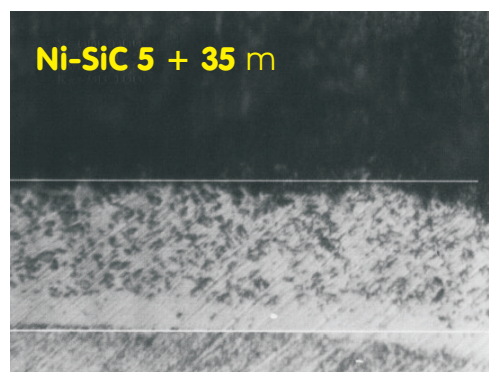
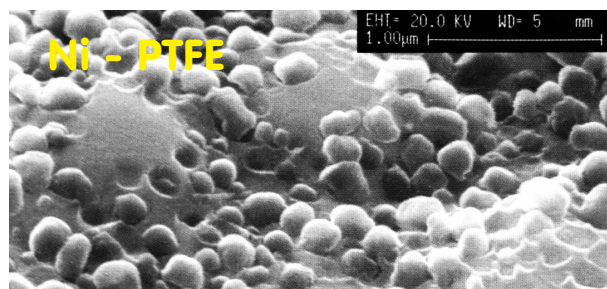
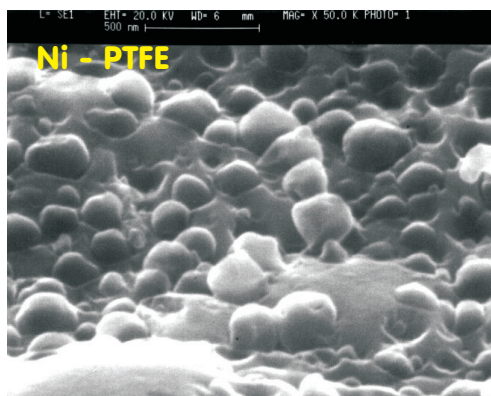


Corso di base AIFM autunno 2011

TECNOLOGIA DEL NICHEL CHIMICO Elena Piazza

1.	Un po' di storia	pag.	3
2.	Il mercato ed i settori di applicazione	pag.	4
3.	Classificazione e composizione dei bagni	pag.	5
4.	Gli impianti e i controlli	pag.	7
4.1.	Il ciclo di lavorazione	pag.	7
4.1.1.	Il pretrattamento	pag.	8
4.1.2.	I risciacqui	pag.	9
4.1.3.	La deposizione	pag.	9
4.1.4.	Il lavaggio finale	pag.	9
4.1.5.	Il trattamento termico	pag.	9
4.2.	La vasca di trattamento	pag.	10
4.2.1.	Manutenzione della vasca	pag.	11
4.3.	Monitoraggio del bagno	pag.	11
4.3.1.	Temperatura del bagno	pag.	11
4.3.2.	pH	pag.	12
4.3.3.	Concentrazione del Nichel	pag.	12
4.3.4.	Concentrazione dell'agente riducente	pag.	12
4.3.5.	Concentrazione dell'ortofosfito	pag.	12
4.3.6.	Agente stabilizzante e metalli contaminanti	pag.	12
4.3.7.	Misurazione del Redox	pag.	12
4.4.	La protezione della vasca	pag.	13
5.	I codepositi	pag.	14
5.1.	Codeposito Ni-Carburo di Silicio	pag.	14
5.1.1.	Procedimento di lavorazione	pag.	14
5.1.2.	Proprietà del deposito	pag.	15
5.1.3.	Durezza	pag.	15
5.1.4.	Resistenza all'usura	pag.	15
5.1.5.	Settori di applicazione	pag.	16
5.2.	Codepositi Ni-PTFE	pag.	17
5.2.1.	Proprietà del deposito	pag.	17
5.2.2.	Resistenza all'usura	pag.	17
5.2.3.	Settori di applicazione	pag.	18
6.	Appendici	pag.	19
7.	Proprietà del deposito	pag.	19
7.1.	Proprietà generali	pag.	19
7.1.1.	Struttura	pag.	19
7.1.1.1	Nichel-Fosforo	pag.	19
7.1.1.2	Nichel-Boro	pag.	19
7.1.2.	Aspetto	pag.	19
7.1.3.	Spessore del deposito	pag.	19
7.1.4.	Aderenza	pag.	20
7.2.	Proprietà fisiche	pag.	21
7.2.1.	Porosità	pag.	21

7.2.2.	Resistenza alla temperatura, punto di fusione	pag.	22
7.2.3.	Conducibilità termica	pag.	22
7.2.4.	Proprietà magnetiche	pag.	22
7.2.5.	Saldabilità	pag.	22
7.3.	Proprietà Meccaniche	pag.	23
7.3.1.	Stress interni	pag.	23
7.3.2.	Duttilità	pag.	23
7.3.3.	Durezza	pag.	23
7.3.3.1	Degasaggio tra 200°C e 220°C	pag.	23
7.3.3.2	Indurimento tra 250°C e 290°C oppure tra 320°C e 500°C	pag.	23
7.4.	Proprietà tribologiche	pag.	25
7.4.1.	Coefficiente di attrito	pag.	25
7.4.2.	Resistenza all'usura	pag.	25
7.5.	Proprietà chimiche	pag.	25
7.5.1.	Resistenza alla corrosione	pag.	25
8.	Trouble-shooting	pag.	27
8.0.1.	Deposizione lenta	pag.	27
8.0.2.	Bagno torbido	pag.	27
8.0.3.	Deposito non uniforme	pag.	27
8.0.4.	Deposito rugoso	pag.	28
8.0.5.	Scarsa adesione del deposito	pag.	28
8.0.6.	Deposito poroso	pag.	28
8.0.7.	Vasca di lavoro nichelata	pag.	28
9.	La denichelatura	pag.	29
9.0.1.	Denichelatura di substrati di ferro	pag.	29
9.0.2.	Denichelatura di substrati di rame e leghe	pag.	29
9.0.3.	Denichelatura di substrati di alluminio e leghe	pag.	29



1. Un po' di storia

Il principio della deposizione catalitica del Nichel fu scoperto da Wurtz nel 1845 quando si accorse che una soluzione di ipofosfito di Sodio faceva precipitare del Nichel metallo da un suo sale. Tale reazione venne studiata negli anni successivi, ma il metallo che veniva a formarsi era per la maggior parte dei casi sotto forma di polvere.

Ulteriori studi, fatti da Roux molti anni dopo, portarono nel 1916 al deposito di un brevetto. La costituzione del bagno era però tale che la reazione, una volta avviata, era incontrollabile ed il Nichel presente nella soluzione, si depositava sulle pareti e sul fondo del recipiente di reazione.

Alcuni anni dopo Frederici descriveva la reazione di sali di Nichel con ipofosfito di Sodio in mezzo alcalino in presenza di un attivatore a base di Palladio. Nessuno di questi studi portò però ad applicazioni di tipo pratico.

Verso la metà degli anni quaranta, negli USA Brenner e Riddel, effettuarono una deposizione elettrolitica ad alta temperatura con un bagno a base di citrati di una lega di Nichel-Tungsteno all'interno di un tubo utilizzando un anodo insolubile: riscontrarono un rendimento catodico superiore al 100% quando alla soluzione veniva aggiunto dell'ipofosfito di Sodio.

Inoltre notarono che avveniva una deposizione di Nichel anche all'esterno del tubo.

Tale fenomeno fece formulare l'ipotesi che, oltre alla deposizione elettrochimica, avvenisse una deposizione di tipo chimico.

Si deve attendere ancora qualche anno per veder realizzate deposizioni electroless utilizzabili a livello industriale.

Tutto ciò grazie agli studi operati dalla General American Transportation Corp. che mise a punto, nel 1955, un processo di deposizione noto con il nome di **Kanigen** realizzando la prima linea di deposizione autocatalitica di Nichel.

La prima applicazione a livello industriale fu quindi il rivestimento di contenitori destinati al trasporto della soda caustica.

Verso la metà degli anni 70 vennero messi a punto un procedimento a base di sodio ipofosfito noto come **Durnicoat** ed un altro che utilizzava come agente riducente il sodio boroidruro chiamato **Nibodur**: la differenza dei depositi ottenuti sta nella composizione della lega depositata che, nel primo caso si tratta di Ni-P e nel secondo di Ni-B.

Nonostante le numerose formulazioni e brevetti seguenti, più del 90% dei depositi di nichel electroless, provengono da bagni di questo tipo.

Successivamente venne introdotto l'uso dell'idrazina come agente riducente ottenendo un deposito di puro Nichel, ma non ne seguirono significative applicazioni in campo industriale.

Negli anni 80 vennero introdotti i bagni della cosiddetta terza generazione con alto contenuto in fosforo, a struttura cristallina ed amorfa, che, per le loro caratteristiche trovano applicazione nei rivestimenti anti-usura ed anti-corrosione.

Il loro utilizzo è rimasto tuttavia di scarsa rilevanza e circoscritto a particolari applicazioni.



2. Il mercato ed i settori di applicazione

Il consumo di Nichel destinato alla deposizione autocatalitica o electroless, che rappresenta il 7% nel mondo del nichel depositato per via elettrochimica, è destinato in Italia ad aumentare notevolmente; tale convinzione si deduce dal crescente consumo di Nichel destinato alla deposizione electroless in altri paesi quali Francia, Gran Bretagna, Spagna, Germania, USA.

La deposizione del Nichel chimico, stando alle ultime statistiche, avviene per la maggior parte su:

- 70% metalli ferrosi
- 20% alluminio e sue leghe
- 6% acciai speciali ed inossidabili
- 4% ceramiche e plastiche

I **campi di applicazione** del Nichel chimico sono numerosi:

- 25-35% Industria automobilistica
- 20% Elettrico, Elettronico
- 10-20% Industria petrolifera
- 10-20% Meccanica
- 5% Industria aerospaziale
- 10% Industria chimica e alimentare
- 10-15% Industria tessile e della stampa

Numerosi sono i motivi che influenzano lo sviluppo del nichel chimico e sue codeposizioni e lo fanno preferire in taluni casi ad altri rivestimenti:

- **Resistenza alla corrosione** in mezzi alcalini, proprietà di notevole importanza nel trasporto della soda caustica.
- La **sostituzione** di materiali pregiati con altri meno costosi.
- Aumento della **durezza superficiale** di metalli teneri conferendo inoltre una maggior resistenza all'usura.
- **Uniformità** del deposito: lo spessore del riporto è uniforme e costante anche su particolari a geometria complessa .
- **Precisione del riporto**: possibilità di controllare lo spessore con un margine di errore pari al 2% su 50 μ
- **Assenza di effetto punta** tipico dei rivestimenti elettrolitici con conseguente risparmio nella successiva rettifica.



3. Classificazione e composizione dei bagni

In generale i bagni di nichelatura chimica vengono suddivisi in base a 4 elementi fondamentali:

- Sorgente di ioni nichel
- Agente riducente utilizzato
- pH del bagno (acido od alcalino)
- Temperatura di deposizione

Oltre ai quattro elementi sopracitati, i bagni possono differire tra di loro in base alle caratteristiche di altri componenti :

- Acceleranti
- Stabilizzanti
- Complessanti

La tavola successiva riporta quelli che sono i componenti dei bagni di nichel chimico più diffusi, le loro funzioni ed alcuni esempi.

Componente	Funzione	Esempi
Ioni Nichel	Forniscono il metallo	Nichel solfato Nichel cloruro Nichel acetato
Ioni Ipofosfito	Agente riducente	Sodio ipofosfito Sodio boridruro Idrazina
Complessanti	Formano complessi con il nichel stabilizzando la soluzione e prevengono la precipitazione del fosfito di nichel.	Acido malico, lattico, glicolico, succinico, citrico, acetico ammonio acetato etc.
Acceleranti	Accelerano la reazione attivando gli ioni ipofosfito. Contrastano l'azione degli agenti complessanti	Acido fluoborico, ortoborico, borico ammonio fluoruro
Stabilizzanti	Evitano che la reazione autocatalitica proceda incontrollatamente	Pb, Sn, Cd, Mo, Tiurea,
Agenti tamponanti	Controllano la stabilità del pH della soluzione	Sali di sodio
Regolatori di pH	Per la correzione del pH	Acido cloridrico, solforico, Soda, ammoniaca
Agenti bagnanti	Aumentano la bagnabilità dei particolari da trattare	Tensioattivi ionici e non ionici

In sintesi, i bagni di nichel chimico hanno in comune le seguenti caratteristiche:

- Il contenuto di ioni nichel in soluzione e dell'agente riducente devono necessariamente essere in concentrazioni tali da conservare un equilibrio tale da non farli reagire tra di loro in normali condizioni di gestione.
- Il contenuto di ioni nichel è molto basso (2-8 g/l), se rapportato ai bagni elettrolitici.
- La velocità di deposizione è di circa 10-25 μ /h ed è strettamente dipendente dal pH, dalla temperatura e dall'età del bagno.

