




*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 $\mu$ i di spessore sono 400 Km<sup>2</sup> di rivestimento all'anno

**90% ~ 30.000t**  
deposizione elettrolitica  
su metallo e plastica

**10% ~ 3.000t**  
deposizione chimica  
su metallo

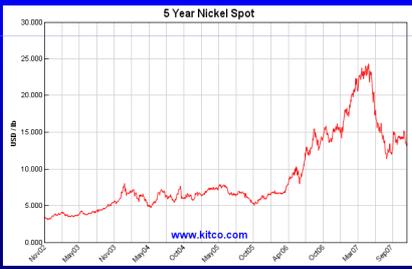



Figure 1. Metallurgy/High nickel release from 1- and 2-euro coins. Nature [http://www.nature.com/nature/journal/v419/n6903/fig\\_tab/419132a\\_F1](http://www.nature.com/nature/journal/v419/n6903/fig_tab/419132a_F1)

**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 test<sup>2</sup> ([/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).

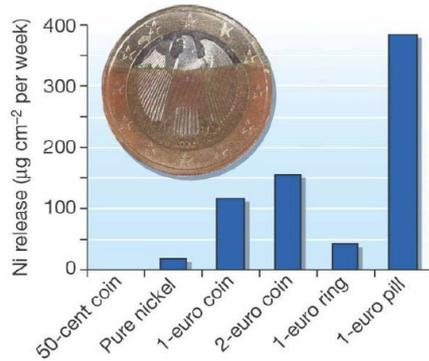
From the following article:

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  $\mu$   
precisione del deposito: 2% su 50  $\mu$



*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

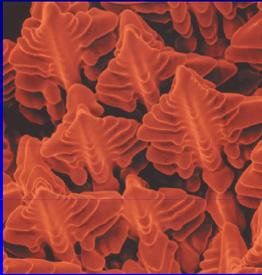


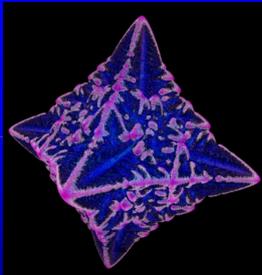


## Campi di applicazione

**Proprietà generali**

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

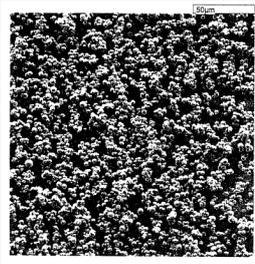
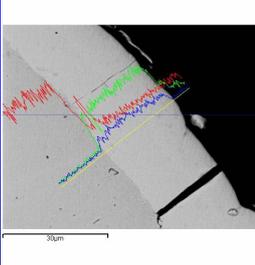
- 

**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  $\mu/\text{ora}$

## 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

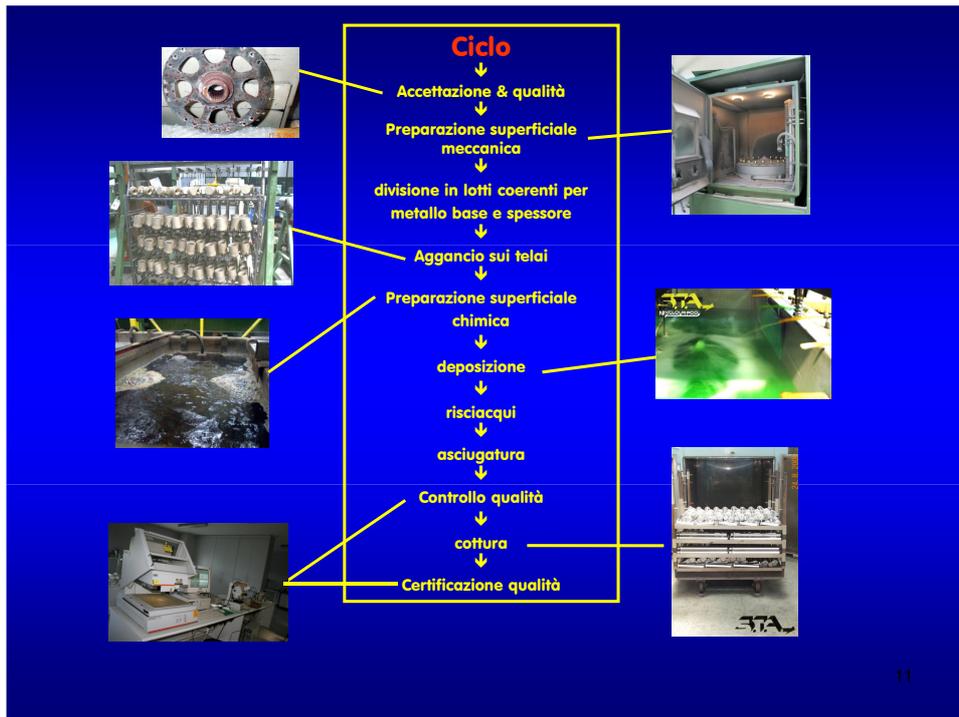
hanno una formulazione propria del bagno che permette loro:

