




Elena Piazza

TECNOLOGIA DEL NICHEL CHIMICO




Società Tecnologie Avanzate - stabilimento di Castagnio CN

Corso AIM
Corso di laurea EFUN Politecnico di Milano
Corso di base per galvanotecnici AIFM
Novembre 1992 - 2011





Il nichel

estratte 500.000 tonnellate anno
 stimate riserve estrattive di facile accesso per 150 anni
 65% usato in lega con Fe per acciaio inossidabile 18 Cr 8 Ni
 25% usato per superleghe
 5%-6% usato per deposizione superficiale
 a 10 μ i di spessore sono 400 Km² di rivestimento all'anno

90% ~ 30.000t
deposizione elettrolitica
su metallo e plastica

10% ~ 3.000t
deposizione chimica
su metallo






Figure 1. Metallurgy/High nickel release from 1- and 2-euro coins. Nature http://www.nature.com/nature/journal/v419/n6903/fig_tab/419132a_F1

FIGURE 1. Release of nickel from euro coinage compared with that from pure nickel in artificial sweat, as measured by the EN 1811 standard reference test¹ ([/nature/journal/v419/n6903/full/419132a.html#B5](http://nature/journal/v419/n6903/full/419132a.html#B5)) (values here have not been divided by 10, as specified for the test).

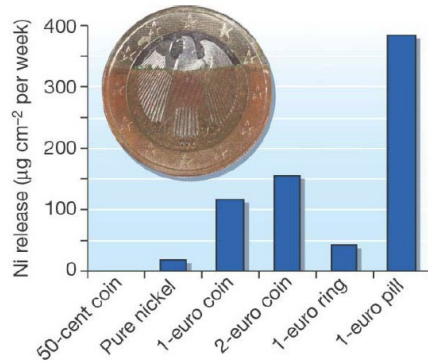
From the following article:

Metallurgy: High nickel release from 1- and 2-euro coins
[/nature/journal/v419/n6903/full/419132a.html](http://nature/journal/v419/n6903/full/419132a.html)

Frank O. Nestle, Hannes Speidel and Markus O. Speidel

Nature 419, 132(12 September 2002)

doi:10.1038/419132a



Release of nickel from the bimetallic 1- and 2-euro coins is higher than from pure nickel. Inset, corrosion of a 1-euro piece after partial immersion in artificial sweat for 36 h.

Allergia da nichel

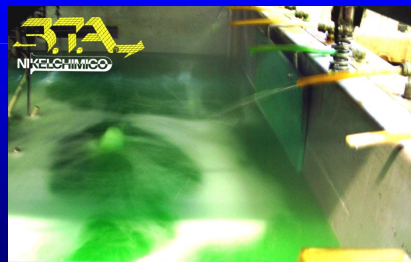
in alcuni soggetti il contatto del Ni con la pelle può causare eritemi dovuti al rilascio di Ni nel sudore umano

normative CEE obbligano a dichiarare il contenuto di Ni negli oggetti (bigiotteria ecc.) a contatto con la pelle

ma la CEE non dichiara il Ni rilasciato dalle sue monete e non prende neanche provvedimenti dopo l'articolo su Nature del 2002



**Il nichel chimico
 scoperto nel 1845
 1950 processo Kanigen
 1975 Durnicoat e Nibodur
 1980 bagni ad alto fosforo
 dal 1990 ha un trend di crescita
 superiore al Ni elettrolitico**



Perché il nichel electroless ?

È un trattamento finale con elevate caratteristiche meccaniche
permette l'utilizzo substrati meno pregiati
dato che ha
un'elevata resistenza alla corrosione
una notevole durezza superficiale
ricopertura fedele del substrato
possibilità di spessori elevati fino a 100-150 μ
precisione del deposito: 2% su 50 μ



uniformità del deposito
assenza dell'effetto punta

5

distribuzione dei substrati

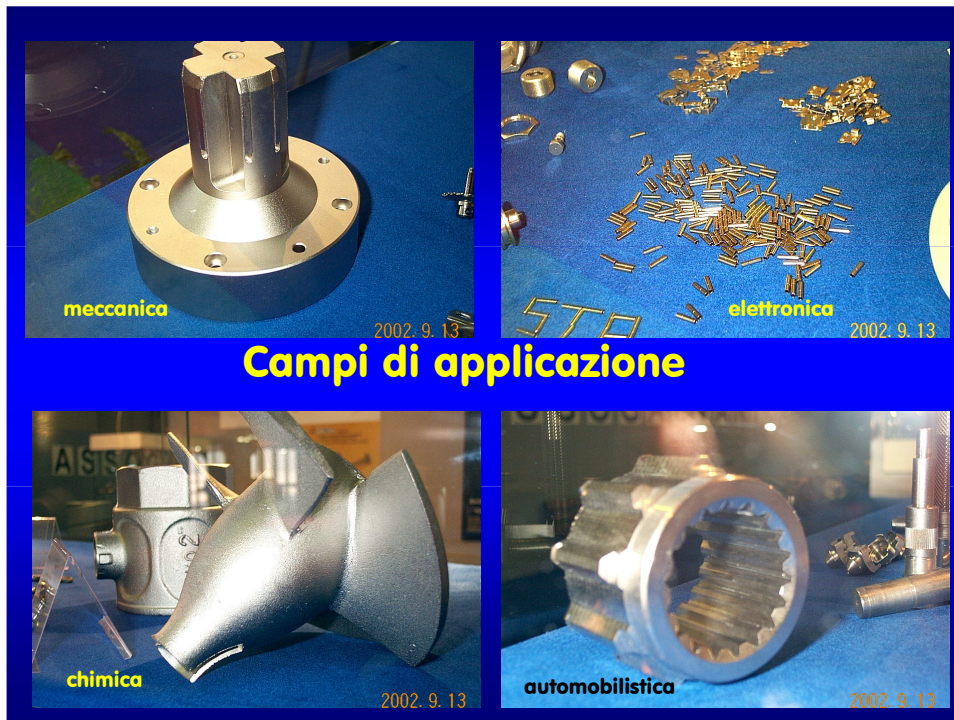
- 70% metalli ferrosi
- 20% alluminio e sue leghe (in crescita)
- 6% acciai speciali e inossidabili
- 4% ceramiche e sinterizzati

tralasciamo la plastica perché strato intermedio per dare
conducibilità prima del Cu elettrolitico

Campi di applicazione

- 30% industria automobilistica
- 20% elettronica
- 20% meccanica e petrolifera
- 10% chimica e alimentare
- 10% tessile e stampa
- 10% varia

