromo trivalente sigillata	SOPPRESSO
<b>Tipo III</b>	Passivazione gialla cromo esavalente	SOPPRESSO
<b>Tipo III S</b>	Passivazione gialla cromo esavalente sigillata	SOPPRESSO
<b>Tipo IV</b>	Passivazione bianca ad alto spessore cromo trivalente	
<b>Tipo IV S</b>	Passivazione bianca ad alto spessore cromo trivalente sigillata	
<b>Tipo V</b>	Passivazione verde-oliva cromo esavalente	SOPPRESSO
<b>Tipo VI</b>	Passivazione nera cromo esavalente	SOPPRESSO
<b>Tipo VII S</b>	Passivazione nera cromo trivalente da bagni zinco-ferro	

### Il principio

Con la lega Zinco-Nichel la differenza di potenziale tra questa lega ed il ferro diminuisce poco a poco fino al 14-15% di nichel in lega, valore dove la lega Zn/Ni diventa catodica in rapporto al ferro.

Altre leghe come lo Zinco-Ferro e lo Zinco-Cobalto non agiscono nella logica della variazione della differenza di potenziale rispetto al ferro, bensì come miglioramento dell'efficacia inibitrice della successiva cromatazione. La composizione degli elementi codepositati è la seguente :

ZnFe (0,5 ÷ 0,7% in ferro) - ZnCo (0,5 ÷ 1,5% in cobalto).

Questi metalli non modificano la struttura esagonale dello zinco. Non partecipano alla crescita della struttura cristallina, la lega reale non esiste.

Si possono definire co-depositi, o meglio, zinco drogato, nel senso che esistono dei cristalli isolati di ferro o cobalto scivolano tra i cristalli di zinco.

La definizione Zinco drogato traduce effettivamente l'apporto del metallo per costruire una passivazione più aderente, più resistente alla corrosione e alla temperatura.

### Zinco/Nichel

L'elettrodeposizione di leghe zinco-nichel è stato il primo processo per la deposizione di leghe di zinco ad essere studiato ed applicato a livello industriale per soddisfare le particolari esigenze di protezione dei componenti auto sottoposti a condizioni ambientali estreme (vano motore).

Esistono attualmente tre differenti processi di Zinco/Nichel capaci di proteggere l'acciaio efficacemente:

\*Processo di elettrodeposizione della lega Zn/Ni 6 ÷ 9% alcalino

\*Processo d'elettrodeposizione della lega Zn/Ni 12 ÷ 15% alcalino

\*Processo d'elettrodeposizione della lega Zn/Ni 12 ÷ 15% acido

Maggiore successo ha avuto la formulazione ad alto contenuto di nichel in lega (12-15% Ni)

Lo zinco viene ripristinato nell'elettrolita utilizzando una vasca di dissoluzione esterna, secondo lo schema già visto per i bagni allo zinco. La temperatura di esercizio viene mantenuta fra 20 e 28° C e si opera con rapporto anodo-catodo 2:1, utilizzando nella vasca di lavoro anodi insolubili di nichel.

Le densità di corrente catodiche applicabili sono naturalmente funzione del tipo di installazione.

I valori massimi di riferimento sono 0,5 A/dm<sup>2</sup> e 2 A/dm<sup>2</sup>, rispettivamente per gli impianti a rotobarile e per quelli statici. Le aggiunte di nichel e del relativo complessante sono effettuate dopo analisi e in funzione degli A/h assorbiti.

Il rapporto zinco-nichel deve essere mantenuto fra 4 e 4,5. È in ogni caso consigliabile operare con il bagno sotto continua filtrazione.

Composizione tipica del bagno di zinco-nichel 12/15% :

Zinco	6,5-10 g/l
Nichel	1,2-1,8 g/l
NaOH (totale)	120-135 g/l
Sodio carbonato	<60 g/l
additivi	secondo istruzioni del fornitore

Lo Zinco/Nichel possiede un'eccellente resistenza alla temperatura. I prodotti di corrosione sono poco voluminosi e non danno l'impressione di un'importante corrosione.

Infine la cromatazione acquista una relativa minor importanza e, di conseguenza, le applicazioni ulteriori di verniciature o caucciù sono più semplici e efficaci.

In sintesi lo Zinco/Nichel 12 ÷ 15% è più resistente alla corrosione ed alla temperatura rispetto agli altri processi.