- 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 specilità 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

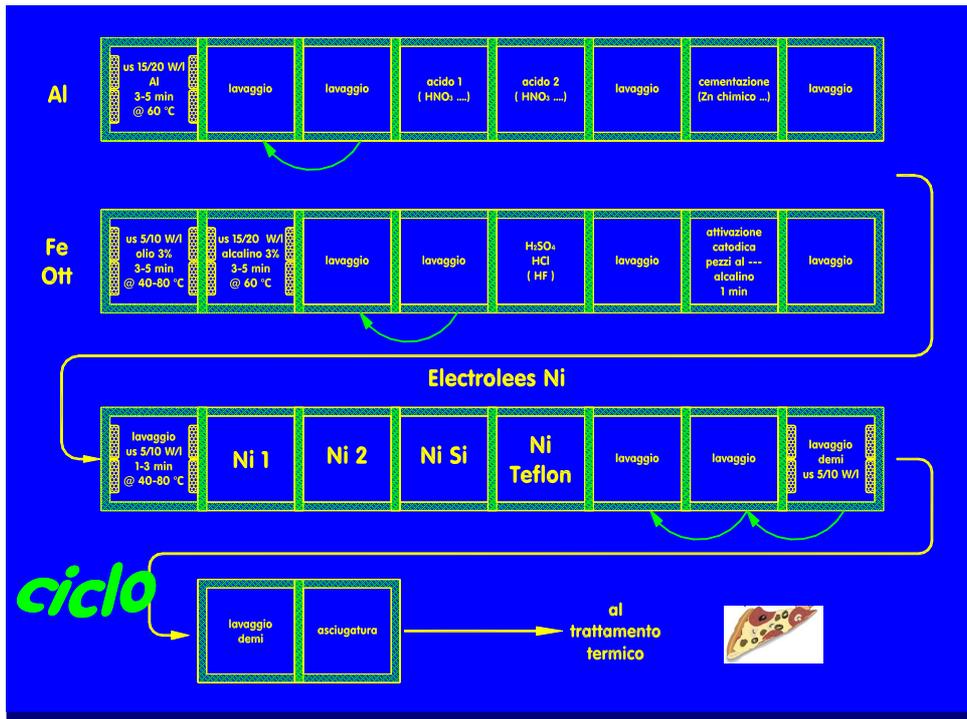
cicli diversi per i diversi materiali di base  
 vasca iniziale di disoleatura con us e separatore  
 detergente alcalino forte con us  
 risciacqui  
 decapaggio acido  
 ripetere il ciclo per materiali molto inquinati  
 risciacqui  
 Eventuale sgrassatura anodica  
 risciaquo  
 risciacquo finale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