- La superficie da trattare agisce essa stessa da catalizzatore nel caso il metallo sia cataliticamente attivo, oppure deve essere attivato per far procedere la reazione (ad es. plastica, ceramiche).
- I rivestimenti ottenuti sono costituiti da una lega di Ni-P o Ni-B a seconda dell'agente riducente utilizzato.
- Il consumo dell'agente riducente e degli ioni nichel va costantemente ripristinato, se si vuole mantenere una velocità costante nel tempo, almeno sino ad un certo limite: infatti a differenza dei bagni elettrolitici, dopo circa 10-14 turnovers (rapporto tra ioni nichel immessi come rigenerazioni e ioni nichel presenti nel bagno base), il bagno va scaricato.

Nella successiva tavola vengono riportate le formulazioni di alcuni bagni .

Componenti	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nichel cloruro	30							93		30
Nichel solfato		26	33	17	30	30	30		13	
Nichel acetato										
Sodio ipofosfito	10	24	20	14	30	10	10			
DMAB								37		
Idrazina									19	
Sodio boridruro										0,7
Ac.acetico				12			30			
Ac.glicolico	35									
Ac.malico			18							
Ac.lattico		27								
Etilendiammina										90
Ac.fluoborico								28		
Ac.ortoborico							10			
Ammonio fluoruro					15					
Sodio pirofosfato										
Ammonio citrato						65	35			
Soda/ammoniaca	NaOH	NaOH		NaOH					SI	90
Stabilizzanti		Pb	Pb	MbO ₃				S		Ti2SO4
pH	4-6	4-4,7	4-6	5-5,5	6-7	8-10	4,5-5	4,3	12	14
Temperatura eserciz.	87-90	93	85-95	93-95	88	80-90	80-98	27	60-90	95



4. Gli impianti e i controlli

I fattori che determinano la qualità dei depositi di nichel sono :

- il tipo di substrato
- il ciclo di lavorazione
- il controllo del processo durante la deposizione
- il trattamento termico

Il tipo di substrato deve essere controllato prima del trattamento e deve rispondere alle specifiche. Depositi di qualità soddisfacente richiedono un buon materiale di base.

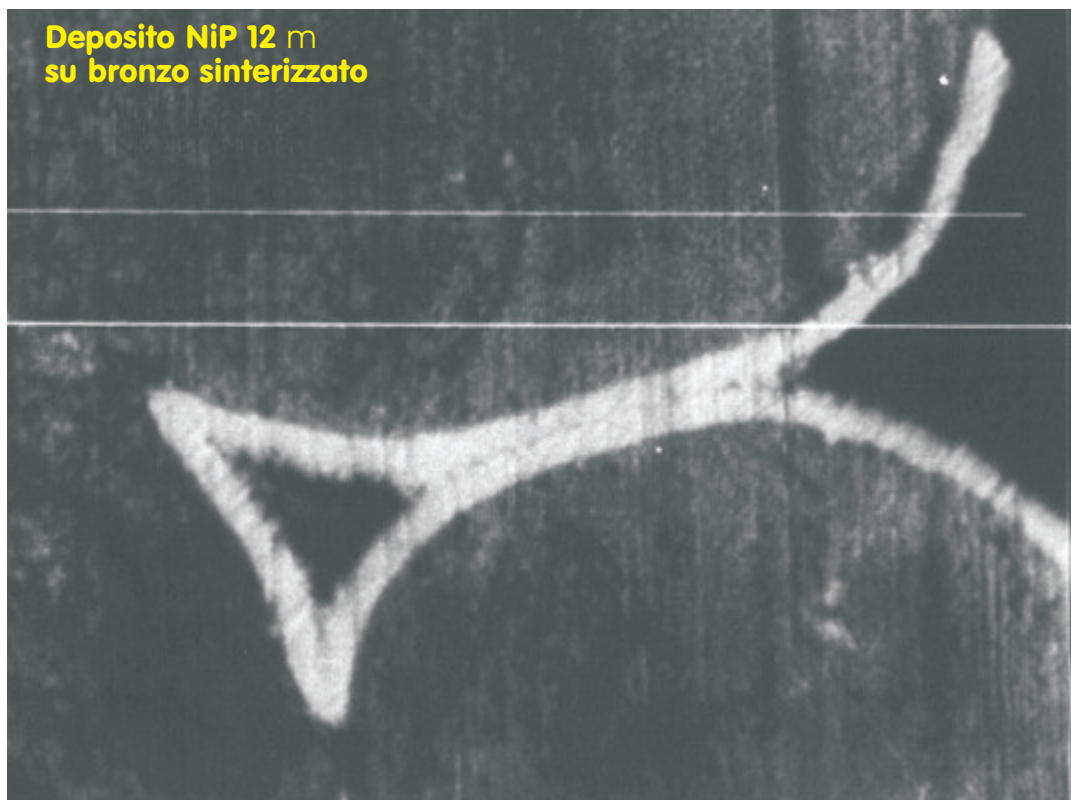
Le caratteristiche del substrato sono molto importanti, in quanto i depositi non possono essere migliori del substrato che vanno a rivestire data la peculiarità del nichel chimico di ripetere fedelmente il profilo del metallo di base.

E' consigliabile, nel caso di un materiale particolarmente ossidato, che quindi presenta evidenti segni di corrosione, procedere ad una sabbiatura del pezzo in modo da uniformarne la superficie.

4.1. Il ciclo di lavorazione

Si può considerare diviso in quattro parti, tutte di importanza vitale:

- Il pretrattamento, suddiviso in diverse linee a secondo del materiale da trattare
- la fase di deposizione vera e propria, con i relativi monitoraggi
- la fase di risciacquo e di asciugatura finale
- Il trattamento termico successivo



4.1.1. Il pretrattamento

La preparazione dei pezzi ha una notevole influenza sulla porosità, resistenza alla corrosione, adesione, stress interni ed altre caratteristiche meccaniche del deposito. Rivestono una maggior importanza rispetto a quanto succede nei rivestimenti elettrolitici.

La linea di nichelatura consta per l'80% di vasche destinate alla preparazione dei particolari che devono essere nichelati. In questo processo, ancor più di quelli elettrolitici, la prima causa di scarto interno (od esterno) è data da problemi che sorgono a livello delle *sgrassature*.

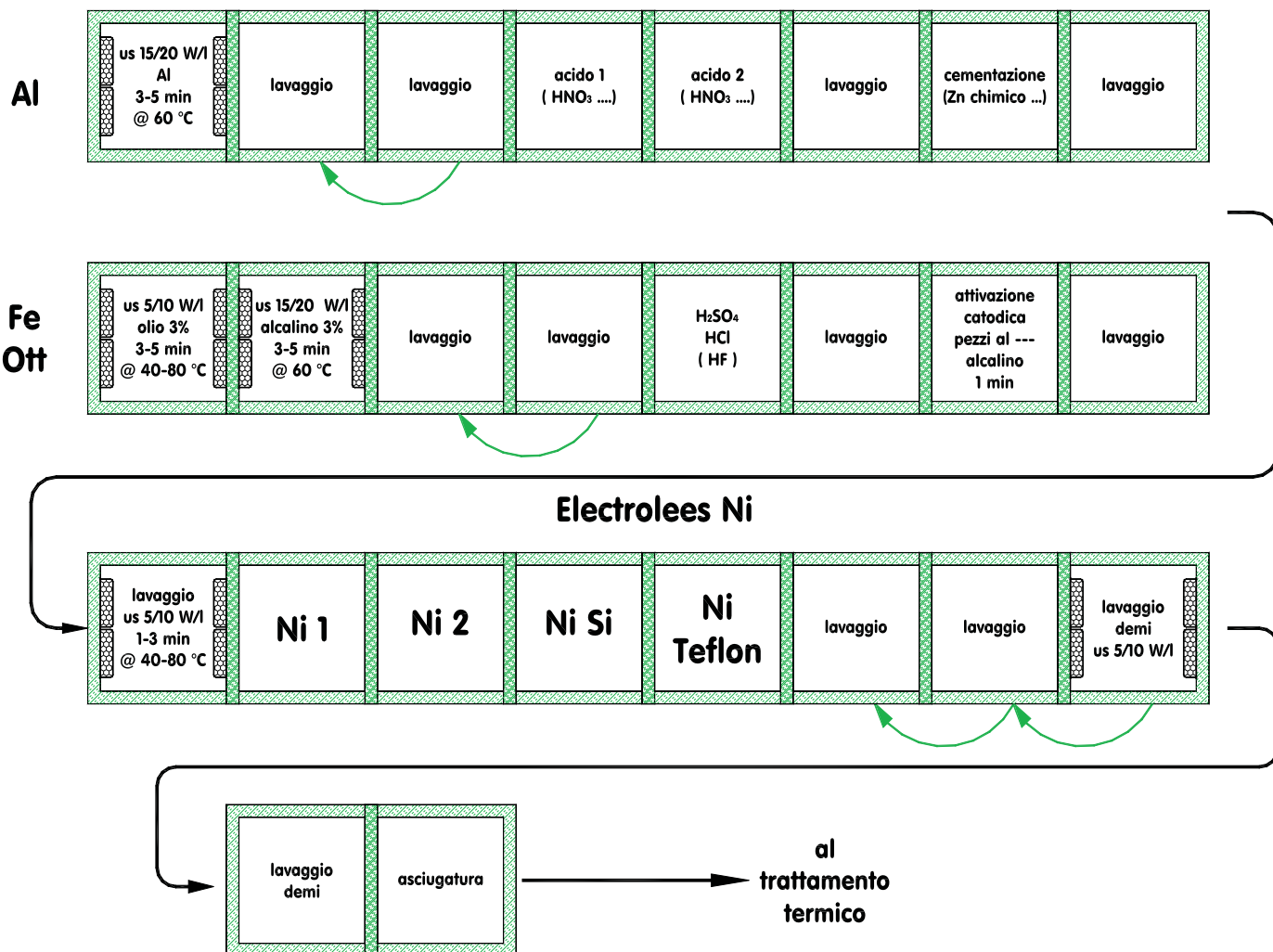
E' sempre consigliabile quindi l'uso di più vasche di sgrassatura, attrezzate se possibile con ultrasuoni, in modo da evitare che residui di olii o grassi, impurità o particelle in sospensione possano ristagnare sulla superficie o all'interno dei fori dei particolari che vengono trattati.

Tali residui, trascinati nel bagno di nichelatura, sono i responsabili di alcuni dei problemi qualitativi, prima fra tutte, la mancanza di aderenza del deposito.

In generale, se il "pezzo" è stato ben sgrassato, i trattamenti di attivazione che seguono, non presenteranno problemi, sempre che siano state stabilite e seguite le procedure per i diversi metalli.

Nel caso si debbano trattare materiali diversi, cosa normale nella nichelatura chimica, conviene avere delle linee di preparazione indipendenti per i diversi substrati che non sempre possono essere trattati con gli stessi cicli o con gli stessi prodotti.

Lo schema sottoriportato prevede una linea per l'alluminio con una sola vasca di lavaggio a ultrasuoni, dato che i pezzi sono normalmente abbastanza puliti, mentre sono previste due diverse composizioni dell'acido, indispensabile per rimuovere lo strato di ossido che si forma immediatamente sull'Al, da scegliersi in base alla lega da trattare. Dato che il Ni difficilmente aderisce direttamente all'alluminio, per quanto disossidato, è indispensabile uno strato intermedio, normalmente a base di Zn.



La linea prevista per il ferro prevede invece due vasche di lavaggio, una ottimizzata sugli olii di lavorazione e l'altra per gli inquinanti solidi. Segue poi un decapaggio acido e, secondo alcuni, una sgrassatura elettrolitica, con relativi risciacqui intermedi.

E' da evidenziare che, per alcuni materiali particolarmente inquinati, come quelli provenienti da un trattamento termico, è indispensabile ripetere più volte il ciclo (sgrassatura, lavaggio, acido) fino ad avere una superficie perfettamente trattata.