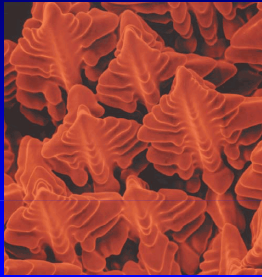


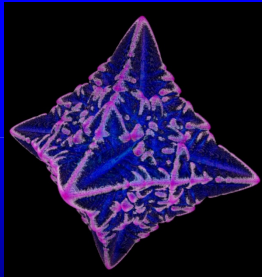


Campi di applicazione

Proprietà generali

Il Ni per via chimica non si deposita da solo come il Ni elettrolitico, ma in lega con:

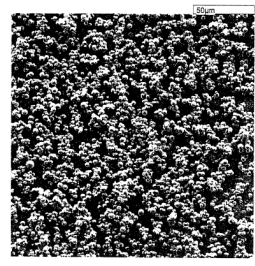
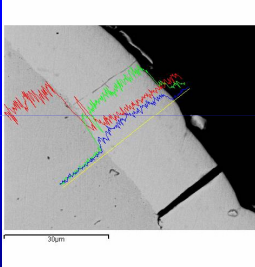
- 

Ni Boro:
meno usato
struttura dendritica
memorie
- 

Ni Fosforo:
il più diffuso
struttura lamellare

aspetto:
rispecchia la superficie sottostante

spessore =
velocità x tempo [$\mu/\text{min} \times \text{min}$]
8 - 20 μ/ora

caratteristiche identificative dei bagni

- ioni nichel: solfato, cloruro o acetato
- agente riducente: ioni ipofosfito, boroidruro o idrazina
- acceleranti: fluoborico, ortoborico, borico ...
- stabilizzanti: Pb, Sn, Cd, Mo ...
- complessanti: acido malico, lattico, glicolico ...
- tamponanti: sali di sodio
- regolatori di pH: HCl, solforico, soda, ammoniaca
- agenti bagnati: tensioattivi ionici e non ionici

Mantenimento

- dopo la formazione del bagno di partenza con un quantitativo X di Ni bisogna rinforzare in bagno in continuo, mano a mano che lavora e si consuma il Ni.
- Si chiama turnover il periodo di vita del bagno durante il quale si è aggiunto un quantitativo di Ni uguale al quantitativo X di partenza, cioè si è depositato un quantitativo di Ni pari a quello contenuto inizialmente nel bagno.
- La vita complessiva del bagno può variare da 8 a 20 turnover a secondo della tipologia e della velocità di deposizione richiesta
- A fine vita del bagno si recupera il Ni rimasto e si smaltisce il bagno

9

i grossi produttori di Ni chimico

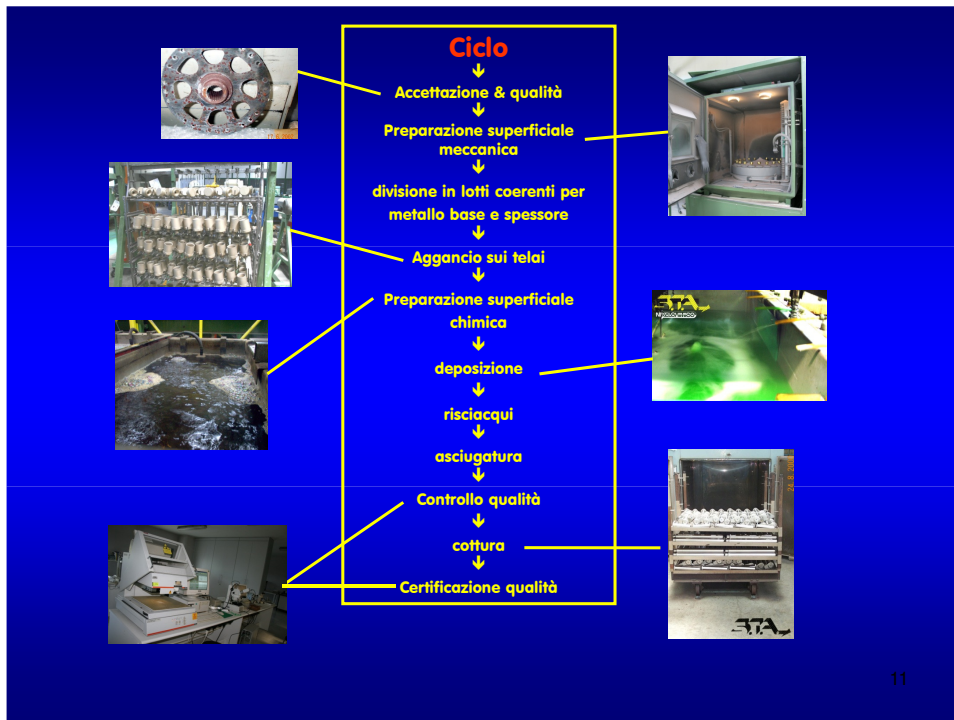
hanno una formulazione propria del bagno che permette loro:

- risparmio sul costo del bagno che ha una vita limitata
- possibilità di rapido intervento per stabilizzare il bagno
- possibilità di meglio gestire la velocità di deposizione
- sicurezza di avere delle caratteristiche "personalizzate" dei depositi

Bagni a lunga durata


- Alcuni produttori di specialità galvaniche propongono ora dei bagni a lunga durata, anzi, dicono, eterni
- Sono sotto filtrazione in continuo e vengono eliminate tutte le sostanze organiche inquinanti mediante ultrafiltrazione
- Per ora in Italia non hanno avuto applicazioni rimarchevoli
- Il bilancio delle sostanze inquinanti da smaltire ovviamente non cambia se le smaltisco via via mentre si lavora o tutte insieme alla fine della vita del bagno