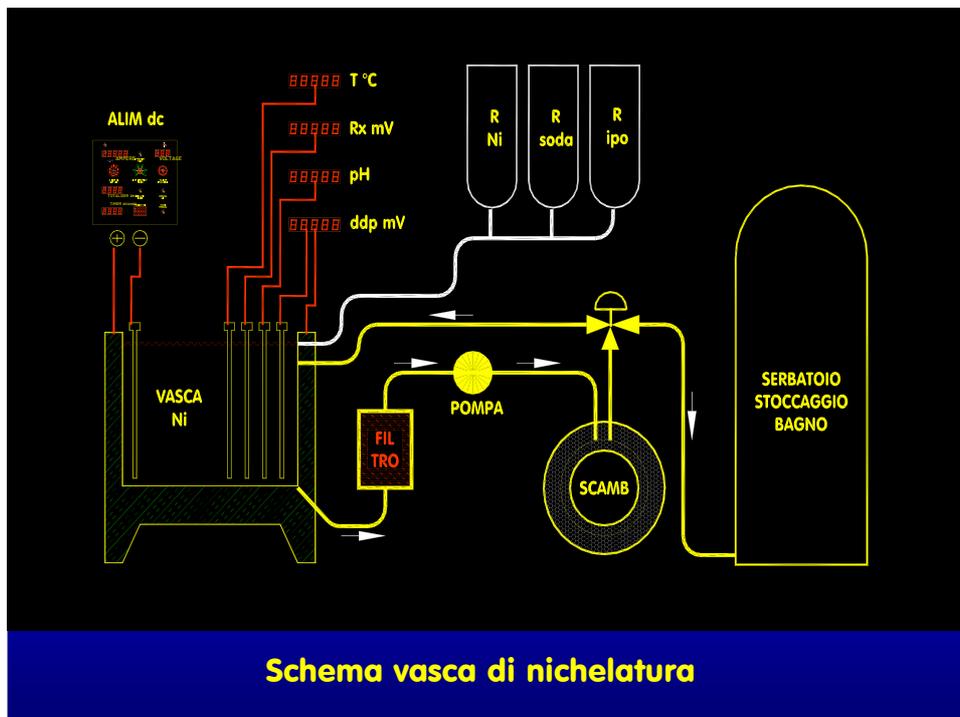
# Monitoraggio del bagno

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

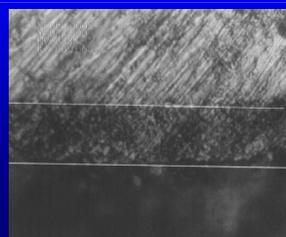
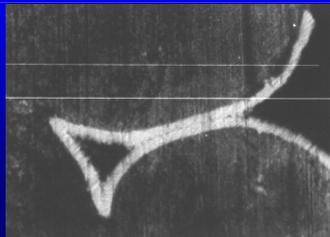
17