Per il trattamento dell'ottone si può utilizzare la stessa linea del ferro, saltando eventualmente la prima vasca se i pezzi non sono molto inquinati di olio.

4.1.2. I risciacqui

Un altro passo molto importante è il risciacquo finale prima di entrare nel bagno di nichelatura: infatti, alle fasi di decapaggio e/o attivazione, deve seguire un abbondante lavaggio per evitare il trascinarsi di sostanze inquinanti per il bagno. L'impiego di ultrasuoni nel risciacquo ha dato notevoli risultati oltre ad un considerevole risparmio di tempo e di acqua.

4.1.3. La deposizione

E' sempre consigliabile possedere due vasche di nichelatura per le seguenti ragioni:

- evitare fermi di produzione, dovuti a un improvviso cedimento del bagno o a nichelatura delle pareti della vasca, data la possibilità di utilizzare la seconda vasca
- poter passivare alternativamente l'impianto e la vasca ogni qualvolta si presentino problemi

Generalmente, mentre nella prima vasca viene effettuata la deposizione, la seconda viene passivata e ripulita, in modo da essere pronta a entrare in servizio non appena l'altra vasca debba essere svuotata. Quando la prima vasca finisce il suo ciclo vitale, si riprende a lavorare nella seconda e si eseguono, su di lei, le stesse operazioni di manutenzione. La cadenza di tale inversione di vasca dipende dalle norme interne della ditta e dalle condizioni in cui si lavora, può essere da giornaliera a settimanale.

In linea possono poi essere messe anche le vasche di codeposizione di Ni-SiC o Ni-Teflon. Nel § 5.2 sarà poi data una descrizione completa delle caratteristiche della vasca di nichelatura.

4.1.4. Il lavaggio finale

Particolarmente importante e spesso trascurato è responsabile non solo dell'aspetto finale dei pezzi ma anche del loro impatto ecologico sull'ambiente. Particolari con fori ciechi o zone di difficile accesso tendono a trascinare discrete quantità di bagno che, se non viene rimosso, si asciuga sul pezzo e viene poi rilasciato durante l'utilizzo, oltre a provocare antiestetiche macchiature.

Questo fenomeno, presente con tutti i bagni galvanici, è particolarmente visibile col bagno di nichel chimico che contiene discrete quantità di acido lattico capace di dare un aspetto molto 'appiccicoso' agli oggetti.

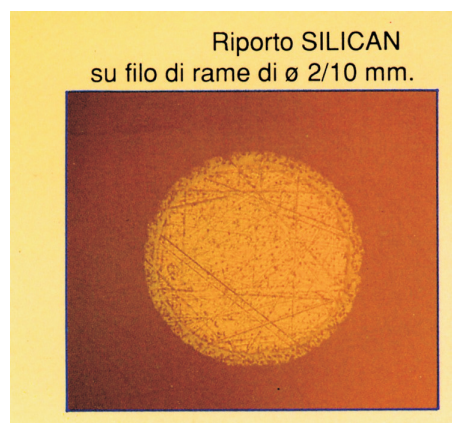
Sono quindi indispensabili almeno tre lavaggi finali, di cui l'ultimo con ultrasuoni, prima del lavaggio finale demineralizzato e dell'asciugatura da effettuarsi spesso con getti di aria compressa

4.1.5. Il trattamento termico

Il trattamento termico successivo, di deidrogenazione o di indurimento superficiale, fa parte integrante del processo e va pertanto anch'esso attentamente monitorato.

E' indispensabile l'utilizzo di un registratore di temperatura il cui tracciato possa eventualmente essere allegato ad un certificato di conformità da consegnare con il materiale.

Non dimentichiamo che tutte le caratteristiche meccaniche del nichel chimico sono legate al ciclo di trattamento termico



4.2. La vasca di trattamento

Le *vasche di lavoro* possono essere di acciaio inox 316 o polipropilene, anche se quest'ultimo ha vita piuttosto limitata. In alcuni impianti si possono trovare vasche di Titanio, ma, a parte i costi elevati, vengono sconsigliate per alcuni tipi di bagni data la facilità con cui il Titanio si lascia nichelare. In ogni caso, le caratteristiche della vasca devono essere tali da permettere una sua passivazione con acido nitrico al 30% : al di sotto di questa percentuale l'acido nitrico può attivare le superfici della vasca, producendo un effetto esattamente opposto a quello desiderato.

Non solo la vasca di lavoro deve essere di acciaio inox o di materiale resistente alla temperatura ed all'acido nitrico, ma tutto il resto dell'impianto, quindi *pompe, tubazioni gruppi filtranti*.... devono avere caratteristiche simili.

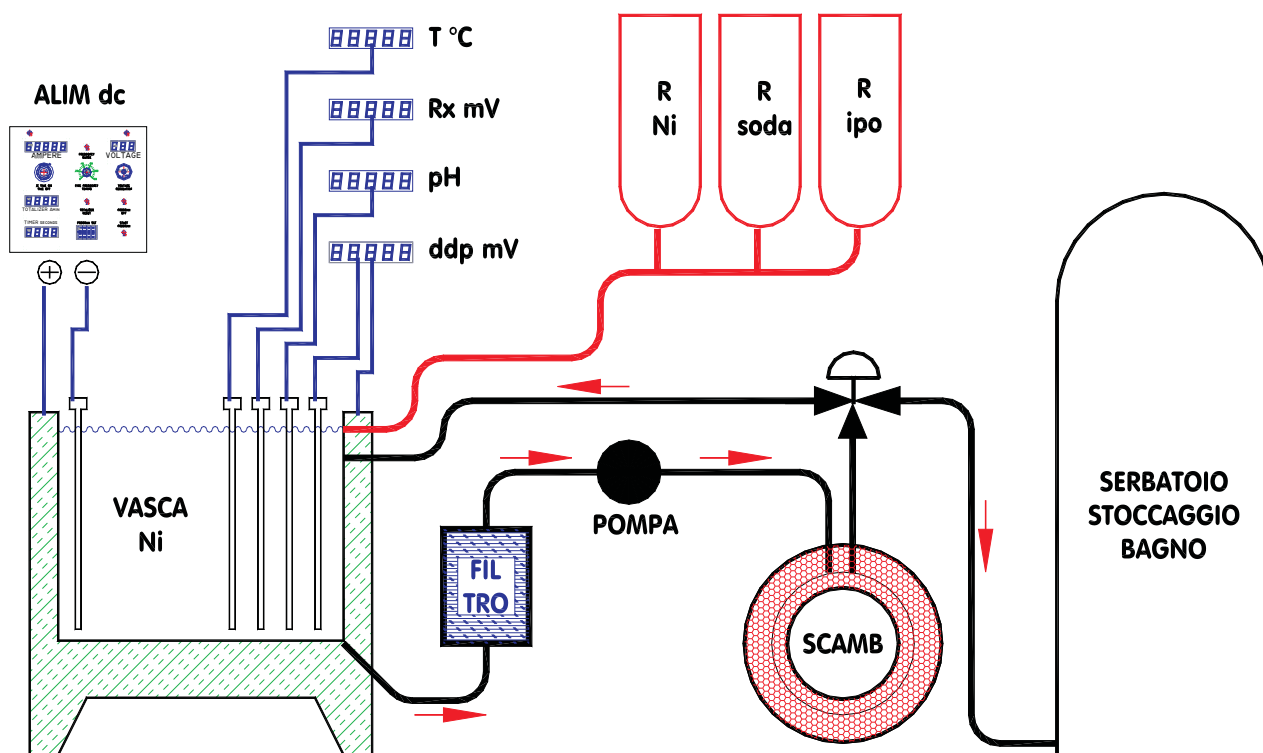
Qualunque sia il tipo di bagno utilizzato, occorre mantenerlo a una temperatura piuttosto elevata: 85 - 95 °C e filtrarlo in continuo.

Per il riscaldamento è consigliabile utilizzare uno *scambiatore di calore* a vapore (ne esistono in commercio di dimensioni ridotte ad altissimo rendimento).

Le *resistenze elettriche* non sono consigliabili perchè hanno lo svantaggio di impiegare un tempo notevole per portare il bagno in temperatura e quindi vengono utilizzate solamente in impianti di piccole dimensioni. Inoltre, avendo una superficie di scambio piuttosto piccola, tendono ad avere una temperatura superficiale troppo elevata che rischia di innescare il bagno. Una notevole agitazione può ridurre il problema.

I gruppi filtranti sono generalmente posti in prossimità della vasca di lavoro e trattengono le particelle che si trovano in sospensione nel bagno che sono responsabili di microinneschi: talvolta è consigliabile sostituire i filtri anche più di una volta durante la giornata lavorativa, specie quando il bagno ha un elevato numero di turnovers. In queste condizioni infatti è facile che si assista ad una precipitazione del fosfito di nichel che tende ad impaccare i filtri, riducendone il normale potere filtrante.

Occorre quindi poter disporre di due gruppi filtranti da utilizzare alternativamente, magari collegati a due diverse pompe di ricircolo, in modo da poter fare manutenzione facilmente su questi componenti, senza dover sospendere la lavorazione.



Data la temperatura di regime del bagno e la passivazione fatta con acido nitrico, la vasca di lavoro va necessariamente collegata all' impianto di aspirazione.

4.2.1. Manutenzione della vasca

E' una buona regola svuotare la vasca di lavoro a fine giornata e trasferire il bagno in una vasca di stoccaggio. Potrebbe sembrare una perdita di tempo, ma in tal modo è possibile ispezionare la vasca di lavoro ed eventualmente decidere di passivarla. Qualcuno preferisce raffreddare il bagno, con uno scambiatore di calore, e portarlo intorno ai 60 °C, temperatura a cui il bagno non è più reattivo; così si evita di svuotare la vasca, ma ciò non permette di ispezionarla e visualizzare gli eventuali inizi di nichelatura.

La presenza di superfici nichelate sulla vasca, anche se di dimensioni ridotte, costituisce, al riavvio, fonte di innesco per il bagno: si può affermare con certezza che ci si ritroverà alla fine della successiva giornata di lavoro con la vasca interamente nichelata. I numerosi μ di nichel così depositati sono uno spreco di materiale, e si dovrà procedere alla snichelatura della vasca, operazione estremamente lenta, dato lo spessore del deposito.

Per eliminare i nuclei di nichel dalle pompe, filtri, tubazioni, è consigliabile far circolare dell'acido nitrico esattamente come si fa con il bagno di nichelatura. In pratica, dopo aver svuotato l'impianto, lo si collega a un serbatoio di acido nitrico, invece di collegarlo al serbatoio di stoccaggio del bagno.

4.3. Monitoraggio del bagno

Per assicurare la qualità del deposito è indispensabile un dosaggio continuo dei componenti del bagno che vengono consumati: **RNi**, **RIpo** e **RSoda** costituiscono i serbatoi delle rigenerazioni che vanno aggiunte al bagno in base alla quantità di metallo depositato e ai parametri che vengono monitorati. (Si può utilizzare al posto della Soda una soluzione ammoniacale).

I parametri del bagno che devono essere tenuti sotto controllo sono:

- Temperatura
- pH
- Concentrazione del Ni
- Concentrazione dell'agente riducente
- Concentrazione dell'agente stabilizzante e contaminanti metallici
- Misurazione del Redox
- Velocità di deposizione

E' utile registrare su una tabella le variazioni dei parametri durante la giornata e le loro correzioni. Si potranno in tal modo mettere a confronto condizioni operative e risultati ottenuti. Sotto ne viene riportato un esempio .

Bagno n°		Data di preparazione									
Data	Ora	Ni	R Ni	Ipo	R Ipo	pH	R pH	T°C	μ /h	t/over	Note
15/6	9.00	20	5	23	8	4.34	5	92		0	
	9055	21	-	25	-	4.62	-	92	13	0.1	
16/6	10.50	18	15	22	16	4.55	-	91	-	1.1	
	12.00	22	-	25	-	4.65	-	92	12	1.2	

4.3.1. Tempertura del bagno

Viene solitamente mantenuta costante dalla presenza di termostati ai quali sono collegati meccanismi per l'aumento o la diminuzione della stessa nonché avvisatori acustici nel caso si discostasse dai valori normali.

4.3.2. pH

La sua importanza è tale da suggerire la sistemazione di un pHmetro in linea che sia in grado di avvertire l'operatore dei suoi cambiamenti.

La taratura del medesimo deve essere fatta almeno settimanalmente.

4.3.3. Concentrazione del Nichel

La sua analisi va ripetuta numerose volte nel corso della giornata, soprattutto quando le superfi di nichelare variano notevolmente di volta in volta: questo accade soprattutto nel caso di trattamento di particolari non di serie.