Le caratteristiche che hanno reso questo processo particolarmente interessante per l'industria galvanica sono le seguenti:

- Eccezionale resistenza a corrosione dei depositi;
- possibilità di cromatazione nera senza impiego di sali d'argento;
- possibilità di finiture argentee senza utilizzo di passivazioni contenenti cromo esavalente;
- costanza del titolo della lega a tutte le densità di corrente ;
- elevata durezza dei depositi (non si hanno rigature delle operazioni a rotobarile);
- possibilità di assemblaggio di pezzi rivestiti con particolari in alluminio;
- prodotti di corrosione poco voluminosi;
- facilitazione delle successive operazioni di verniciatura e gommatura.

## Zinco/Ferro

L'elettrodeposizione di lega zinco/ferro ha incontrato un certo favore per la sua economicità e per la possibilità di poter effettuare conversioni cromatiche con prodotti a base di cromo trivalente.

Ottimi risultati ,come resistenza alla corrosione , si ottengono con la passivazione nera "trivalente" su particolari a telaio.

### Composizione tipica del bagno di zinco-ferro

Zinco	7-15 g/l
Ferro	50-70 ppm
NaOH (totale)	125-145 g/l
Sodio carbonato	<80 g/l
additivi	secondo istruzioni del fornitore

Temperatura di lavoro: 25-30 °C

La presenza del ferro nel deposito di zinco agisce essenzialmente nell'interfaccia tra lo zinco e la passivazione. Il ferro facilmente disciolto dalla conversione chimica si ridepositerà immediatamente sotto forma metallica .

La formazione del film di cromatazione si verifica attraverso un processo continuo d'ossidazione e di riduzione .

Allo stato attuale non c'è alcun dubbio sull'origine della colorazione nera dovuta alla formazione di ossidi metallici, però non si conoscono ancora con esattezza i meccanismi che portano a migliorare la resistenza alla corrosione grazie alla presenza della percentuale di ferro (o di cobalto).

## Zinco/Cobalto

Il deposito di Zinco/Cobalto segue più o meno le stesse regole della lega con il ferro. Il suo meccanismo per l'anticorrosione non è ancora conosciuto esattamente.

Si è potuto verificare che la lega Zinco/Cobalto si comporta meglio della lega con ferro in rapporto alla temperatura.

Rimane comunque il fatto che sia la lega con il ferro che con il cobalto non sono assolutamente paragonabili alla lega Zinco/Nichel.

## LEGHE ZINCO/ZINCO

Tipo	Lega zinco-nichel			Lega zinco-cobalto		Lega zinco-ferro	zinco
	Debol.acido	Alcalino	Alcalino	Debol.acido	Alcalino	Alcalino	Alcalino
Lega	12% Ni	7% Ni	12% Ni	0,6 % Co	0,6 %Co	0,6 % Fe	-
Aspetto del Deposito	Semilucido	Semilucido	Semilucido	Lucido	Lucido	Lucido	Lucido
Cromati molto resistenti alla corrosione	Giallo	Giallo Bronzo	Giallo Nero	Giallo Nero	Giallo Nero	Giallo Nero	Giallo Nero Verde Oliva
Velocità di deposizione (2 A/dm <sup>2</sup> ) μm/min	0,55	0,3	0,25	0,55	0,3	0,3	0,4
Distribuzione del metallo	---	++	++	---	++	++	+++
Trattamento scarichi	---	--	--	-	-	-	+++
Spessore Massimo	15 μm	20μm	20 μm	10 μm	10 μm	10 μm	30 μm

+++ migliore    ++ buono    - medio    -- cattivo    --- peggiore

L'elettrolita alcalino zinco-cobalto contiene sempre una piccola quantità di ferro e può essere assimilato al processo zinco-ferro

## RUOLO DELLA ZINCATURA ELETTROLITICA E DELLE CROMATAZIONI NELL'ANTI-CORROSIONE

### **Ambiente e corrosione**

In linea generale si può stabilire una scala della velocità di corrosione dello zinco accoppiato all'acciaio in funzione del variare della condizione ambientale a cui è sottoposto.

AMBIENTE CLIMATICO	VELOCITA' DI CORROSIONE
Desertico, caldo e secco	0,3 µm/anno
Rurale, temperato, umido	1,3 µm/anno
Marino, umido, salato	2,0 µm/anno
Industriale	5,3 µm/anno
Industriale e marino	5,3 µm/anno

### **L'aspetto economico**

Lo zinco gode di un eccellente rapporto qualità prezzo. Il costo odierno si aggira intorno alle 1,5 €/Kg che rappresenta , per uno spessore di 10 µm, un'incidenza della materia prima nell'ordine di 0,01€/mq trattato. Questo valore rappresenta il costo più basso possibile di tutte le protezioni metalliche realizzabili industrialmente su metallo.