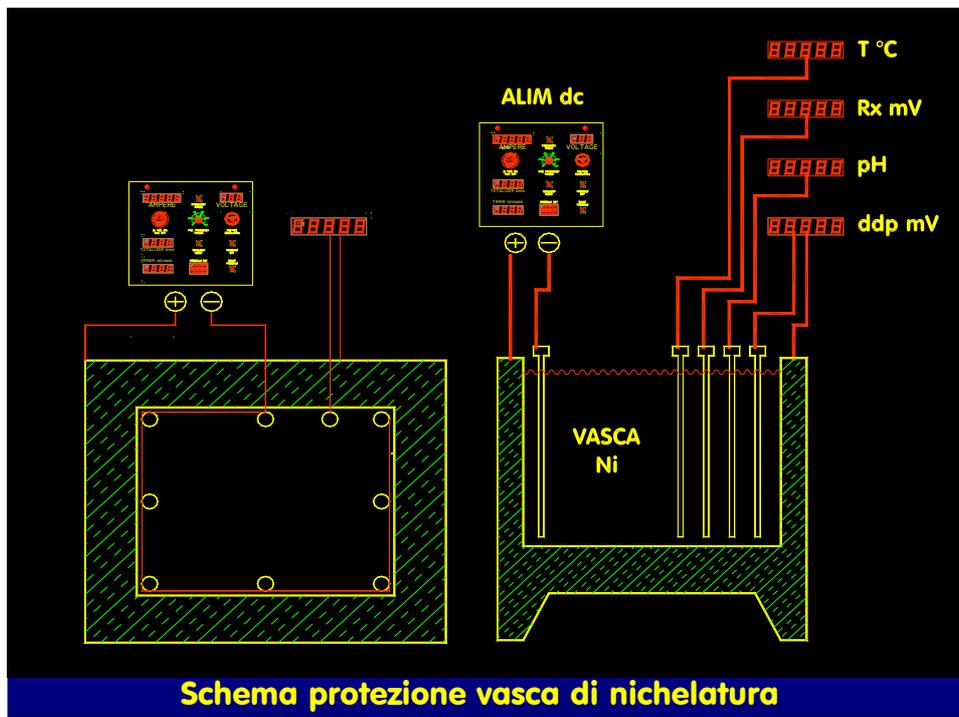
## protezione della vasca

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 $\text{HNO}_3$ reagisce con Fe
Cu	anodica in $\text{HNO}_3$
Al	$\text{HNO}_3$ diluito velocità 20-30 $\mu$ ora

21

## Ni con carburo di silicio

codeposito di Ni-P con  $\text{SiC}$

particelle da 2 - 5  $\mu$

opportunamente passivate

si depositano per gravità sul pezzo posto in rotazione

caratteristica l'alta durezza: 1400 HV medio

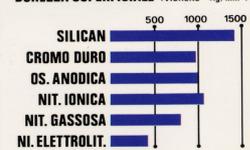
settori di applicazione

tessile, vetrerie, meccanica, estrusori per plastica

Riporto SILICAN  
su filo di rame di  $\phi$  2/10 mm.



**DUREZZA SUPERFICIALE (VICKERS -  $\text{Kg/mm}^2$ )**



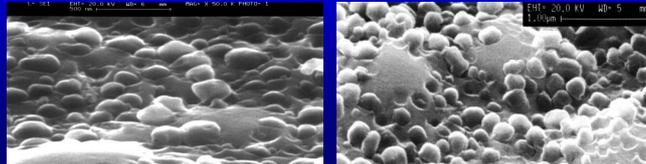
22

## Ni PTFE

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

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

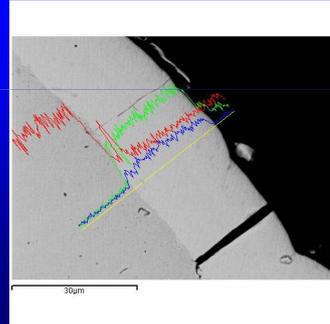
# Controllo del deposito

## 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

<b>stress:</b>	dipende dalla base e dal deposito, sono esenti: Al + Ni-P 6% ghisa + Ni-P 7%, Fe + Ni-P 11%	
<b>duttilità:</b>	massima nei depositi Ni-P (P=8%) @ 500 °C	
<b>durezza:</b>	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](http://www.sdeappa.com)

for



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

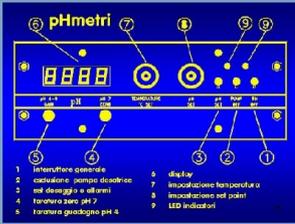
ZZZZZZZ/pHmetro/taratura

**Prossime scadenze interventi**

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

**Spare parts** **Prossime scadenze acq. ricambi**

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



**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 scioaquare 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 scioaquare 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