La sua determinazione viene usualmente fatta per via complessimetrica: reagenti sono una soluzione di ammoniaca, un indicatore, ex. Muresside, e una soluzione 0,05M di EDTA .

In una beuta vengono pipettati 5 cc di bagno ai quali vengono aggiunti 20 cc di acqua distillata, 5 cc di ammoniaca e una presa di Muresside. Si va subito alla titolazione con EDTA fino a viraggio al viola. Il consumo di EDTA determina il valore di Ni presente nella soluzione.

4.3.4. Concentrazione dell'agente riducente

Iposofito di Sodio

L'ipofosfito di sodio viene determinato mediante analisi iodimetrica.

Reagenti della titolazione sono una soluzione di HCl 6N, una soluzione di iodio tiosolfato 0,1N.

A 5 cc di bagno vengono aggiunti 20 ml di acqua distillata e 10 ml di HCl. La beuta viene posta in luogo scuro per 30 minuti, passati i quali si procede alla titolazione con iodio tiosolfato: il suo consumo, fino a viraggio bianco, determina la quantità di ipofosfito di sodio presente nel bagno.

4.3.5. Concentrazione dell'ortofosfito

Per la sua determinazione viene utilizzata una soluzione 0.1N di iodio, una soluzione 0.1N di sodio tiosolfato, un a al 5% di sodio bicarbonato, 10% di acido acetico e 1% di una soluzione di amido.

Vengono pipettati 2 cc di campione di bagno in un becker con 20 cc di acqua, 20 cc della soluzione di sodio bicarbonato e 50 cc di iodio 0.1N. Il tutto viene fatto riposare per 30 minuti al buio. Vengono poi aggiunti 20 cc di acido acetico e una presa d'amido e la soluzione viene titolata con una soluzione 0,1N di tiosolfato sino a che non vira al bianco.

4.3.6. Agente stabilizzante e metalli contaminanti

La loro determinazione è più complessa delle precedenti, ma offre notevoli informazioni su quello che è lo "stato di salute" del bagno, oltre a evitarne la decomposizione spontanea. Per quanto riguarda la valutazione degli agenti stabilizzanti, la loro determinazione, può essere fatta in modo approssimativo con una soluzione di cloruro di Palladio. Tale analisi è piuttosto empirica e non molto attendibile.

Un tipo di analisi precisa e non esageratamente costosa è quella polarimetrica, che permette con un solo tipo di analisi di determinare numerosi metalli presenti nel bagno e di definire quindi quali siano le correzioni da apportare affinché la deposizione continui a presentare risultati di alto livello qualitativo.

4.3.7. Misurazione del Redox

Fornisce un'indicazione sullo stato del bagno e, passando da valori negativi a valori positivi, il suo passaggio dalla stato ossidante a quello riducente. La sua misurazione in continuo è importante in quanto indica, con il suo scostamento dai valori di inizio lavoro, un probabile inizio di innesco di reazione a livello delle pareti della vasca.

4.4. La protezione della vasca

Negli anni 90, per la prima volta negli USA, è stato introdotto un sistema di protezione anodica della vasca di nichelatura, in modo da formare uno strato di passivazione, simile peraltro a quello creato dall'acido nitrico, sulla lamiera di acciaio inossidabile della vasca.

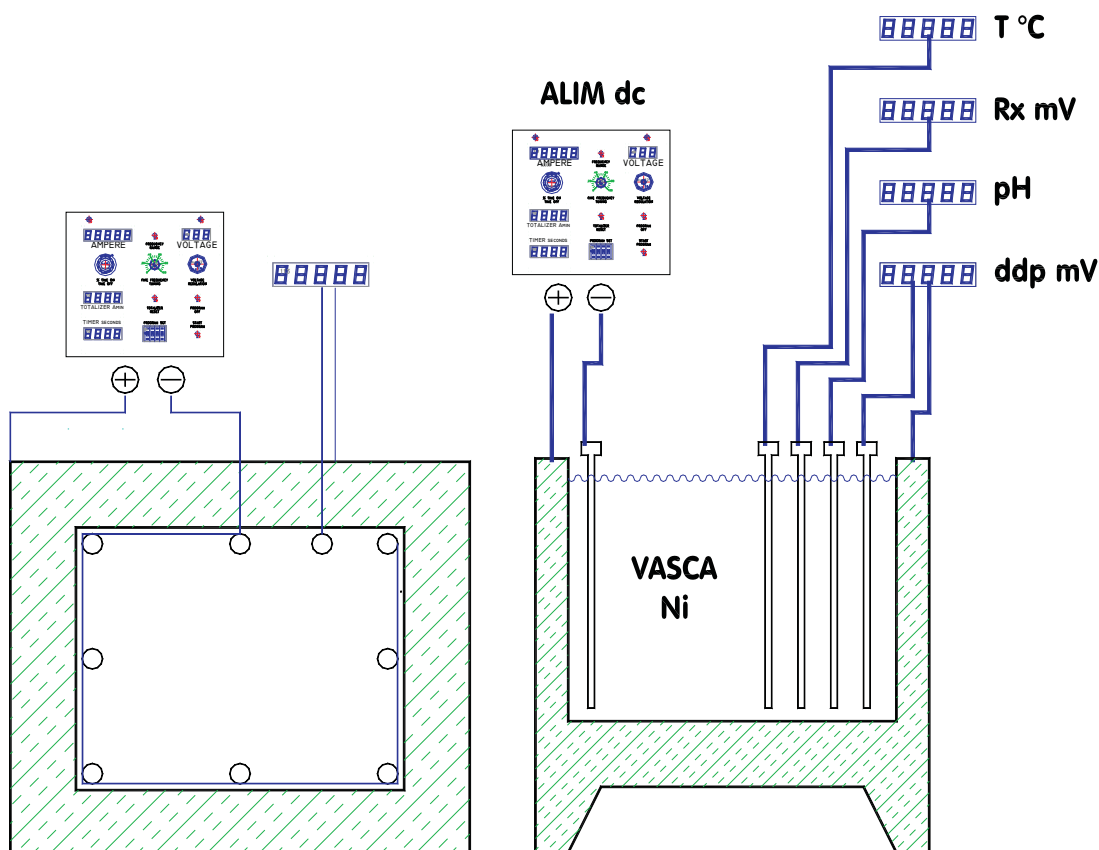
In pratica si crea, con un buon alimentatore elettronico, una differenza di potenziale tra la vasca e gli opportuni catodi, isolati dalla vasca. Si verrà così a creare un passaggio di corrente, opportunamente controllato, che tenderà a passivare la lamiera della vasca e a depositare una piccola quantità di nichel sui catodi; ma poichè la passivazione dipende dalla differenza di potenziale e non dalla quantità di corrente che passa, si potrà tenere quest'ultima a dei valori così bassi da consumare una quantità trascurabile di nichel.

Studiando e posizionando opportunamente i catodi si potranno proteggere anche le tubazioni, gli scarichi e lo scambiatore di calore dell'impianto.

Per stabilire quale sarà la ddp ottimale si utilizza, come elettrodo di riferimento, un catodo simile a quelli che creano lo strato di passivazione. Questo riferimento sarà collegato ad un preciso volmetro digitale che permetterà di conoscere la ddp tra vasca ed elettrodo.

A seconda della geometria della vasca la ddp ottimale sarà compresa tra 0.4 e 0.8V

Tenendo sotto controllo il valore della ddp si avranno inoltre interessanti indicazioni su:



5. I codepositi

La necessità di avere a disposizione materiali sempre più sofisticati, in grado di lavorare in condizioni esasperate, ha trovato, nelle codeposizioni a base di nichel chimico, risposte interessanti, in grado di dar luogo a prodotti con caratteristiche di antifrizione, elevata resistenza all'abrasione, stabilità alla corrosione e attitudine allo scorrimento in assenza di lubrificazione.



5.1. Codeposito Ni-Carburo di Silicio

Dal punto di vista applicativo è il più diffuso per il suo ottimo comportamento nei confronti dell'usura e dell'abrasione e per il suo costo relativamente contenuto.

Si tratta di un inglobamento di particelle di carburo di silicio in una matrice di nichel chimico.

5.1.1. Procedimento di lavorazione

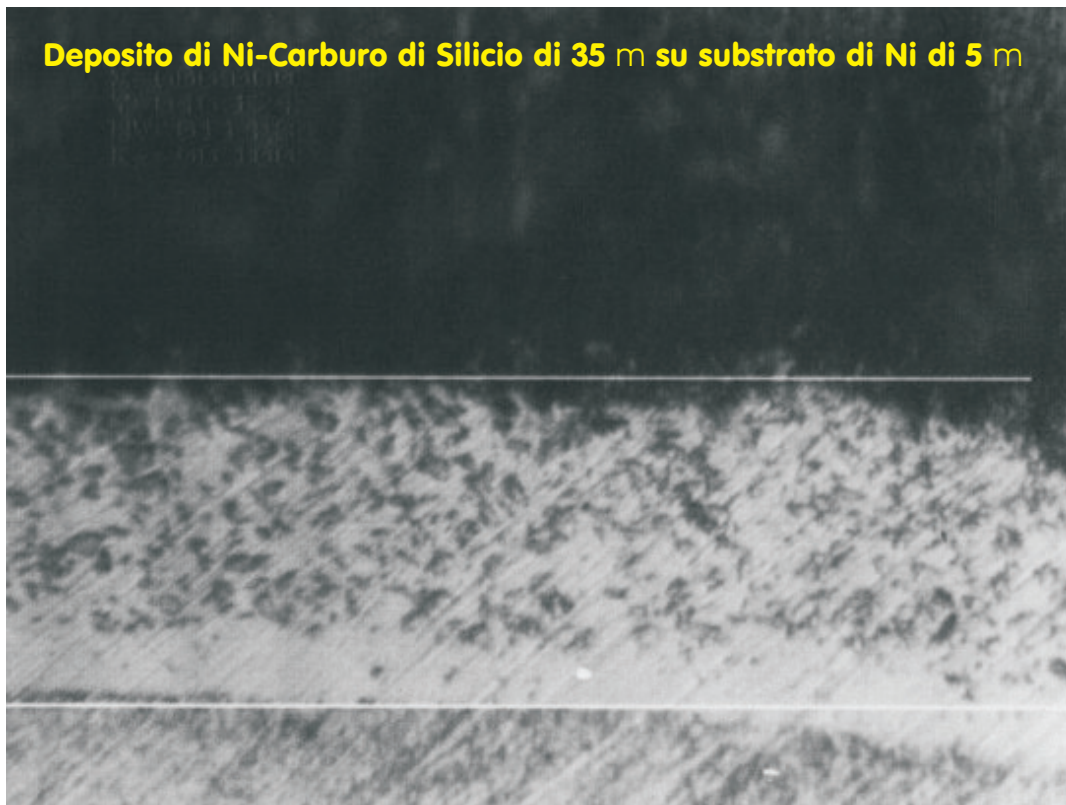
Al bagno, che ha una composizione molto simile a quella del nichel chimico usualmente utilizzato, vengono aggiunte particelle di carburo di silicio di dimensioni variabili dai 2 ai 5 μ .

Va posta notevole cura nella passivazione delle particelle di carburo, prima che siano immerse nel bagno, in quanto il loro numero è così elevato da avere uno sviluppo superficiale estremamente esteso rispetto al volume della soluzione di nichelatura.

La passivazione serve ad impedire che il bagno reagisca con le particelle come farebbe con un qualsiasi particolare.

Poiché la deposizione del carburo avviene per gravità, soltanto le superfici esposte direttamente alla caduta delle particelle ne presenteranno l'inglobamento, mentre le superfici parallele alla direzione di caduta o quelle inferiori, ne saranno pressoché prive e quindi soltanto rivestite di nichel chimico.

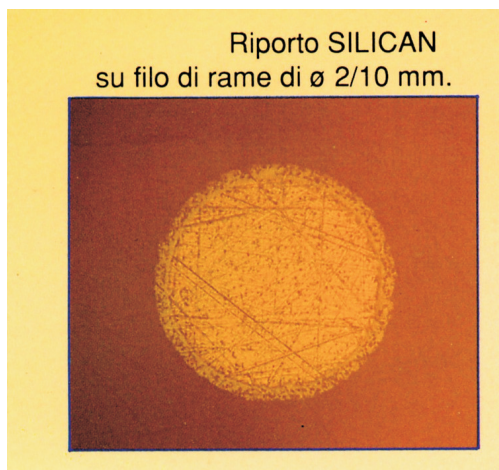
Deposito di Ni-Carburo di Silicio di 35 μ m su substrato di Ni di 5 μ m



Questo fatto è di importanza fondamentale perché da esso dipende il posizionamento dei particolari nel bagno: molto spesso i particolari, poiché debbono essere rivestiti su tutte le superfici, vengono posti in rotazione in modo tale che ogni superficie del pezzo venga a trovarsi in tempi diversi in posizione perpendicolare alla caduta delle particelle di Carburo di silicio.

