

4 GALVANOSTEGIA

4.1 GENERALITÀ

4.1.1 Definizioni. Per *galvanostegia* si intende la deposizione per elettrolisi su oggetti metallici di un sottile strato di altro metallo a scopo decorativo o protettivo. Essa trova la sua collocazione accanto a: ripristino dimensionale, elettroformatura, galvanotopia, galvanoplastica, deposizione per via chimica, formazione di strati di conversione, ossidazione anodica, galvanocromia, lucidatura chimica o elettrochimica, nel settore tradizionalmente detto della *galvanica*.

La galvanostegia può essere realizzata: a) tramite il passaggio continuo in vasche, contenenti la soluzione elettrolitica e gli anodi, del materiale da rivestire (catodo) collegato al polo negativo di un generatore di corrente elettrica, mentre gli anodi sono collegati al polo positivo dello stesso generatore, come nella *galvanostegia in continuo* di fili, nastri, lamiere; b) gli oggetti da rivestire possono essere appesi ad un telaio collegato alla barra catodica ed immersi nella vasca di elettrolisi, come nella *galvanostegia a telaio*; c) oggetti di piccole dimensioni possono essere contenuti in un tamburo rotante perforato che può funzionare da catodo (alternativamente il collegamento al polo negativo può essere assicurato da un conduttore mobile) ed è immerso nella soluzione elettrolitica, come nella *galvanostegia a buratto*; d) la soluzione elettrolitica, anziché contenuta in vasche, può essere trattenuta da un materiale assorbente posto attorno ad un anodo portatile appoggiato alla superficie da rivestire collegata al polo negativo, come nella *galvanostegia a tampone*; e) la soluzione elettrolitica può essere proiettata da una pistola contenente l'anodo contro la superficie da rivestire collegata al polo negativo, come nella *galvanostegia a getto*.

A seconda della tecnica impiegata, le soluzioni elettrolitiche (normalmente acquose), riserva del metallo che si vuol depositare, differiscono tra loro, come pure le condizioni operative (temperatura, densità di corrente, anodi).

La corrente necessaria è a volte ottenuta con raddrizzatori al selenio operanti a $6 \div 12$ V e qualche migliaio di A, o più comunemente con diodi al silicio capaci di operare fino a 1000 V e di erogare fino a 25000 A; le correnti più basse (≤ 100 A) vengono convogliate con trecce di rame, le più alte con barre di rame o di alluminio.

Gli anodi sono fondamentalmente di due tipi: a) *anodi solubili*, costituiti sostanzialmente dal metallo che si vuol depositare, in forma di barre o in piccole pezzature contenute in cestelli chimicamente inerti ma conduttori (titanio); vengono normalmente rivestiti con tele (polipropilene, seta, cotone in ambiente acido, nylon in ambiente alcalino) per evitare la contaminazione della soluzione elettrolitica da parte dei fanghi anodici; b) *anodi insolubili* (grafite, acciai inox, titanio platinato, piombo rivestito da biossido di piombo), il cui impiego obbliga al reintegro nella soluzione elettrolitica del metallo depresso e degli altri reagenti consumati nelle reazioni elettrodiche.

Le vasche contenenti la soluzione elettrolitica sono costruite, a seconda dei casi, in plastica (resine viniliche più o meno clorurate o fluorurate, polipropilene, poliesteri; limitatamente agli ambienti alcalini resine furaniche; limitatamente agli ambienti acidi resine fenoliche; tali resine possono essere rinforzate con fibre di vetro o con amianto), in mattoni anticidici, legno, ceramica, vetro, acciai inox, titanio, tantalio, acciai pitturati o rivestiti (con ebanite, plastiche, piombo).

Il riscaldamento può essere: a fiamma diretta, a camicia d'acqua o a camicia di vapore nel caso di vasche metalliche; ad immersione di candele a gas, candele elettriche o serpentine a vapore; a scambiatore di calore esterno alla vasca di elettrolisi.