**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**

*modifica scheda copiata*

\*\*\*\*\* 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





17. 6. 2002

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

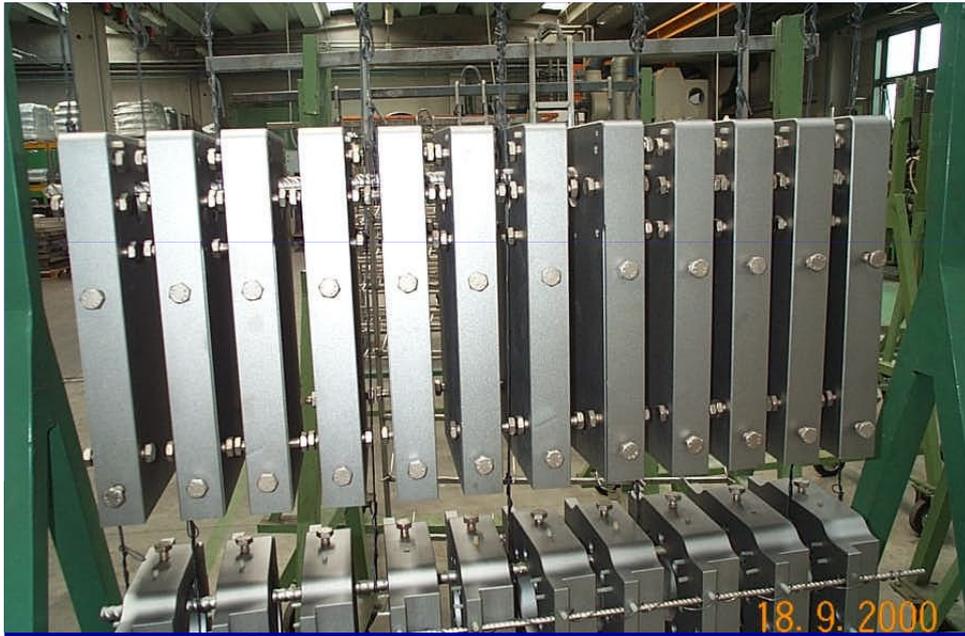
47



13. 12. 2001