La concentrazione delle particelle di carburo che vengono inglobate nella matrice di nichel chimico (che diventa simile ad un cemento) dipende, almeno sino ad un certo valore, dalla loro concentrazione nel bagno e dalla temperatura di esercizio.

Minore è la temperatura, maggiore è il contenuto di carburo di silicio nel deposito. I migliori risultati si ottengono con temperature di 85-87 °C.



5.1.2. Proprietà del deposito

Alcune, quali uniformità del deposito, assenza di effetto punta, resistenza alla corrosione, sono quelle caratteristiche del nichel chimico: si differenzia da questo per i valori della durezza superficiale e della resistenza all'usura.

5.1.3. Durezza

La durezza dei depositi di Ni-carburo di silicio, non sottoposti a trattamento termico, è di 750 HV, paragonabile quindi a quella della nitrurazione ionica e dell'ossidazione anodica dell'alluminio. Dopo trattamento termico adeguato, si ha un incremento della durezza sino a 1400 HV.

Tale valore è in realtà fittizio, in quanto è costituito da una media dei valori rilevati con microdurometro. Infatti, se la piramide di diamante dello strumento si appoggia su un granulo di SiC, il valore sarà superiore: viceversa se appoggia su un interstizio tra due particelle di SiC si avrà il valore del nichel chimico trattato termicamente, e cioè 1100 HV.

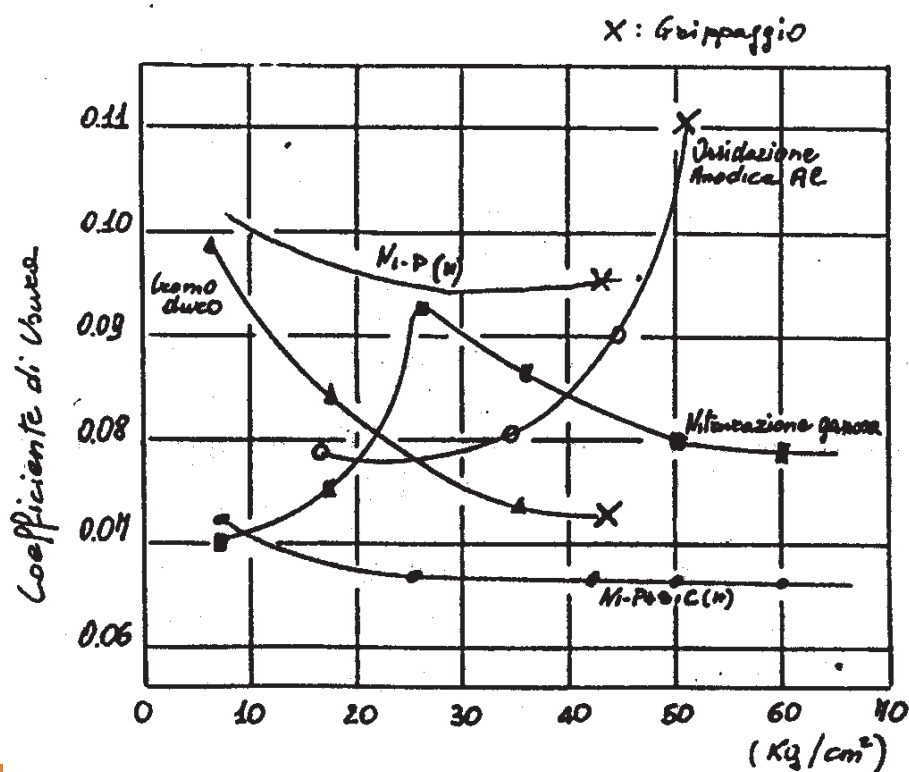
Nella successiva tabella vengono riportati i valori di durezza HV di alcuni trattamenti superficiali

Trattamento superficiale	Durezza HV
Ni - P (non tratt. termicamente)	550
Ni - P (tratt. termicamente)	1000 - 1100
Ni-P-SiC (non trattato termicamente)	700
Ni-P-SiC (trattato termicamente)	1400
Cromo duro (a spessore)	1000 - 1100
Ossidazione anodica	1200-1400
Nitrurazione ionica	1100
Nitrurazione gassosa	800
Ni elettrolitico	500

5.1.4. Resistenza all'usura

I depositi di Nichel -SiC conferiscono ai particolari un'elevata resistenza all'usura. Il loro comportamento è diverso a seconda del tipo di usura e della temperatura di esercizio cui vengono sottoposti.

Nella figura che segue, vengono riportati alcuni valori del coefficiente di usura di differenti trattamenti superficiali, ottenuti nelle medesime condizioni di prova.



5.1.5. Settori di applicazione

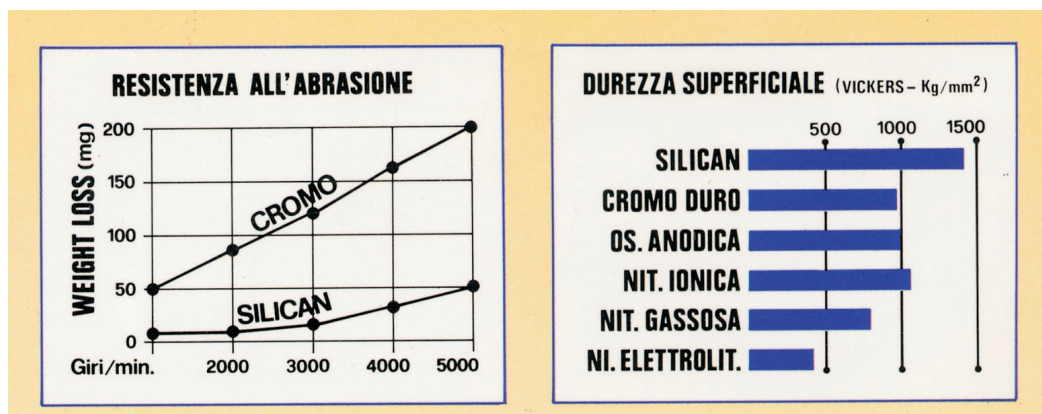
I depositi possono avvenire sugli stessi metalli che vengono trattati con il nichel chimico.

L'impiego di questi depositi permette di evitare la deformazione di particolari in seguito a trattamenti termici di indurimento (tempra, cementazione etc). A tale proposito è sufficiente pensare quale sarebbe la deformazione di una guida sagomata in acciaio della lunghezza di 1-1,5 metri dopo la tempra.

L'utilizzo di questo rivestimento è consigliato quando si vogliano conciliare esigenze di leggerezza, resistenza all'usura ed elevata durezza superficiale: esempio classico è l'alluminio.

I settori di applicazione sono numerosi:

- industria tessile (superfici di scorrimento di filati)
- industria delle materie plastiche (teste di estrusione)
- industria del vetro (piani di scorrimento vetri)
- industria meccanica (tastatori, calibri)



5.2. Codepositi Ni-PTFE

Costituisce uno dei più recenti sviluppi nel campo delle codeposizioni con nichel chimico.

Il bagno ha sempre una composizione simile all'usuale bagno utilizzato per il nichel chimico, ma la temperatura di regime è inferiore, ed è indispensabile la sua filtrazione in continuo con filtri da 5 μ .

Il deposito che ne deriva, unisce le proprietà dei due componenti, cioè nichel chimico, ormai note, e del PTFE che possono essere sintetizzate come segue:

- Eccellente stabilità chimica, non è attaccabile da alcali o acidi
- Ottime proprietà autolubrificanti
- Basso coefficiente di attrito
- Stabilità a temperatura fino ai 310 °C



Le dimensioni delle particelle di PTFE devono essere inferiori al micron e la loro concentrazione nel bagno di circa 6,5-11 gr/l.

La dispersione delle particelle viene effettuata in acqua, con un'elevata concentrazione di PTFE e stabilizzata con tensioattivi non ionici e cationici. Questi hanno il compito di aderire alla superficie del PTFE che perde così le sue caratteristiche idrofobiche, permettendone una regolare dispersione in acqua. Le particelle vengono così attratte dalle superfici metalliche che si trovano nel bagno.

Mentre sino a pochi anni fa non era possibile ottenere depositi superiori ai 5-10 μ , oggi è industrialmente possibile arrivare anche ai 100 μ .

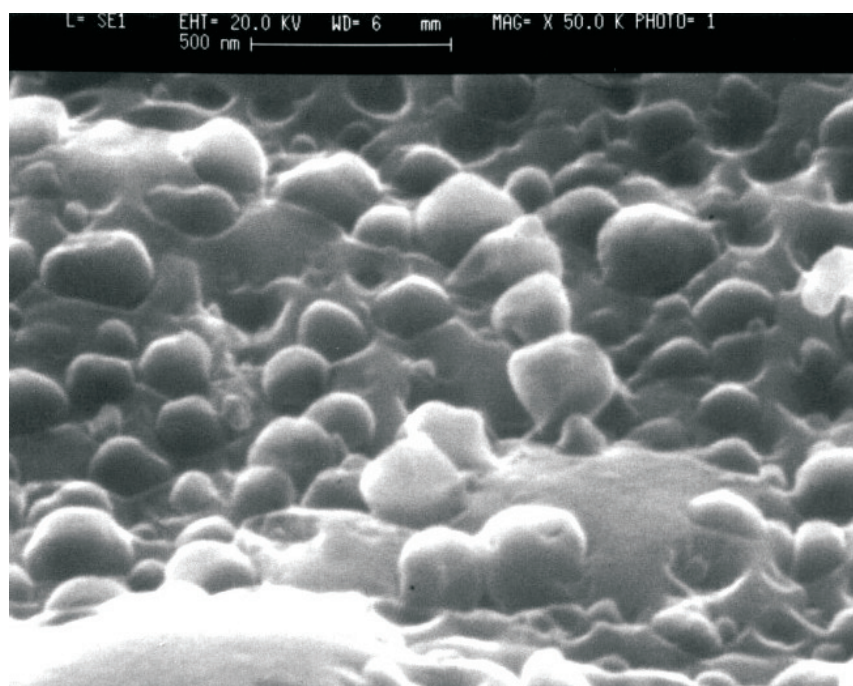
La velocità del bagno è estremamente bassa, circa 5-8 μ /h.

5.2.1. Proprietà del deposito

Le caratteristiche di scorrimento e di usura, insieme alle proprietà autolubrificanti, sono certamente le proprietà più positive.

5.2.2. Resistenza all'usura

Il coefficiente di attrito passa da un valore di 0,6-0,7 del nichel chimico non trattato termicamente a 0,1-0,2. Tale valore è il risultato delle proprietà intrinseche del PTFE e delle particelle del PTFE che vanno a depositarsi sulla superficie del particolare a contatto del quale lavorano.