10



Preparazione

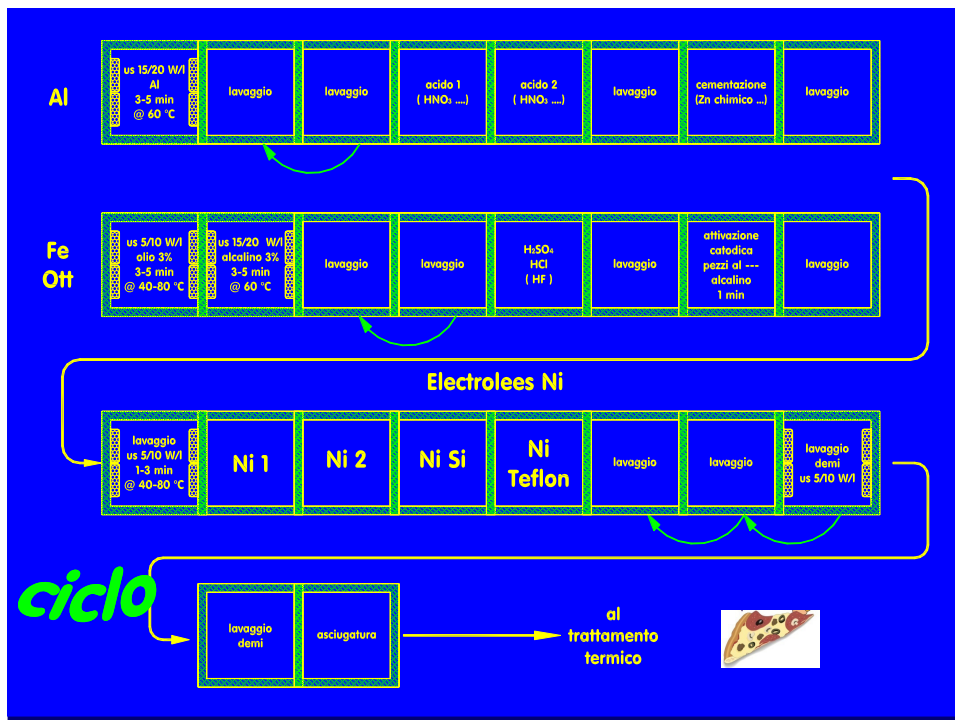
cicli diversi per i diversi materiali di base
 vasca iniziale di disoleatura con us e separatore
 detergente alcalino forte con us
 risciacqui
 decapaggio acido
 ripetere il ciclo per materiali molto inquinati
 risciacqui
 Eventuale sgrassatura anodica
 risciaquo
 risciacquo finale prima di Ni con us
 per aumentare la capillarità



Ciclo
 ↓
 Preparazione
 ↓
 deposizione
 ↓
 Risciacqui
 ↓
 cottura

ciclo






ciclo **Deposizione**

almeno due vasche di deposizione
una lavora
una in passivazione
pronta per eventuali emergenze
eventuali altre vasche per codepositi

triplo lavaggio finale
in controcorrente con us
lavaggio demi
soffiatura
asciugatura

trattamento termico
con monitoraggio di tempi e temperatura



↓

Preparazione

↓

Deposizione

↓

Risciacquo

↓

cottura

la vasca di trattamento

vasca e accessori di AISI 316 L
(eventuale teflonatura vasca)
sconsigliati polipropilene e titanio
riscaldamento (90 -95 °C) a scambiatore di calore
sconsigliato elettrico o diatermico
gruppi filtranti e pompa di facile accesso e doppi
efficiente sistema di aspirazione

a fine giornata travasare in serbatoio
ispezionare vasca
eventualmente passivare vasca e impianto con nitrico
se innesco pesante lasciare nitrico
e lavorare con la seconda vasca



Monitoraggio del bagno



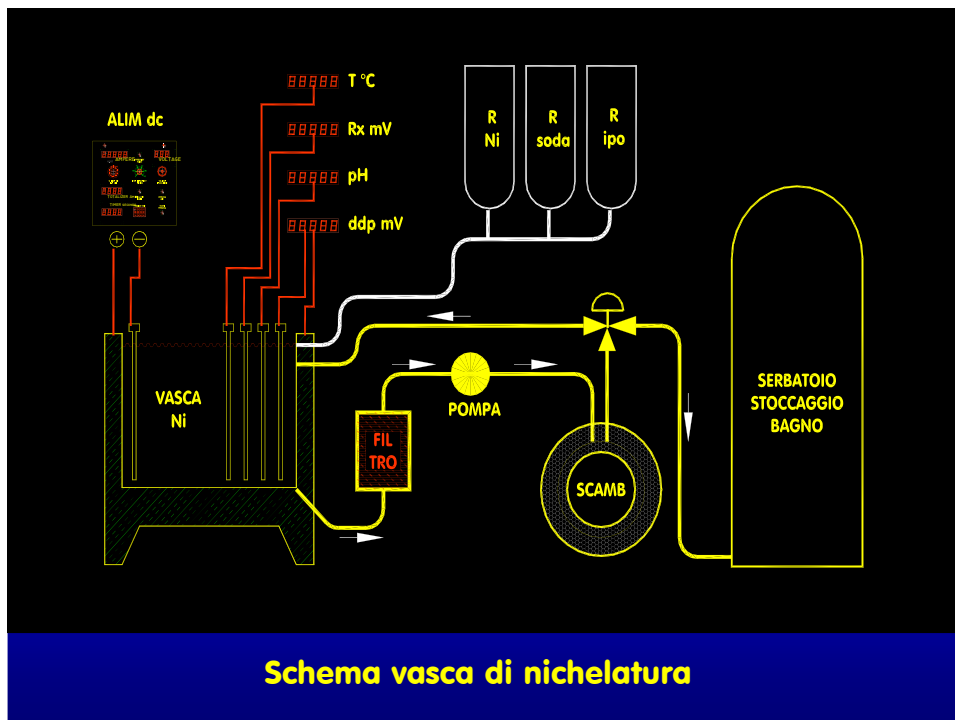
Monitoraggio del bagno

aggiungere in continuo i reagenti consumati
Nichel (R Ni), Ipfosfito (R Ipo) in base al metallo deposto
Soda (R Soda) in base alla lettura del pHmetro

analizzare concentrazione di Ni (colorimetrica)
Ipfosfito di Sodio (iodimetrica)
ortofosfito (colorimetrica)
stabilizzanti e contaminanti (polarimetrica)

monitorare temperatura
pH
Rx visualizza stato ossidante o riducente del bagno
V e A protezione catodica
ddp tra cadoto di protezione e vasca

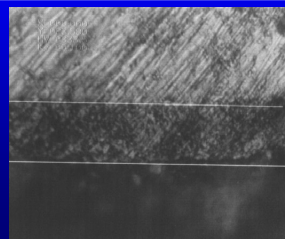
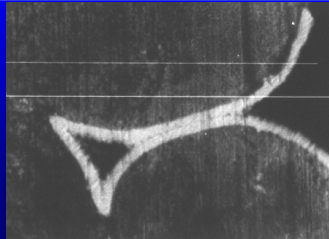
17