**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



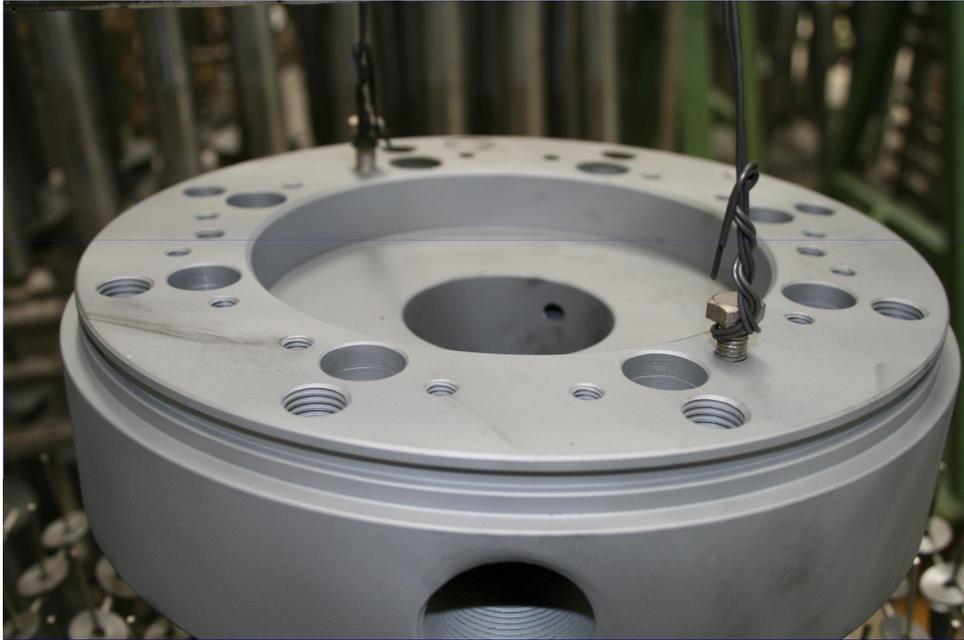
070705-C-S-04 07

55



070705-C-S-05 07

56



070705-C-S-06 07

57

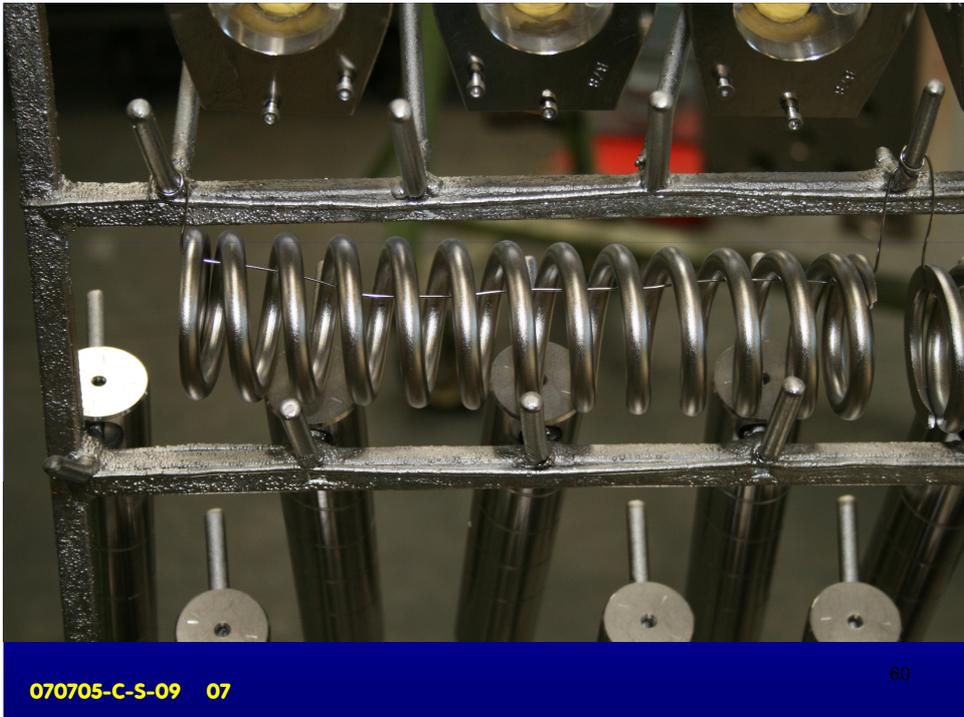


070705-C-S-07 07

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