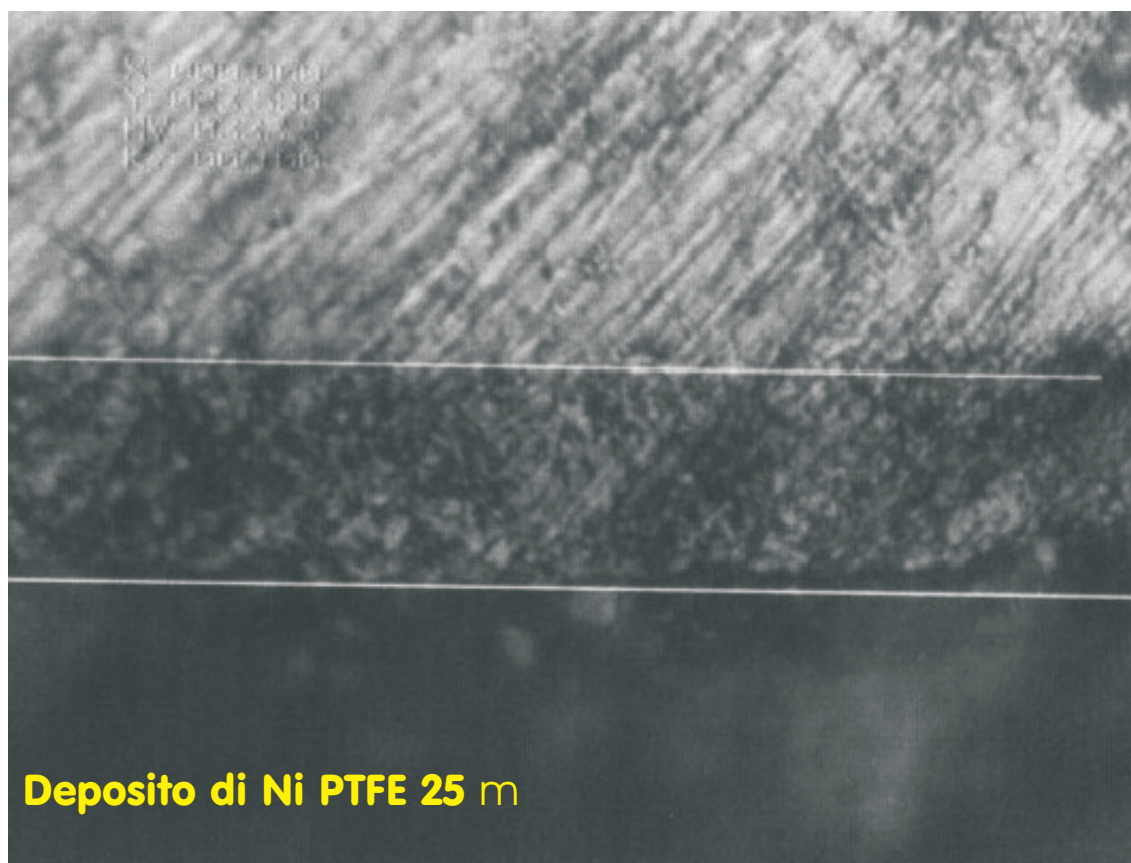


Dopo un breve periodo di lavoro, si viene ad avere un movimento non più tra una superficie di Ni-PTFE e ad esempio un acciaio, ma tra due superfici Ni-PTFE e PTFE, con un' ulteriore riduzione del coefficiente di attrito.

5.2.3. Settori di applicazione

Il suo impiego sta rapidamente espandendosi e, sino ad ora ha trovato impiego nei seguenti settori:

- Stampi per gomma o plastica
- Petrolifero: valvole a farfalla delle quali rallenta l'usura
- Cilindri in alluminio: ne aumenta la durata
- Macchine movimento terra: Boccole
- Raccorderia
- Componenti di macchine tessili
- Pistole a spruzzo
- Cuscinetti di guida per pompe a pistone



6. Appendici

7. Proprietà del deposito

7.1. Proprietà generali

7.1.1. Struttura

La struttura dei depositi differisce a seconda del tipo di bagno con il quale sono stati ottenuti.

7.1.1.1 Nichel-Fosforo

La struttura metallografica si presenta omogenea, spesso il deposito è di aspetto laminare, in strati sovrapposti: depositi ottenuti da bagni alcalini, con una bassa percentuale in P, presentano un numero di laminazioni di gran lunga più elevato di quelli ottenuti da bagni acidi ad alta percentuale in P ed esenti da metalli pesanti come inibitori, che appaiono a struttura più omogenea.

7.1.1.2 Nichel-Boro

La microstruttura presenta un elevato grado di eterogeneità con numerose inclusioni, caratterizzata da una struttura a “cavolfiore”.

7.1.2. Aspetto

A differenza dei depositi elettrolitici che sono particolarmente brillanti, qualunque sia il substrato su cui vengono depositati, il nichel electroless ha un colore molto simile all'acciaio e la sua lucentezza, poichè privo di potere livellante, deriva in gran parte dalla rugosità superficiale del substrato. Ripetono fedelmente la superficie del substrato che rivestono.

7.1.3. Spessore del deposito

Una delle caratteristiche dei depositi electroless è il fatto che lo spessore è uniforme in ogni punto della superficie dei particolari trattati, indipendentemente dalla geometria del pezzo. Va tuttavia ricordato che l'affermazione è vera salvo qualche eccezione: è il caso di fori ciechi a diametro inferiore ai 2-3 mm e profondi più di 5mm. In questo caso infatti il mancato ricircolo del bagno al loro interno fa sì che la soluzione all'interno del foro si impoverisca e vengano a mancare le condizioni per la prosecuzione della reazione.

Il nichel chimico non si può depositare con spessori paragonabili ai depositi elettrolitici di cromo: un deposito di 150-200 µ è da considerarsi “al limite”.

Se si tiene conto del fatto che il nichel chimico viene talvolta utilizzato per il ripristino di particolari “fuori quota”, il limite di spessore cui si può arrivare è tale da non permetterne una sua più vasta applicazione.

Poichè la deposizione non avviene in modo costante nel tempo, lo spessore sarà dato dal prodotto

$$\text{velocità di deposizione} \times \text{tempo di deposizione}$$

La **misurazione** dello spessore può essere eseguita con diversi metodi

- **per pesata:** un testimone che viene successivamente trattato insieme al pezzo, viene pesato prima e dopo la nichelatura : nota la superficie del testimone e la densità del deposito, lo spessore è determinato per differenza.

$$\mu m = \frac{100 * (G2 - G1)}{\rho * F}$$

ove G1 e G2 rappresentano il peso in grammi prima e dopo la deposizione, F la superficie da deporre espressa in dm² e ρ la densità del riporto espressa in g/cm³. In realtà è un metodo applicabile per deposizioni ad alto spessore, dato il lungo tempo di determinazione.

- **per differenza di spessore:** è il metodo industrialmente più diffuso per la sua praticità ed attendibilità. Un testimone viene misurato con un micrometro e viene assunto come zero. Successivamente vengono misurati altri testimoni (generalmente piastrine di acciaio 20x30x0,5mm) che seguiranno i diversi particolari da nichelare e la misura letta sul micrometro, viene incisa sopra con una matita metallografica. Durante il processo di nichelatura le piastrine vengono misurate ad intervalli di circa 20 minuti. La differenza tra il valore letto dopo questo periodo e quello iniziale dà lo spessore del rivestimento.
- **sezione metallografica:** è il metodo che viene utilizzato in caso di contestazioni per la sua incontestabilità: è tuttavia un metodo distruttivo ed è inapplicabile per spessori inferiori ai 2 μ .
- **spettrometria a raggi X:** è sufficientemente attendibile, anche se con qualche riserva, specie per i codepositi Nichel-carburo di Silicio, Nichel-PTFE etc.

7.1.4. Aderenza

La mancanza di aderenza del deposito al substrato compromette il deposito stesso, anche se le sue altre caratteristiche rimangono invariate.

In generale, l'aderenza del deposito è diretta conseguenza dei pretrattamenti che i particolari hanno subito: sgrassatura, decapaggio ed attivazione costituiscono stadi di lavorazione di fondamentale importanza specie nel campo dei rivestimenti elettrolitici: infatti i particolari da trattare fungono da catalizzatori della reazione e, se mal "preparati", non riescono ad attivarla, o lo fanno soltanto in parte pregiudicandone la buona riuscita.

Anche se troppo poco utilizzato, un trattamento termico successivo alla nichelatura migliora notevolmente l'aderenza del deposito al substrato: questo perché si ha un arricchimento in idrogeno del metallo base durante i pretrattamenti e/o durante il processo di nichelatura. Tali fattori portano inevitabilmente ad un infragilimento del deposito.

Un trattamento termico (a 200 °C) successivo alla nichelatura ha l'effetto di rimuovere l'idrogeno dal metallo per portarlo in superficie, o al limite di distribuirlo uniformemente nel substrato impedendo il formarsi di elevate concentrazioni di idrogeno che sono responsabili dell'infragilimento.

Il trattamento per avere effetti positivi, deve essere fatto subito dopo la deposizione, o al massimo entro poche ore.

Nella successiva tabella sono riportati i valori di temperatura cui vengono di regola sottoposti alcuni metalli per migliorarne l'aderenza:

Materiale	Tempo h	Temp. °C
Berillio e sue leghe	1-1,5	155/5
Alluminio e sue leghe indurite per invecchiamento	1-1,5	130/10
Alluminio e sue leghe non indurite per invecchiamento	1-1,5	160/10
Magnesio e sue leghe	2-2,5	190/10
Rame e sue leghe	1-1,5	190/10
Nichel e sue leghe	1-1,5	230/10
Titanio e sue leghe	10	280/10
Acciai al carbonio e in lega	1-1,5	210/10
Molibdeno e sue leghe	2-2,5	200/10

Le più diffuse metodologie di controllo dell'aderenza a seconda della geometria dei particolari sono:

- **prova di piegamento:** un campione viene piegato a 180° sopra un mandrino con diametro minimo di 12 mm, o 4 volte lo spessore del provino e successivamente viene esaminato a 4X con stereomicroscopio. Non si deve avere alcun distacco del deposito.

- **prova di imbutitura:** vengono fatte numerose bugne sul campione a 5 mm l'una dall'altra usando un punzone caricato mediante una molla con una punta di raggio 2 mm. Non si devono verificare bolle o distacco del deposito.
- **prova mediante lima:** questa prova, in accordo con il committente può essere eseguita sull'oggetto rivestito. Si lima una superficie non significativa ad un angolo di 45 ° rispetto al rivestimento, in modo tale che sia esposta l'interfaccia metallo-rivestimento.

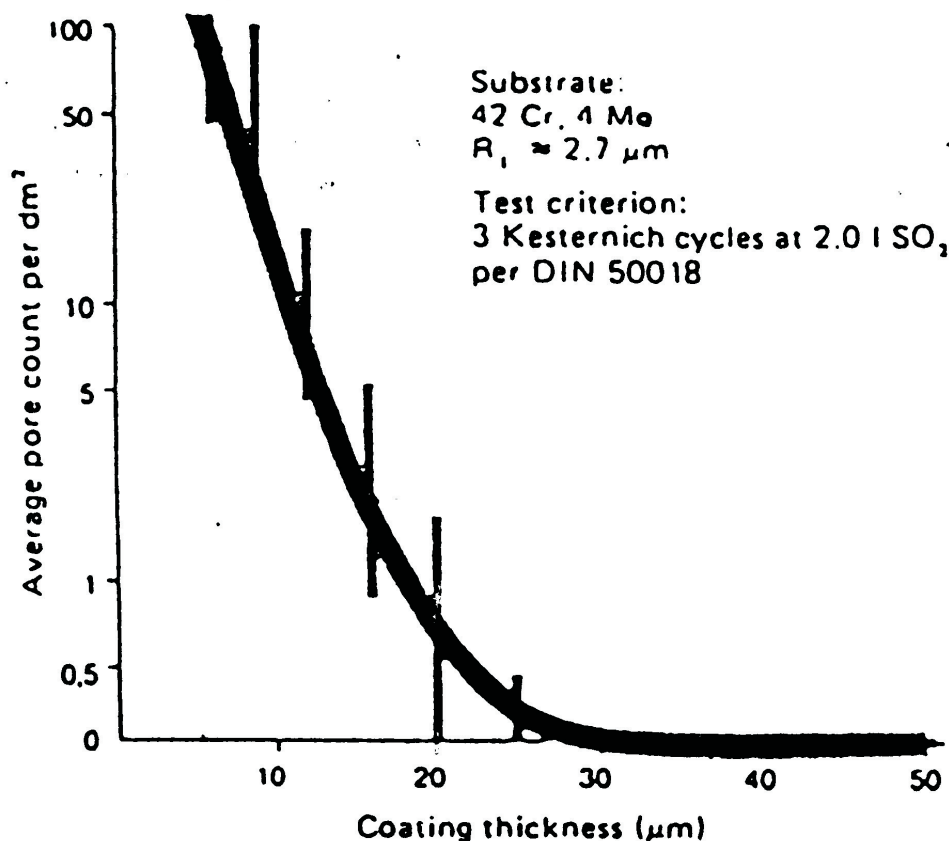
7.2. Proprietà fisiche

7.2.1. Porosità

Costituisce un parametro molto importante perchè da questa dipendono altre caratteristiche quali resistenza alla corrosione, saldabilità e duttilità. Depositi ad alto contenuto di fosforo sono più resistenti a fenomeni di corrosione .