Per esempio in questa tabella indichiamo il costo dei depositi metallici per 10 µm su 1 mq:

Metallo	Massa deposta	Costo metallo in euro	Processo
Argento	10,5 g	2,94	al cianuro
Cromo	7,1 g	0,03	acido
Rame	8,9 g	0,05	acido
Stagno	7,3 g	0,11	acido
Nichel	8,9 g	0,11	acido Watt
Oro	19,3 g	405	al cianuro
Palladio	12,1g	60	alcalino
Zinco	7,1 g	0,01	alcalino senza CN

Costo del metallo per 10 µm su 1 mq. (Valori della media settembre 2008)

## La posizione della zincatura elettrolitica nella pratica industriale

Nella pratica industriale lo zinco può essere depositato con due metodi differenti :

- sia per via elettrolitica con corrente continua
- sia per via chimico-fisica per immersione in un bagno di zinco in fusione, la zincatura a caldo o a fuoco.

I due processi alternativi si differenziano in particolare per lo spessore del trattamento:

- da 5 a 30  $\mu\text{m}$  per la zincatura elettrolitica
- da 20 a 100  $\mu\text{m}$  per la zincatura a caldo
- 

e poi per le difficoltà specifiche intrinseche dei processi:

Zincatura elettrolitica	Zincatura a caldo..
- ripartizione della corrente elettrica	- spessore difficilmente controllabile
- preparazione delicata	- sensibilità dei pezzi alla temperatura
- infragilimento per l'idrogenazione	- difficoltà nel post-trattamento
- trattamento dell'acqua	- aspetto poco decorativo
- dimensioni impianto di trattamento	- trattamento di articolari piccoli

**Il rivestimento elettrolitico** si presenta molto uniforme; la regolarità dello spessore presenta un vantaggio molto importante per i particolari delicati e precisi, in quanto le tolleranze sono mantenute senza bisogno di finiture complementari.

Questa caratteristica rende la zincatura elettrolitica molto idonea per i pezzi piccoli e di medie dimensioni: viti, perni, bulloni e cerniere.

Allo stato attuale possiamo comunque affermare che l'applicazione di zinco avviene in gran misura attraverso la deposizione elettrolitica.

In Italia il consumo indicativo di zinco per l'applicazione elettrolitica è di 5.000 Ton annui; ipotizzando uno spessore medio di 10  $\mu\text{m}$  vengono trattati circa 70.000.000 mq annui.

Esistono comunque altri processi applicativi relativamente meno conosciuti ma che possono soddisfare alcune specifiche necessità dell'industria:

<b>Processo</b>	<b>Tecnica</b>	<b>Vantaggi</b>
Deposito di zinco in lamelle sospensione	Immersione in una sospensione metallica in soluzione di solventi	Evita l'infragilimento dei pezzi
Sherardizzazione	Diffusione di zinco fuso su un letto fluido di 40 $\mu\text{m}$ .	Aspetto "antichizzato". Economia di zinco.
Deposizione meccanica	Si sfrutta l'energia meccanica attraverso l'impatto di sfere di vetro, zinco in polvere, additivi e i pezzi da trattare.	Evita l'infragilimento dei pezzi. Deposito adatto alla successiva passivazione.

## LE APPLICAZIONI

Lo zinco è un metallo a buon mercato (1,5 euro/Kg), poco inquinante e le sue possibilità decorative sono numerose. Scelto per proteggere l'acciaio nell'atmosfera interna o esterna ad eccezione di tutte le corrosioni acide. .

All'esterno, per esempio; le armature metalliche possono sopportare anni e anni d'impiego senza corrosione superficiale:

- · Edifici: armature - reti metalliche - ponteggi - mobili - antenne;
- · Veicoli: pezzi esterni all'abitacolo posti in generale nel vano motore o ricevanti la pioggia o il fango - carrelli industriali - viterie di fissaggio
- · Apparecchi elettrici e elettronici: centrali - segnali - trasmissioni - scatole di protezione
- · Varie: articoli da giardino - sports

All'interno (a vita degli oggetti zincati è quasi illimitata per il fatto della minor aggressività dell'ambiente.

- · Elettrodomestici: scatole - motori elettrici - supporti
- · Arredamento: serrature - cerniere - ferramenta varie
- · Veicoli: tutti i pezzi interni
- · Apparecchi elettrici o elettronici: scatole - connettori - supporti