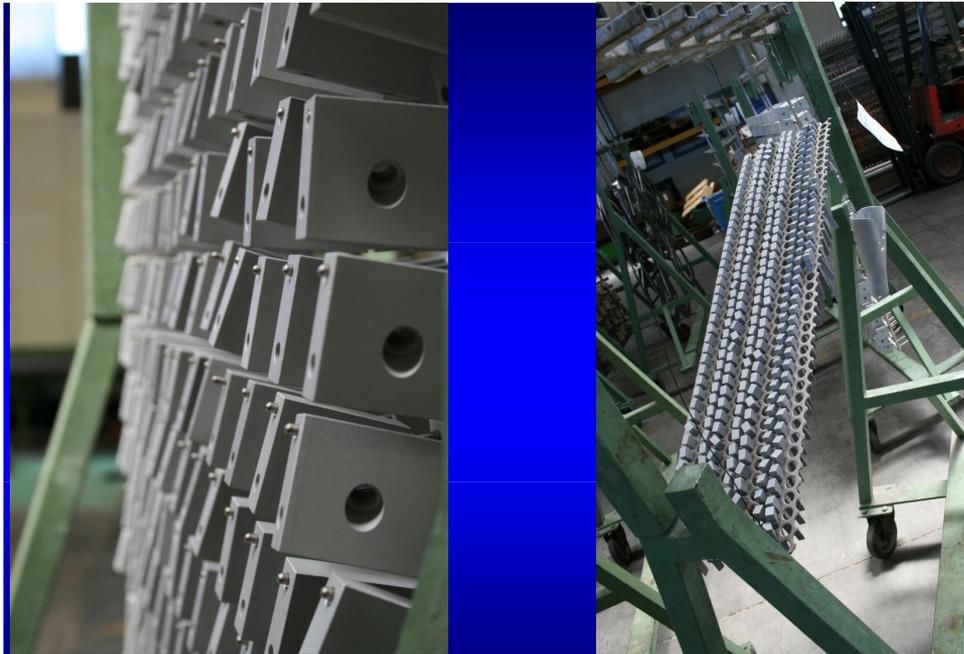
070705-C-S-16 07

66



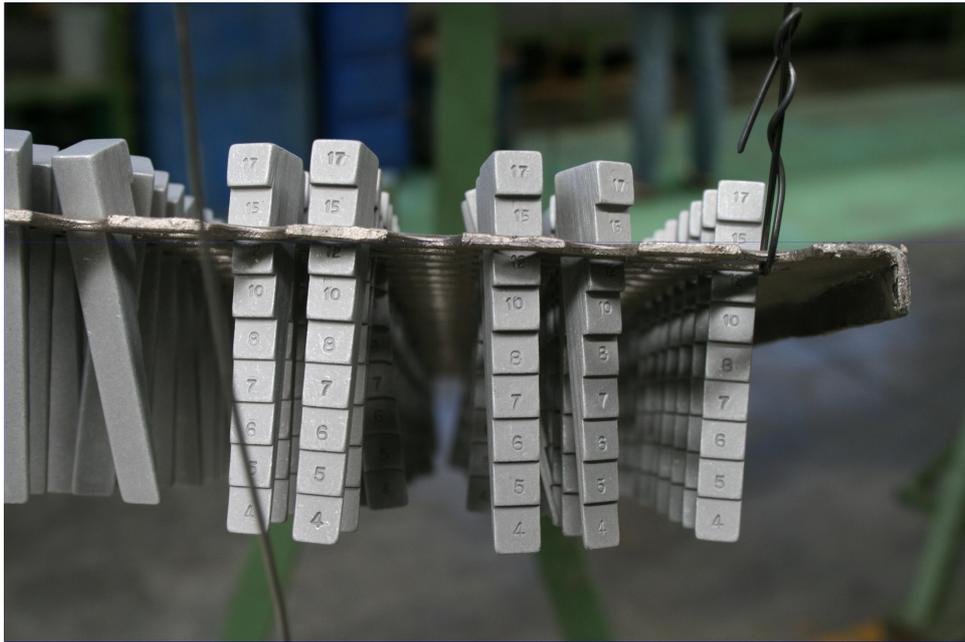
070705-C-S-17 07

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



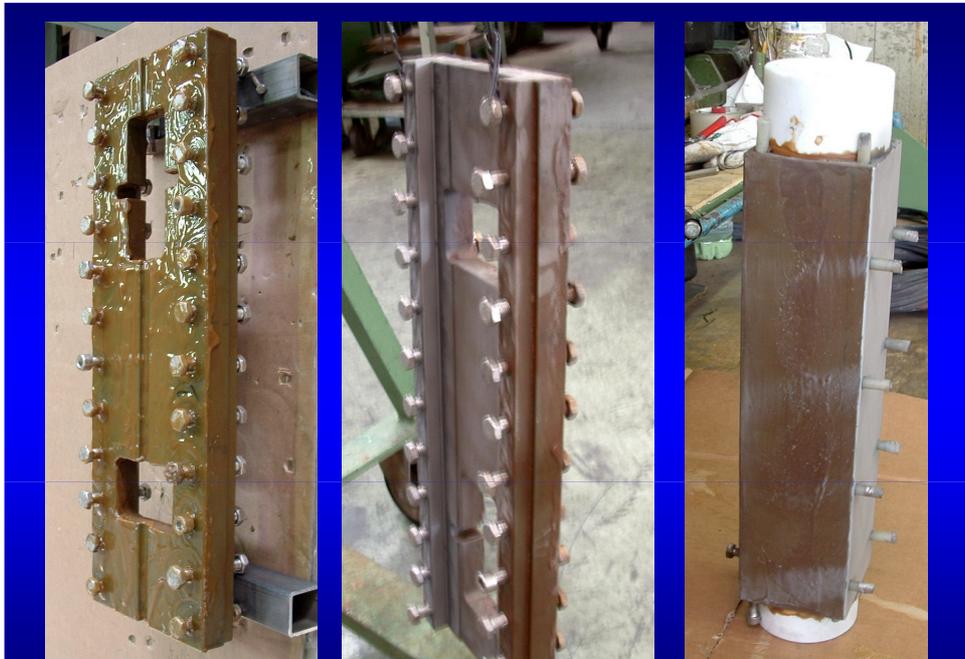
**070705-C-S-23** bulloni per trasduttori ultrasuoni rivestimento Ni PTFE