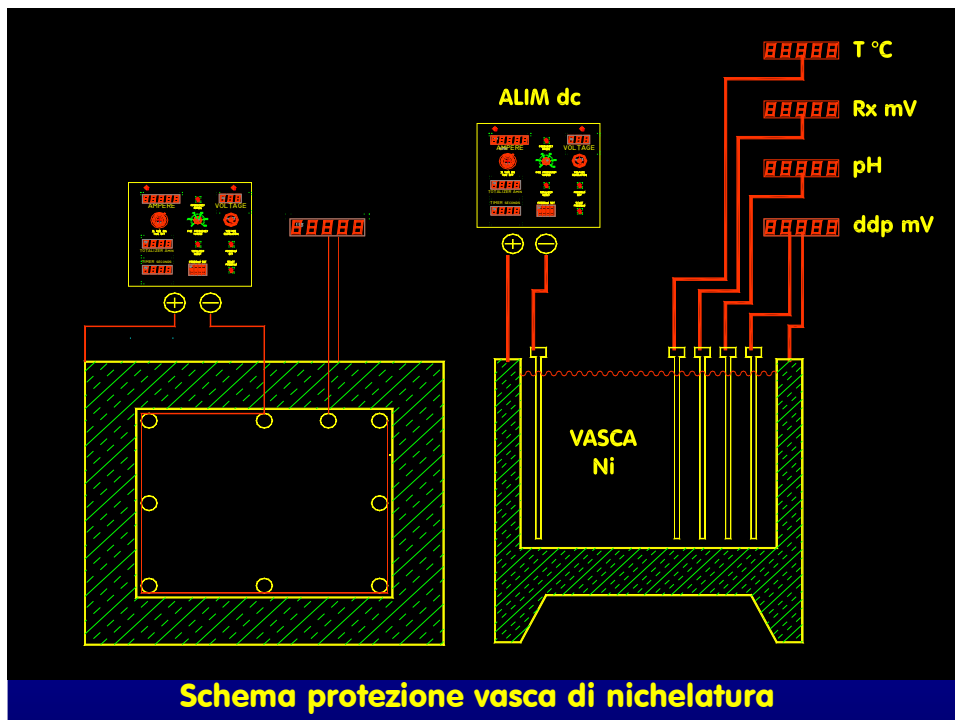
protezione della vasca

riduce il rischio di nichelatura della vasca
catodi filiformi 2-3 mm di diametro vicini alle pareti
collegati al - vasca al ++
alimentatore 5 Volt massimi

la corrente dipende dalle dimensioni della vasca (qualche A)
si deposita una quantità trascurabile di Ni
si riesce a proteggere anche il fondo e filtri
elettrodo di riferimento simile ai cadoti
ddp vasca - elettrodo, ottimale tra 0.4 e 0.8 V



19





e se occorre denichelare ?

Fe	snichelanti organici, pericoloso HNO_3 reagisce con Fe
Cu	anodica in HNO_3
Al	HNO_3 diluito velocità 20-30 μ ora

21

Ni con carburo di silicio

codeposito di Ni-P con SiC

particelle da 2 - 5 μ

opportunamente passivate

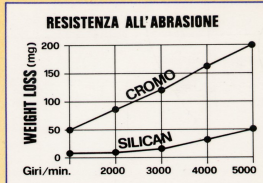
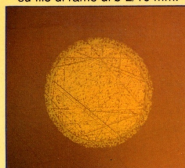
si depositano per gravità sul pezzo posto in rotazione

caratteristica l'alta durezza: 1400 HV medio

settori di applicazione

tessile, vetrerie, meccanica, estrusori per plastica

Riporto SILICAN
su filo di rame di ϕ 2/10 mm.



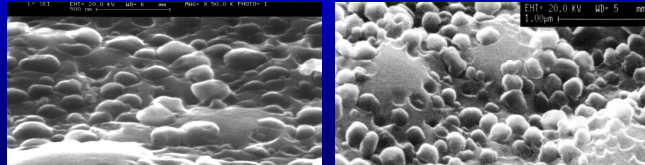
22

Ni PTFE

codeposito di Ni con particelle di Teflon < 1 μ
bagnate con opportuni tensioattivi si codepositano
spessore del deposito fino a 100 μ

ottimo potere autolubrificante
il teflon si trasferisce sull'antagonista
coefficiente di attrito 0.1-0.2

settori di applicazione
cilindri, boccole pistoni, stampi e cuscinetti
guide dei vetri auto Honda



23

Trouble-shooting

deposizione lenta	mancano reagenti, temperatura bassa, pH basso, bagno vecchio o troppa superficie
bagno torbido	pH alto, lpo alto, complessante basso, bagno vecchio
deposito disuniforme deposito rugoso	preparazione, parametri fuori norma filtrazione o agitazione scarsa preparazione pezzi magnetizzati
deposito poroso	basso riducente, filtrazione, agitazione scarsa
mancanza adesione vasca nichelata	preparazione contatto vasca-pezzi, graniglia su fondo, vasca non passivata, inibitore basso

24

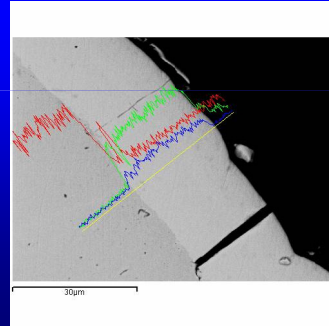
Controllo del deposito

spessore:

- misura per sezione metallografica
- misura per retrodiffusione di raggi X

aderenza:

- prova di piegamento
- prova di imbutitura
- prova mediante lima



Proprietà fisiche

Porosità

Fe: prova Ferroxil
Al: prova in idrossido di sodio
Cu: prova con acido glaciale+ferrocianuro K

Fusione

Ni 1455 °C
Ni P 900 °C circa
Ni B 1000-1350 °C
Ni da idrazina 1440 °C



Conducibilità termica Ni-P 0.0116 cal/cm x s x °C

Conducibilità termica Ni-B 0.15 cal/cm x s x °C

Magnetismo

Ni-P magnetico con contenuto di P < 11%
Ni-B praticamente non ferromagnetici

Saldabilità

ottima con leghe Sn-Pb e agenti flussanti

26

Proprietà meccaniche

stress:	dipende dalla base e dal deposito, sono esenti: Al + Ni-P 6% ghisa + Ni-P 7%, Fe + Ni-P 11%	
duttilità:	massima nei depositi Ni-P (P=8%) @ 500 °C	
durezza:	inversamente proporzionale al contenuto di P	
	150 – 500 HV	elettrolitico
	500 – 700 HV	electroless
	1000 - 1100 HV	electroless con trattamento termico
	1400 HV	Ni-P-SiC trattato termicamente

Trattamento termico

200/220 °C	+ 200 HV migliore adesione (48 h)
250/290 °C	massimo indurimento (9 h)
> 500 °C	diminuisce durezza, aumenta resistenza usura

27

Proprietà tribologiche

resistenza all'usura migliore con 1h @ 600 °C
coefficiente d'attrito PT carico tangenziale, PN carico normale

$$\mu = P_T / P_N$$

Ni-P / Ni-P	0.38	senza lubrificazione
Ni-P / Ni-P	0.21	con lubrificazione
Ni-P / Fe	1.2	dopo 1h @ 400 °C
Ni-P / Fe	0.8	dopo 1h @ 600 °C
Ni-P / Fe	0.3	senza nessun trattamento
Ni-P / Cr	0.43	senza nessun trattamento
Ni-P / Cr	0.3	lubrificato
Ni-P / Cr	0.18 – 0.28	dopo 1h @ 400 °C

28



Corrosione

è correlata alla porosità del deposito
la reazione passa attraverso i pori e
attacca il materiale della base

ambiente alcalino
acidi organici
acidi inorganici

resistenza molto buona (non ammoniacale)
molto buona (non in acetico)
resistenza media (scarsa in HCl)

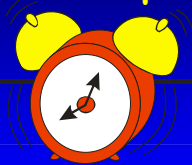
norme di riferimento

UNI 5687 – 4530 – 5890 – 4538 – 4541

ISO 1462 - 4540

29

L'importanza della manutenzione
per l'ottenimento di risultati ripetibili !!