Le prove di porosità sono differenti a seconda del substrato, ma in ogni caso è essenziale sgrassare accuratamente il pezzo prima di procedere con la prova:

- **Ferro:** prova mediante "Ferroxil": il particolare viene immerso in una soluzione di ferrocianuro di potassio, oppure gli si applica una carta da filtro impregnata con la soluzione. La formazione di macchie azzurre indica la presenza di porosità e la valutazione delle stesse viene fatta in base al loro numero.
- **Alluminio:** prova con soluzione di idrossido di sodio, alizarinsolfonato di sodio ed acido acetico. La metodologia è simile a quella precedente: si immerge il particolare in una soluzione di idrossido di sodio. Si lascia riposare per 3 min., si lava con acqua e si immerge o tampona con una soluzione di alizarinsolfonato di sodio. Dopo 4 min. si tratta con acido acetico e si lascia asciugare a temperatura ambiente sino a che non



scompare la colorazione violetta: la presenza di macchie rosse indica la presenza di porosità.

- **Substrati di rame:** prova con acido glaciale e ferrocianuro di potassio. Si immerge il campione in acido glaciale a temperatura ambiente e si lascia riposare per 3 min.: si applica successivamente la soluzione di ferricianuro di potassio e si lascia riposare per 2-3 min. Macchie di color marrone indicano la presenza di porosità.

7.2.2. Resistenza alla temperatura, punto di fusione

La maggior parte delle proprietà dei depositi di nichel chimico dipendono dal trattamento termico al quale vengono sottoposti. Al di sopra dei 250° C subiscono trasformazioni della loro struttura atomica e di conseguenza cambiano la loro microstruttura e le loro proprietà. Tali modificazioni sono irreversibili.

Il nichel puro ha un punto di fusione di 1455°C e il nichel chimico depositato da bagni a base di idrazina, quindi quasi puro, fonde a temperatura di poco inferiore, 1440°C.

Maggiore è la quantità delle sostanze codepositate (Ni-P, Ni-B, Ni-Co), minore è il punto di fusione del deposito.

La successiva tabella riporta i valori del punto di fusione dei depositi ottenuti da bagni a differente composizione:

Composizione	Punto di fusione
Ni-P 7%	890°C
Ni-P 7,9%	890°C
Ni-P 10%	880°C
Ni-B 4,3%	1350°C
Ni-B 5%	1080°C
Ni da Idrizina	1455°C

7.2.3. Conducibilità termica

La conducibilità termica dei depositi di Ni-P è 0,0116 cal.cm⁻¹.s⁻¹.°C⁻¹. Per bagni a base di idrazina è di circa 0,15 cal.cm⁻¹.s⁻¹.°C⁻¹.

7.2.4. Proprietà magnetiche

Queste proprietà sono divenute molto importanti negli ultimi 25 anni, soprattutto nei depositi Ni-P-Co, per il loro utilizzo per i supporti magnetici.

Il nichel è un materiale magnetico tale caratteristica viene mantenuta per i depositi con contenuto in fosforo che rimane al di sotto dell'11%, mentre divengono virtualmente non-magnetici quelli con contenuto in fosforo superiore.

Depositi di Ni-B sono essenzialmente poco ferro-magnetici.

7.2.5. Saldabilità

Il nichel chimico è saldabile con leghe Stagno-Piombo in presenza di agenti flussanti, purché non sia intercorso un notevole tempo tra la deposizione e la saldatura. Tale proprietà viene sfruttata soprattutto per impieghi nel settore elettronico.

7.3. Proprietà Meccaniche

7.3.1. Stress interni

Gli effetti degli stress interni hanno notevole influenza sulle caratteristiche funzionali del deposito: da questi infatti dipendono non solo l'aderenza ed altre proprietà meccaniche, ma anche altri parametri quali la saldabilità e la resistenza alla corrosione.

Anche nei depositi electroless, al pari di quelli elettrolitici, si manifestano fenomeni di stress interni che sono di tipo compressivo nelle deposizioni ad alto contenuto di fosforo e provenienti da bagni con un numero di turnovers inferiore a 7, di tipo tensile con bagni con un elevato numero di turnovers e con ridotto contenuto in fosforo.

Inoltre, depositi con lo stesso tenore di fosforo, ma depositati su differenti substrati, mostrano differenti valori di stress interni. Si può affermare con un certo grado di sicurezza che il substrato ha un ruolo fondamentale: depositi di Ni-P(6%) su alluminio sono praticamente privi di stress interni così come lo sono i depositi Ni-P(7%) su ghisa o Ni-P(11%) su acciaio.

7.3.2. Duttilità

E' strettamente legata al trattamento termico successivo alla deposizione. La massima duttilità si ottiene con un trattamento termico intorno ai 500 °C.

La duttilità dei depositi di Ni-B è di gran lunga inferiore rispetto a quelli di Ni-P con l'8% di P. In generale si può affermare che ove venga richiesto un elevato valore di duttilità, è consigliabile l'uso di bagni ad alto fosforo.

7.3.3. Durezza

Mentre i corrispondenti depositi elettrolitici raggiungono durezza che variano da 150 a 500 HV, i depositi electroless, a seconda del loro contenuto in fosforo, hanno una durezza che varia dai 500 ai 700 HV. Stessi valori si trovano per depositi di Ni-B.

In generale maggiore è il contenuto in fosforo del deposito, minore è il valore della sua durezza superficiale.

Un trattamento termico successivo alla nichelatura, eseguito ad una temperatura tale da variare la struttura atomica del deposito, fa aumentare questi valori sino ad un massimo di 1050-1100 HV.

Generalmente alla deposizione del nichel segue un trattamento termico che assume significati diversi a seconda della temperatura cui avviene:

- Eliminazione dell'idrogeno inglobato dal substrato durante il rivestimento (deidrogenazione)
- Aumento della durezza superficiale e della resistenza all'usura
- Aumento della aderenza del deposito, necessario soprattutto per alcuni substrati
- Aumento della resistenza alla corrosione.

In generale i trattamenti termici effettuati si suddividono in 3 categorie a seconda della temperatura cui vengono sottoposti:

7.3.3.1 Degasaggio tra 200°C e 220°C

Intorno ai 200°C migliora l'adesione del deposito al substrato, soprattutto nel caso di rame o alluminio. Inoltre si ha un aumento della durezza superficiale per i depositi a basso fosforo. Si nota un aumento di durezza di circa 200HV dopo un trattamento termico per 48 ore a 220 °C.

Nei depositi di Ni-B si osserva un significativo aumento della durezza intorno ai 250 °C.

7.3.3.2 Indurimento tra 250°C e 290°C oppure tra 320°C e 500°C

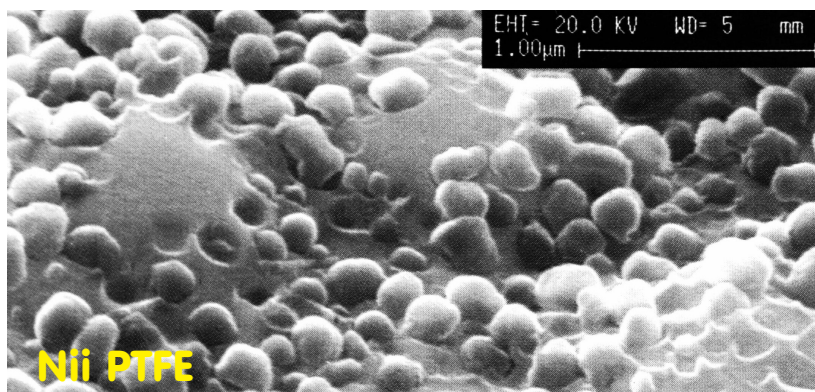
Questo tipo di trattamento è indicato per migliorare le caratteristiche tribologiche del deposito e la sua resistenza all'abrasione.

Con un trattamento termico superiore ai 500°C, si assiste ad una diminuzione della durezza superficiale e contemporaneamente ad un aumento della resistenza all'usura.

Esiste una stretta relazione tra durezza superficiale e resistenza all'usura: l'aumento della durezza superficiale, almeno sino a certi valori, porta ad un aumento della resistenza all'usura

Contenuto in P %(m/m)	come depositato	Dopo trattamento termico per				
		1/4h	1/2h	1h	2h	20h
		HK 0,1				
2,8	692	821	-	812	773	-
4,5	732	811	911	923	951	977
7,1	602	-	921	-	-	916
8,7	584	863	890	893	913	-
9,6	547	-	1001	-	-	-
12,1	509	845	827	890	766	-
12,5	536	959	961	953	961	960
12,6	564	874	837	845	834	-
12,9	524	862	835	855	831	-
Effetto del trattamento termico a 400 °C sulla durezza (HK 0,1)						

Contenuto in P %(m/m)	T °C	Dopo trattamento termico per				
		1/4h	1/2h	1h	2h	20h
		HK 0,1				
2,8	600	488	-	288	290	221
4,5	425	539	555	973		793
	500			726		608
	600			602		
6,8	425	715	717	1010	652	877
	500			926		838
	600			788		575
7,1	425			958		765
	500			843		721
12,5	425	859	846	944	837	960
	500			903		901
	600			865		731
Effetto del trattamento termico oltre i 400 °C sulla durezza (HK 0,1)						



7.4. Proprietà tribologiche

7.4.1. Coefficiente di attrito

Il coefficiente di attrito, misurato in μ sebbene sia espresso dalla formula

$$\mu = P_T / P_N$$

(dove P_T = carico tangenziale e P_N = carico normale)

è in realtà un parametro che dipende da diversi fattori: carico normale, velocità di movimento, distanza percorsa, materiale che costituisce la controparte, rugosità superficiale, assenza o presenza di lubrificante.

Sono numerosi quindi i tipi di test con i quali si può determinare il coefficiente di attrito, a seconda delle condizioni operative.

Studi effettuati da numerosi autori hanno portato ad alcune conclusioni di massima per quanto riguarda il nichel chimico.

La coppia nichel chimico-nichel puro ha tendenza a dare origine ad un tipo di usura adesivo e da un valore di μ di 0,26 in condizioni di lubrificazione.

Nel caso di nichel chimico-nichel chimico, μ ha un valore di 0,21 e di 0,38 a seconda che sia in presenza di lubrificanti o no.

Di seguito sono riportati alcuni esempi di diversi valori ottenuti da differenti test:

- Ni-P (1h a 400°C) /acciaio : $\mu = 1,2$
- Ni-P (1h a 600°C) /acciaio : $\mu = 0,8-0,9$
- Ni-P (non trattato)/acciaio : $\mu = 0,3$
- Ni-P (1h a 400°C)/Cromo : $\mu = 0,28-0,18$
- Ni-P (non lubrificato)/Cromo: $\mu = 0,43$
- Ni-P (lubrificato)/Cromo: $\mu = 0,3$

7.4.2. Resistenza all'usura

Il deposito non trattato termicamente non ha una significativa resistenza all'usura, è migliore per depositi ottenuti da bagni a basso contenuto di P (in effetti maggiore è la loro durezza superficiale), minore per depositi ad alto contenuto di P.

Il trattamento termico per 1h a 400 °C, oltre a far raggiungere al deposito la massima durezza superficiale, riduce notevolmente il coefficiente di usura; tuttavia i migliori risultati si ottengono con trattamento termico a 600°C per 1h con il quale si riduce la durezza, ma si ottimizza il comportamento del deposito specie nei confronti di un'usura di tipo adesivo.