72



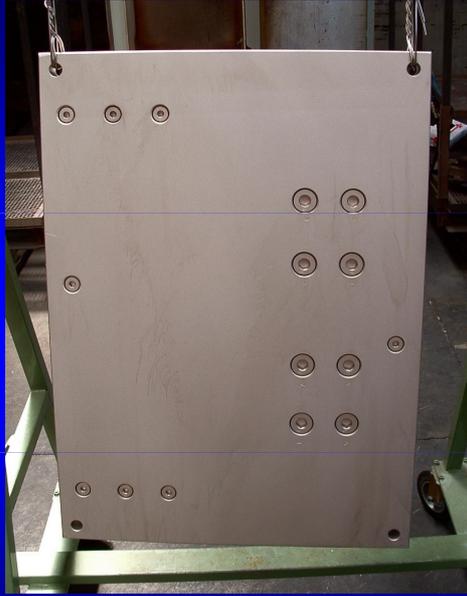
**070705-C-S-24** molla sospensione anteriore auto

73



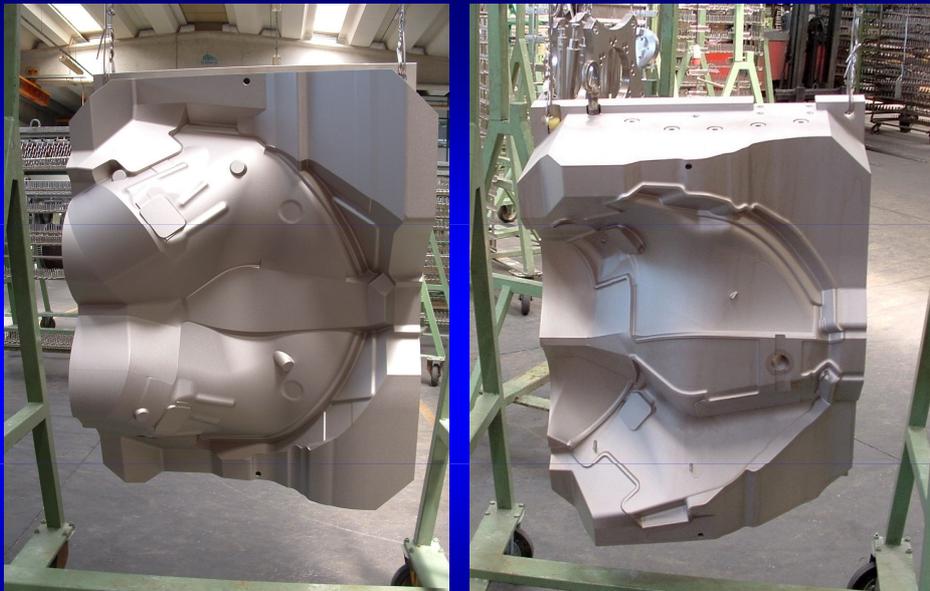
**030115-01 02 03** Particolari schermati

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>**

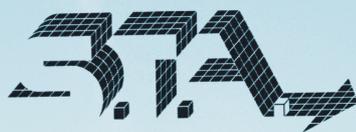
**Per scaricare la relazione:**

**<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 <sup>srl</sup>

Società Tecnologie Avanzate - stabilimento di Castagnito CN



**!! grazie !!**

*Elena Piazza*  
*elena@sta-italia.eu*

2004. 2. 22





**!! grazie !!**

*Elena Piazza*  
*elena@sta-italia.eu*