NotCron

tutti gli interventi
di manutenzione programmata
dello stabilimento



www.sdeappa.com

for



Notaron **STA** Future 1 week Past 1 week set Log Out

ZZZZZZ/pHmetro/taratura

Prossime scadenze interventi

Expirations
 14.04.06 Fri: from ZZZZZZZ/pHmetro/taratura assigned to chicca close it
 21.04.06 Fri: from ZZZZZZZ/pHmetro/taratura assigned to chicca close it

Spare parts

taratura
 From Fri Apr 14 00:00:00 CEST 2006 every 1 weeks
 Assigned to: chicca

Per cambiare descrizione

Per aggiungere un'altra descrizione

Andiamo ora a modificare la crontab perché il pHmetro di questa scheda richiede una taratura meno frequente

modifico scheda copiata

NAVIGATION

root

- Centrale Aria
- Centrale termica
- Depurazione acqua
- Depurazione aria
- Laboratorio
- Linea NIP
- Linea PTFE
- Linea Silican
- Officina meccanica
- Sabbatura
- Servizi
- STA Sud
- Trattamento Termico
- Uffici
- ZZZZZZ
- pHmetro
- Sonda
- taratura

1) elettrodo speciale
 2) cassetta - pannello display
 3) nel display e altri
 4) taratura pH 7
 5) taratura guadagno pH 4
 6) display
 7) inquadro temperatura
 8) inquadro nel panel
 9) LED indicatori

TARATURA DI UN pH-METRO preparare due bicchieri con dentro 10 cc di soluzione tampone a pH 4 e a pH 7 preparare un becker da un litro pieno di acqua pulita portare il regolatore di temperatura del pHmetro alla temperatura ambiente immergere l'elettrodo nel becker per un certo tempo in modo da portarlo alla temperatura ambiente asciugare l'elettrodo e porlo nel tampone a pH 7 regolare il corrispondente potenziometro del pHmetro fino a leggere 7,00 sul display sciacquare l'elettrodo nel becker asciugare l'elettrodo e porlo nel tampone a pH 4 regolare il corrispondente potenziometro sul pHmetro fino a leggere 4,00 sul display sciacquare elettrodo e ripetere il tampone a pH7 e a pH 4 fino a che non sono richieste più regolazioni gettare le soluzioni tampone utilizzate la vita delle soluzioni tampone è limitata sostituirle con cadenza annuale

edit remove move up

edit remove move up

Add empty description
 Edit crontab
 Remove crontab

Closed expirations

Spare parts replaced

Edit activity
 Add activity
 Remove activity

Copy

 Design by James John





SiC-03 tastatori da rivestimento Ni SiC

33



070705-C-S-08 07

34



070705-C-S-08 07

35



070705-C-S-08 distanziali all'uscita del processo di asciugatura



DCP-0129 cestelli all'uscita dal forno dopo trattamento di 8 ore a 290 °C



070705-C-S-10 07

38



old-02 giunti scorrevoli dopo trattamento

39



070705-C-S-10 07



40



070705-C-S-10 07

41



070705-C-S-10 07



070705-C-S-10 07

43



070705-C-S-10 07

44





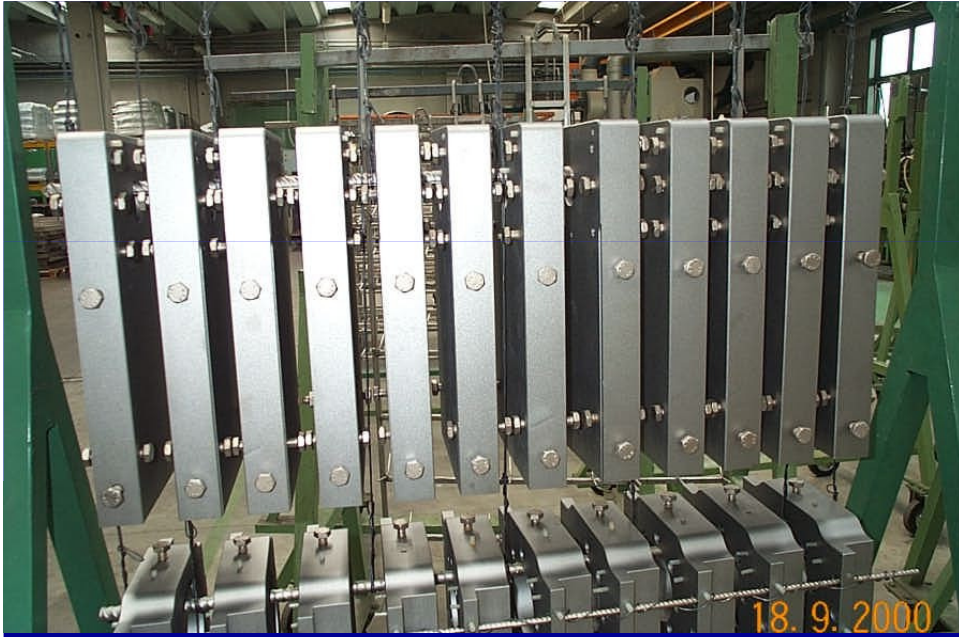
DCP-0669 **dischi frizione auto rifiutati in entrata**