7.5. Proprietà chimiche

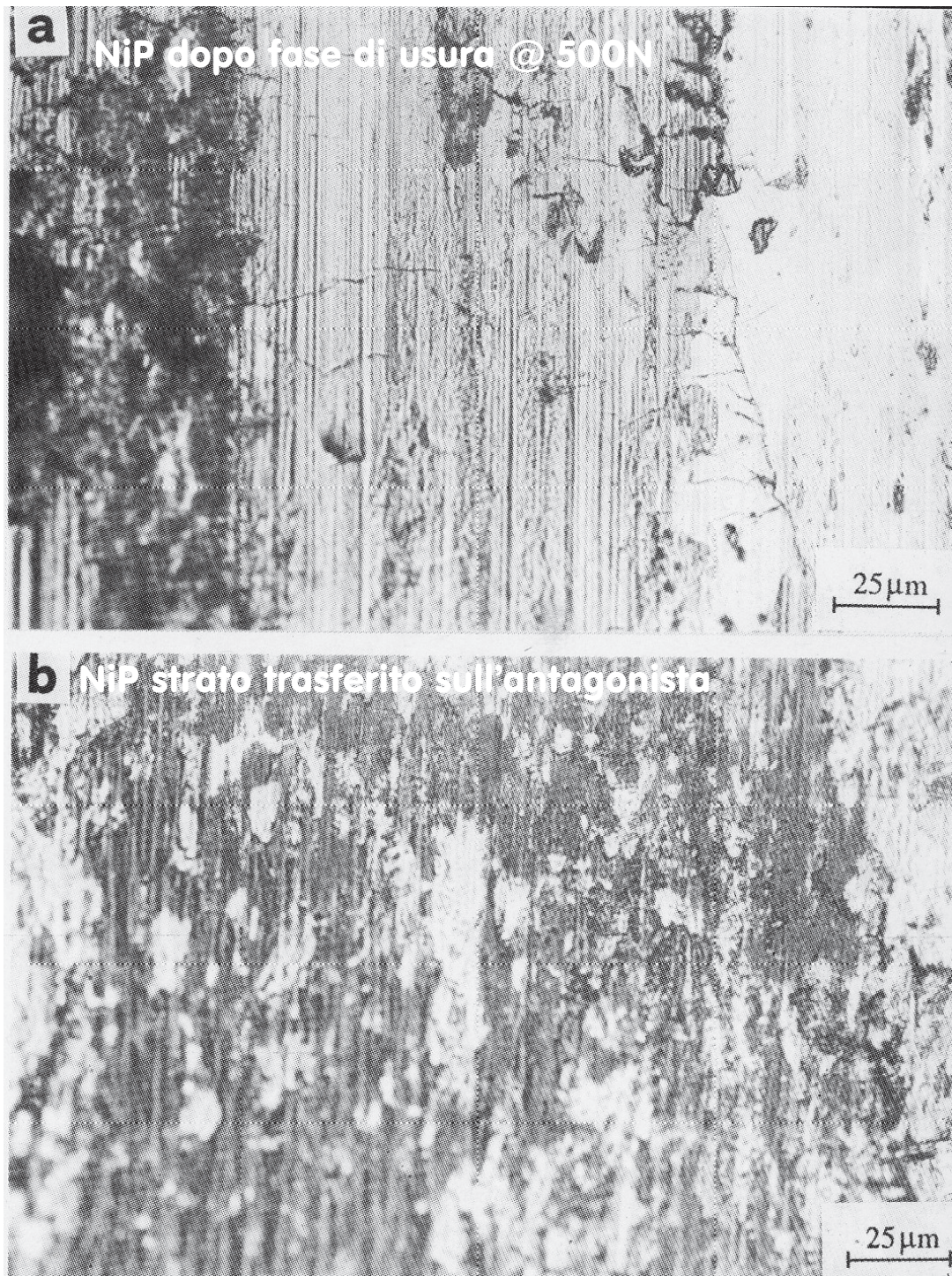
7.5.1. Resistenza alla corrosione

La resistenza alla corrosione dei depositi di nichel chimico è strettamente correlata alla loro porosità. I depositi sono di gran lunga più nobili dei substrati di acciaio ed alluminio e in mezzi acquosi, le reazioni di corrosione prendono origine in corrispondenza delle porosità per proseguire verso il substrato. Maggiore è la rugosità del substrato, minore è la resistenza alla corrosione dei depositi. Questo fattore è di fondamentale importanza, specie nei depositi a basso spessore.

Esempio limite di questo fatto è il pretrattamento di ramatura o nichelatura elettrolitica che viene effettuato su particolari sinterizzati prima della nichelatura chimica. In questo modo, vengono eliminate le porosità del metallo base.

In generale i depositi ottenuti da bagni acidi e ad alto contenuto in P sono più resistenti: La resistenza è molto buona in ambiente alcalino, non ammoniacale, in acidi organici (eccetto ac. acetico) in ambiente non areato, media negli ac. inorganici e decisamente scarsa in HCl in ambiente areato.

La resistenza alla corrosione viene determinata utilizzando le prove specificate nelle norme UNI 5687, UNI 4530, UNI 5890, UNI 4538 o UNI 4541, ed i risultati ottenuti vanno valutati in accordo con le ISO 1462 o ISO 4540. L'uso di tali norme, riconosciute a livello mondiale, permette di impostare rapporti con i Clienti basati sulla uniformità di valutazione, evitando i fastidiosi iter delle "contestazioni".



8. Trouble-shooting

Depositi di buona qualità si ottengono con un'attenta conduzione del bagno, ovviamente dopo aver eseguito correttamente tutte le fasi di sgrassatura ed attivazione del substrato.

Vengono riportate di seguito alcune tabelle nelle quali sono riportati i più comuni problemi che si possono riscontrare durante il processo di nichelatura e, per ognuno di questi vengono elencati alcuni possibili accorgimenti e correzioni da effettuare per ripristinare le condizioni ottimali di impiego del bagno.

8.0.1. Deposizione lenta

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) Concentrazione di Ni bassa	Analisi e correggere il valore
b) Concentrazione di riducente bassa	Analisi e correggere il valore
c) Concentrazione troppo alta di stabilizzatore	Non esistono rimedi
d) pH troppo basso	Correggere il pH evitare il trascinarsi di soluzioni acide
e) Temperatura del bagno troppo bassa	Controllare i termostati e/o le resistenze
f) Inquinanti nella soluzione	Porre attenzione ai trascinamenti
g) Bagno troppo vecchio	Scaricarlo e sostituirlo
h) Eccessivo carico nel bagno	Aumentare le rigenerazioni

8.0.2. Bagno torbido

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) pH troppo alto	Correggere il valore con ac.solforico
b) Scarsa agitazione del bagno dopo correzioni	Aggiungere più lentamente ed agitare
c) Eccesso di ipofosfito	Controllare il rapporto Ni-Ipofosfito
d) Bagno troppo vecchio	Scaricarlo e sostituirlo
e) Concentrazione del complessante bassa	Aumentare la concentrazione
f) Inquinanti nella soluzione da trascinamento	Risciacquare più a lungo i pezzi
g) Inquinanti da Al, Fe, Zn	Decontaminarlo con C

8.0.3. Deposito non uniforme

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) Parametri del bagno fuori norma	Controllare temperatura, pH, concentrazione del Ni e del riducente
b) Inquinanti metallici	Passare il bagno su C
c) Sgrassature e/o decapaggi insufficienti	Controllare i pretrattamenti ed eventualmente sostituirli
d) Contaminanti organici	Raffreddare a 60°C e passarlo su C

8.0.4. Deposito rugoso

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) Parametri del bagno fuori norma	Controllare temperatura, pH, concentrazione del Ni e del riducente
b) Scarsa filtrazione	Filtrare il bagno con filtro di 1-5 μ
c) Agitazione insufficiente	Aumentare l'agitazione con aria o movimentazione dei pezzi
d) Rigenerazioni aggiunte troppo velocemente	Effettuare le correzioni più lentamente
e) Sgrassature e/o decapaggi insufficienti	Controllare i pretrattamenti ed eventualmente sostituirli
f) Concentrazione dello stabilizzante bassa	Aumentarne la concentrazione
g) Particolari magnetici	Smagnetizzare i pezzi prima del trattamento

8.0.5. Scarsa adesione del deposito

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) Pretrattamenti mal eseguiti	Seguire le procedure esatte
b) Sgrassature e/o decapaggi insufficienti	Controllare i pretrattamenti ed eventualmente sostituirli
c) Bagno troppo vecchio	Scaricarlo e sostituirlo

8.0.6. Deposito poroso

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) Concentrazione del riducente troppo bassa	Aggiungere l'agente riducente
b) Scarsa agitazione nel bagno	Aumentare l'aerazione
c) Materiali in sospensione	Controllare che la filtrazione sia sufficiente

8.0.7. Vasca di lavoro nichelata

Possibile causa	Eventuale rimedio
a) Particolari a contatto con la vasca	Controllare il valore del redox più frequentemente
b) Graniglia sul fondo della vasca	Soffiare meglio i fori ciechi
c) Vasca non passivata a sufficienza	Rimuovere il bagno e passivare l'impianto con HNO_3
d) Concentrazione di inibitore bassa	Eseguire analisi ed aggiungere l'inibitore

9. La denichelatura

Può accadere che particolari nichelati presentino difetti tali da non poter essere consegnati al Cliente. Questo può essere dovuto a difetti del substrato, pretrattamenti non idonei, impurezze nel bagno o errori degli operatori.

Difficilmente si riesce a riparare gli errori, pertanto i particolari devono venire denichelati ed il ciclo ripreso dall'inizio.

Il processo di denichelatura del nichel chimico richiede tempi notevolmente superiori rispetto ai corrispondenti depositi elettrolitici.

La soluzione impiegata per la snichelatura deve essere tale da non dar luogo a fenomeni di corrosione del substrato ed è quindi diversa a seconda del materiale di cui è costituito il particolare.

9.0.1. Denichelatura di substrati di ferro

Fino a qualche anno fa, veniva utilizzato acido nitrico concentrato, ad una temperatura inferiore ai 30 °C. Il pezzo deve essere completamente asciutto (per evitare una diluizione del nitrico) e freddo. Durante il periodo estivo la vasca che lo contiene, va sottoposta a raffreddamento. La velocità di dissoluzione del nichel è di 20-50 µ/h e diminuisce se il particolare ha subito un trattamento termico.

Oggi sono commercialmente disponibili snichelanti a base organica che, escludono la possibilità di attacco del substrato, hanno una velocità di dissoluzione pari a quella dell'acido nitrico e non necessitano di raffreddamento.

9.0.2. Denichelatura di substrati di rame e leghe

I migliori risultati si ottengono con una snichelatura anodica in una soluzione costituita da acido nitrico (5%) ed inibitori cui vengono applicati 6V.

Un'altra soluzione utilizzabile è costituita da 1 parte in volume di acido solforico, 2 parte in volume di acido nitrico e 5-10 gr/l di ferro solfato.

9.0.3. Denichelatura di substrati di alluminio e leghe

Il metodo più semplice e usato è l'acido nitrico diluito. Non provoca danni al substrato ed ha una velocità di dissoluzione di circa 20-30 µ/h.



Indice

A

acido nitrico	pag	11
Aderenza	pag	20
agente stabilizzante	pag	12
Aspetto	pag	19

B

Bagno torbido	pag	27
Brenner	pag	3

C

codepositi	pag	14 - 18
Codepositi Ni-PTFE	pag	17
Codeposito Ni-Carburo di Silicio	pag	14
Coefficiente di attrito	pag	25
composizione dei bagni	pag	5 - 6
Concentrazione del Ni	pag	12
Concentrazione del riducente	pag	12
Concentrazione ortofosfito	pag	12
Conducibilità termica	pag	22

D

Degasaggio a 200 °C	pag	23
denichelatura	pag	29
Deposito non uniforme	pag	27
Deposito poroso	pag	28
Deposito rugoso	pag	28
Deposizione lenta	pag	27
Durezza	pag	15,23
Durnicoat	pag	3
Duttilità	pag	23

G

gruppi filtranti	pag	10
------------------	-----	----

I

I risciacqui	pag	9
Il ciclo di lavorazione	pag	7
Il lavaggio finale	pag	9
Il trattamento termico	pag	9
impianti	pag	7 - 13
Indurimento	pag	23

K

Kanigen	pag	3
---------	-----	---

L

La deposizione	pag	9
La vasca di trattamento	pag	10

M

Manutenzione della vasca	pag	11
misurazione dello spessore	pag	19
Monitoraggio del bagno	pag	11

N

Nibodur	pag	3
Nichel-Boro	pag	19
Nichel-Fosforo	pag	19

P

parametri del bagno	pag	11
pH	pag	12
Porosità	pag	21
pretrattamento	pag	8
Proprietà chimiche	pag	25
Proprietà del deposito	pag	15
Proprietà generali	pag	19
Proprietà magnetiche	pag	22
proprietà tribologiche	pag	25
protezione della vasca	pag	13

R

Redox	pag	12
Resistenza all'usura	pag	15
Resistenza alla corrosione	pag	25
Resistenza alla temperatura	pag	22
Resistenza all'usura	pag	25
Resistenze elettriche	pag	10

S

Saldabilità	pag	22
scambiatori di calore	pag	10
Scarsa adesione del deposito	pag	28
settori di applicazione	pag	4
Spessore del deposito	pag	19
storia del nichel chimico	pag	3
Stress interni	pag	23
Struttura	pag	19

T

Temperatura del bagno	pag	11
-----------------------	-----	----

V

Vasca di lavoro nichelata	pag	28
vasche di lavoro	pag	10



!! per qualunque chiarimento scrivetemi !!
elena@sta-italia.eu