47



old-01 **flange dopo il trattamento**

48



070705-C-S-10 07

49



070705-C-S-10 07

50



070705-C-S-10 07

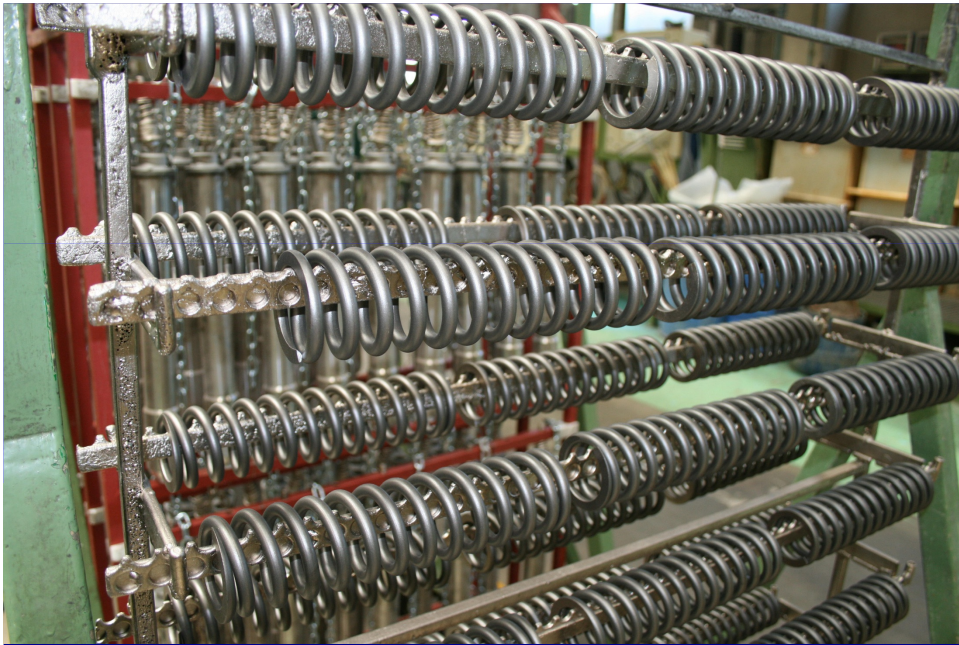


51



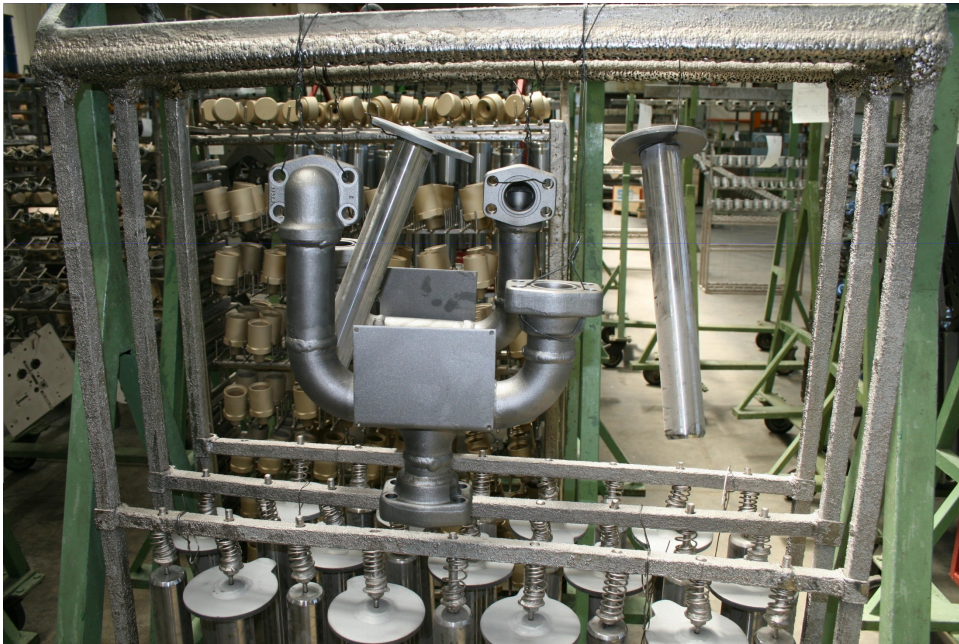
070705-C-S-01 07

52



070705-C-S-02 07

53



070705-C-S-03 07

54



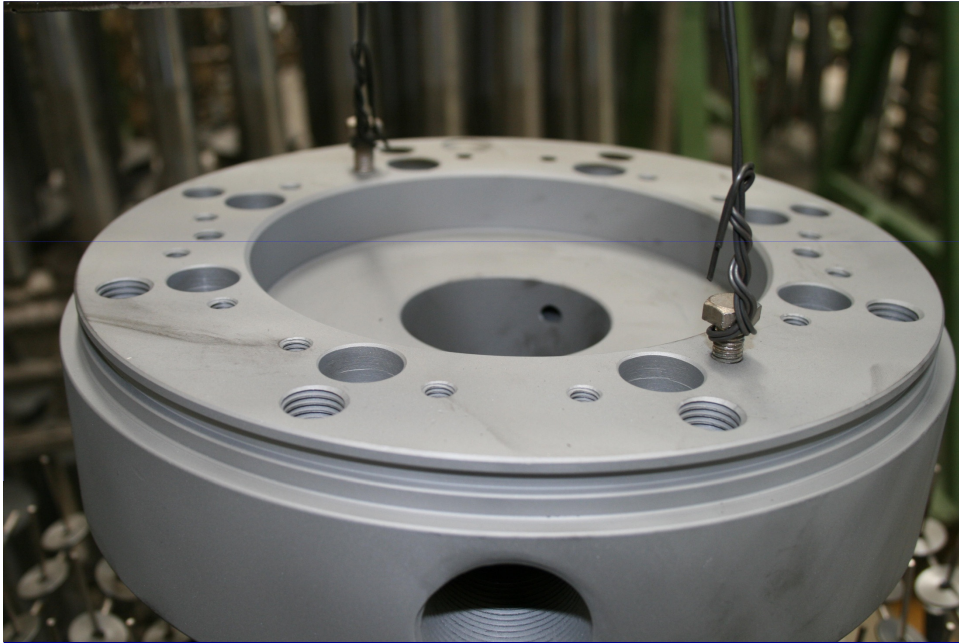
070705-C-S-04 07

55



070705-C-S-05 07

56



070705-C-S-06 07

57

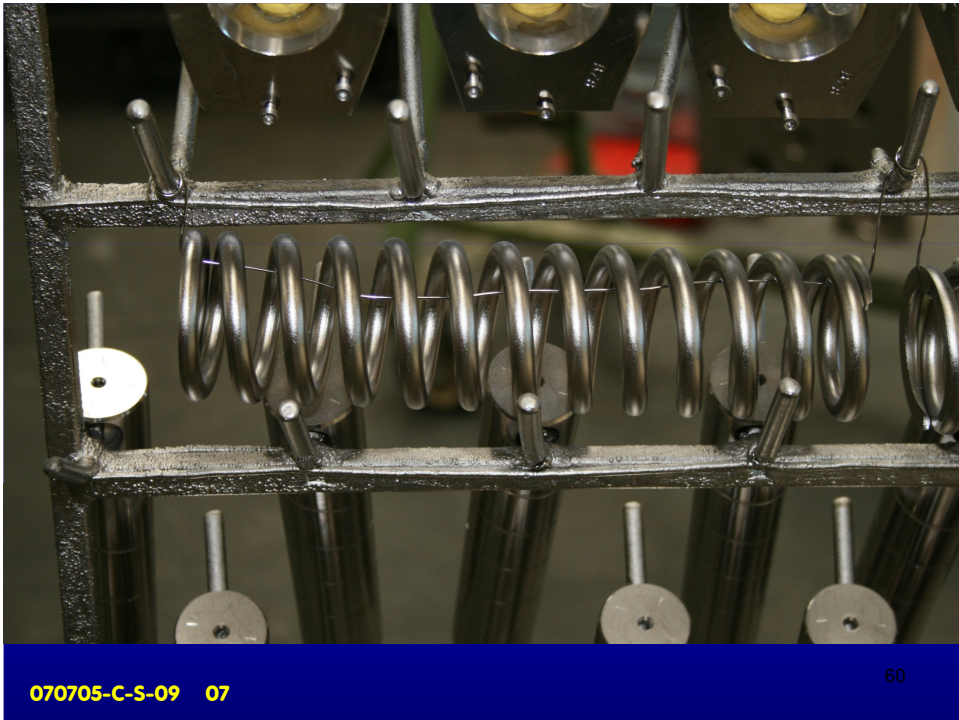


070705-C-S-07 07

58



070705-C-S-08 07



070705-C-S-09 07



070705-C-S-10 07



070705-C-S-11 07

62



070705-C-S-12 07

63



070705-C-S-13 cilindri da riportare in quota nella zona scoperta + 50 micron

64



070705-C-S-14 07

65



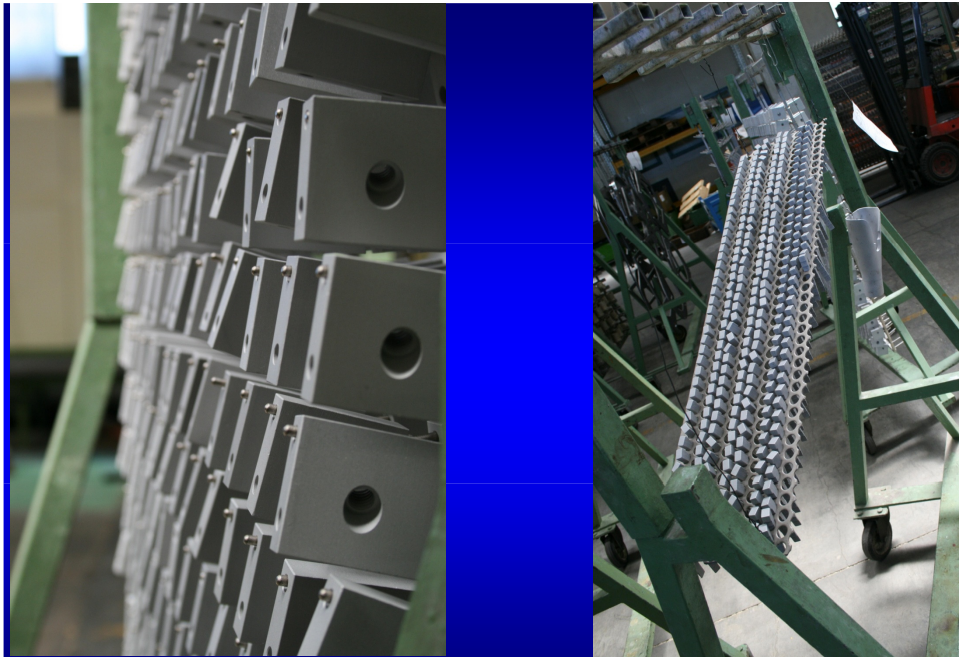
070705-C-S-16 07

66



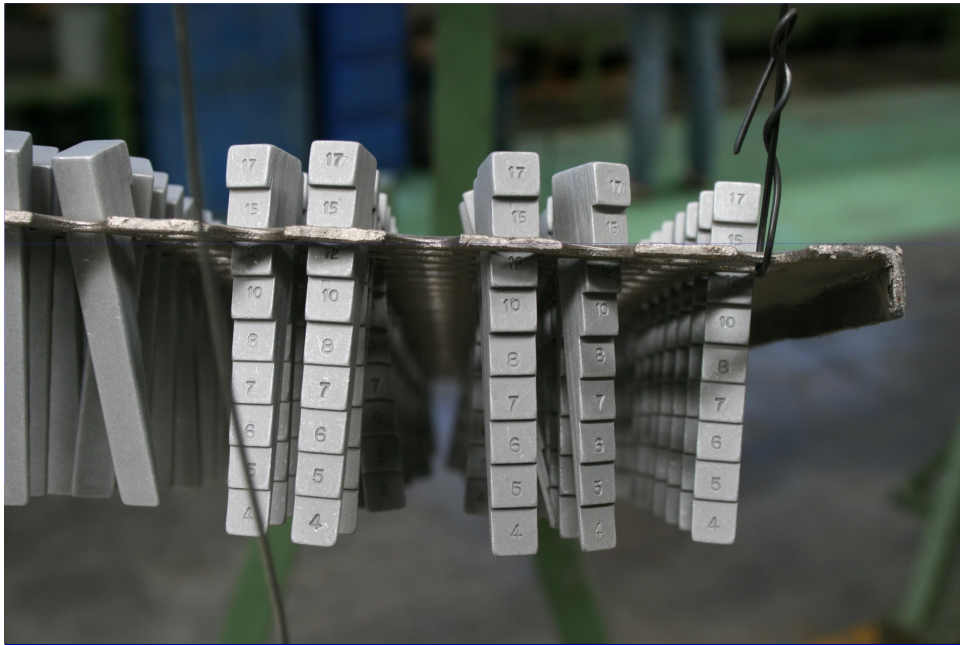
070705-C-S-17 07

67



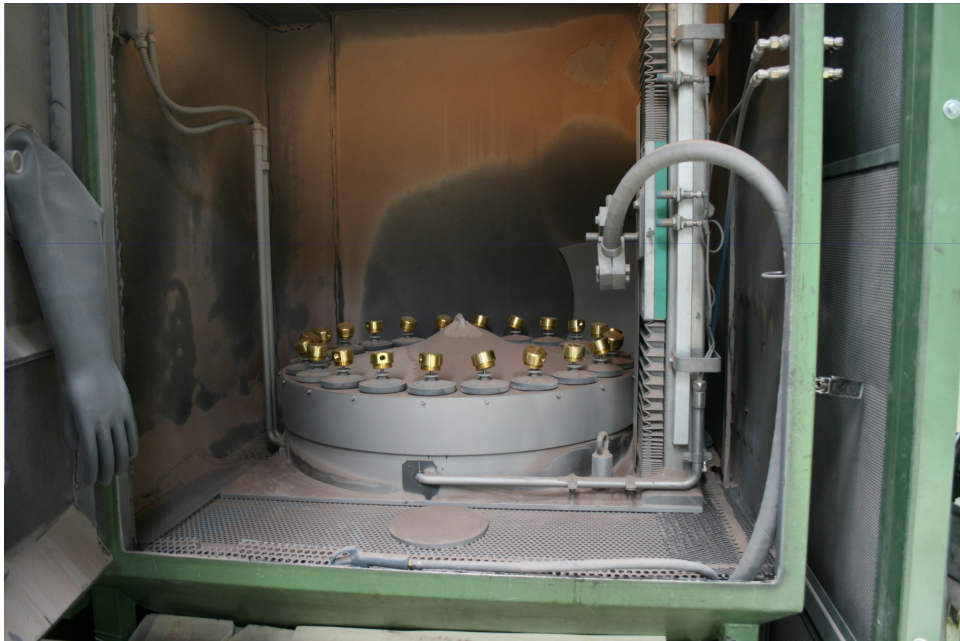
070705-C-S-18/20 07

68



070705-C-S-19 07

69



070705-C-S-21 07

70



070705-C-S-22 distanziali per frizioni automobilistiche

71



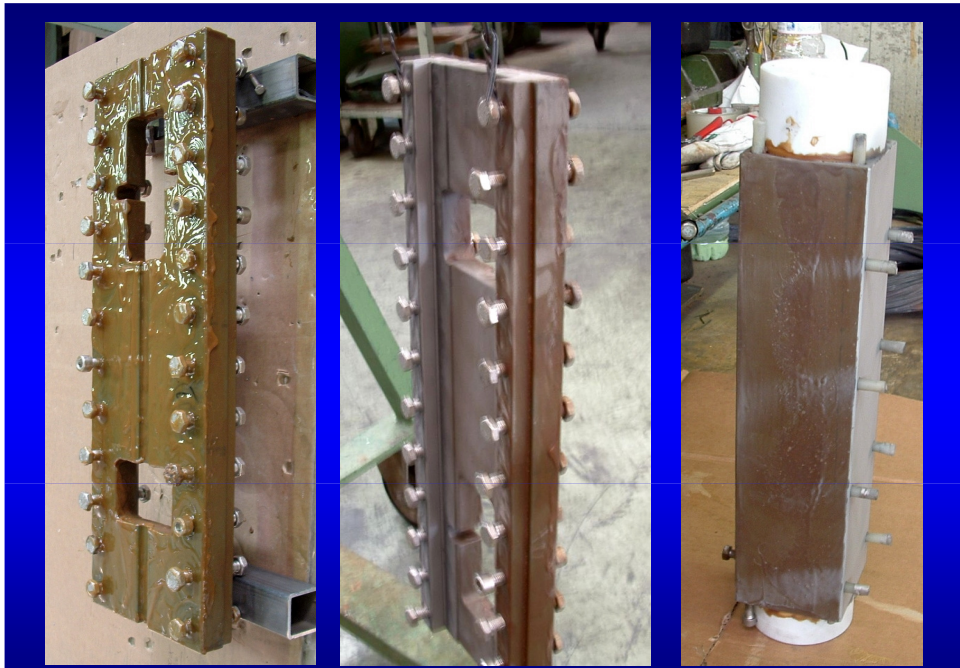
070705-C-S-23 bulloni per trasduttori ultrasuoni rivestimento Ni PTFE

72



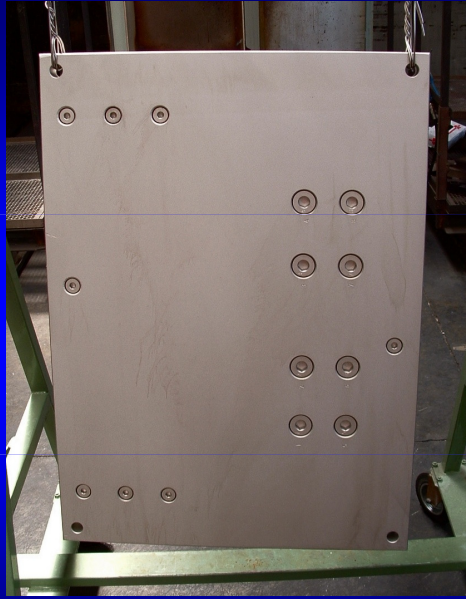
070705-C-S-24 molla sospensione anteriore auto

73



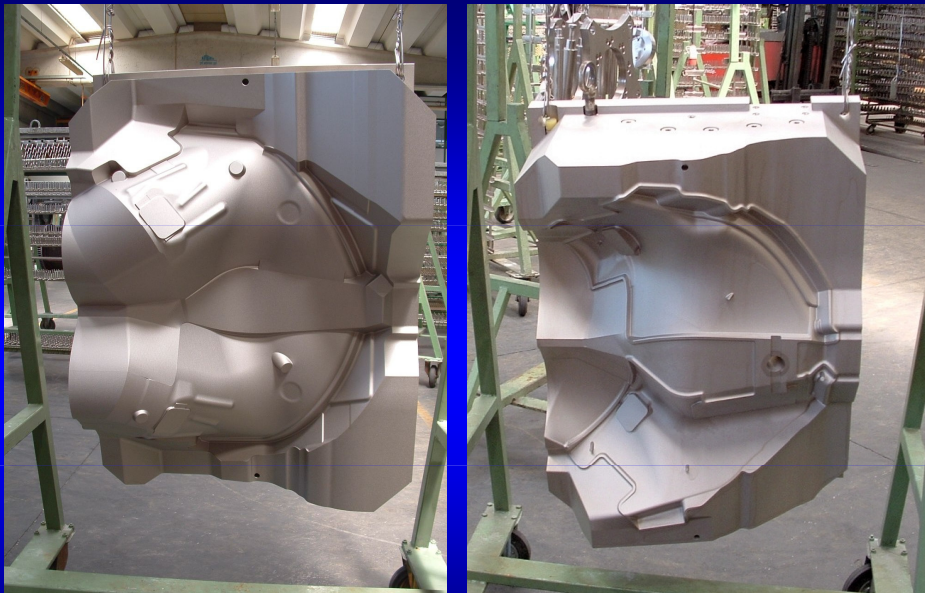
030115-01 02 03 Particolari schermati

74



080730-02 Stampo Al

75



080730-01 04 Stampi Al per materie plastiche

76



080730-06 Foto di gruppo con stampi

77

per scaricare questa presentazione:

<http://www.sta-italia.com/down/STA-Ni.pps>

<http://www.sta-italia.com/down/STA-Ni-PR.pdf>

Per scaricare la relazione:

<http://www.sta-italia.com/down/STA-Ni-Disp.pdf>

novembre 2011

www.sta-italia.com

78



!! grazie !!

Elena Piazza
elena@sta-italia.eu



STA ^{srl}

Società Tecnologie Avanzate - stabilimento di Castagnito CN



!! grazie !!

Elena Piazza
elena@sta-italia.eu

2004. 2. 22



!! grazie !!

Elena Piazza
elena@sta-italia.eu