L'agitazione può essere ottenuta con insufflazione d'aria, per convezione termica, con

movimento del catodo, con ultrasuoni; spesso la soluzione elettrolitica è in circolazione tra la vasca di deposizione e filtri e apparati di controllo.

L'aspirazione sopra le vasche è usualmente realizzata con canali laterali di aspirazione collegati ad aspiratori centrifughi o assiali.

La movimentazione del materiale può essere da manuale a completamente automatica.

4.2 PRETRATTAMENTI

4.2.1 Generalità. In galvanostegia si possono individuare tre operazioni fondamentali, distinte in: *pretrattamenti*, effettuati prima della *elettrodeposizione* vera e propria, alla quale seguono i *posttrattamenti*. Altra operazione eseguita è il *risciacquo*. Tali operazioni possono essere variamente collegate, ripetute ed anche sovrapposte nel ciclo complessivo di lavorazione che globalmente determina le caratteristiche del pezzo rivestito.

Per la deposizione è necessaria una superficie dotata di conducibilità elettronica sulla quale il materiale di apporto sia nucleabile dal bagno elettrolitico ed in condizioni di stabilire un legame metallico. In generale si ritiene idonea una superficie metallica che, immersa ed estratta da acqua distillata, presenti bagnamento ed asciugatura uniforme. Per ottenere tale risultato è necessario rimuovere il sudiciume (*sgrassaggio*), gli ossidi ed i prodotti di corrosione (*rimozione degli ossidi*) ed infine portare le superfici nelle condizioni particolari che consentono la deposizione (*attivazione*).

4.2.2 Sgrassaggio. Per lo sgrassaggio si sfruttano: l'azione di solventi, l'azione saponificante degli ambienti alcalini, l'azione bagnante, disperdente ed emulsionante dei tensioattivi, l'azione di ossidanti ed eventualmente (ma sempre abbinata alle precedenti) azioni meccaniche.

a) Solventi impiegati sono gli idrocarburi alifatici, idrocarburi clorurati e fluorurati ed inoltre alcoli, chetoni, esteri. Sono applicati a freddo, manualmente o per immersione; quelli non infiammabili anche a caldo, sfruttando la condensazione dei vapori del solvente sul materiale più freddo, o anche direttamente per immersione, eventualmente con agitazione ad ultrasuoni. I solventi possono anche essere impiegati come: solventi emulsionabili, miscele di solventi e tensioattivi che determinano la formazione di emulsione durante il risciacquo con acqua; solventi emulsionati, con acqua, sostanze alcaline e tensioattivi; solventi bifasici, in miscela con acqua e alcali; in applicazioni per immersione o a spruzzo. In genere, in galvanostegia i sistemi di sgrassaggio con solventi, idonei alla rimozione di sudiciumi pesanti, sono seguiti da altro sistema di sgrassaggio, di solito con sgrassanti alcalini.

b) Sgrassanti alcalini (tab. 1): sono costituiti da miscele di soda caustica e sali alcalini (carbonati, fosfati, silicati, borati) con tensioattivi anionici e non ionici e sostanze chelanti (cianuri, gluconati, glucoptonati, tripolifosfati, citrati, nitrilotriacetati, etilendiamminotetracetati, trietanolammina). Specifici per il materiale da trattare, vengono impiegati in concentrazione di $15 \div 100$ g/l, a $50 \div 100$ °C, per immersione, in bagni ad ultrasuoni, in celle elettrolitiche ove si sfrutta l'azione meccanica dello sviluppo gassoso agli elettrodi, o unitamente ad abrasivi in tamburi rotanti e vibratorii.

c) Bagni di soda caustica fusa sono impiegati per sgrassaggi pesanti con aggiunte di clorati, nitrati, fluoruri, a $200 \div 500$ °C.

4.2.3 Rimozione degli ossidi. Per la rimozione degli ossidi si sfruttano azioni meccaniche e/o chimiche e/o elettrochimiche. Particolarmente impiegate sono:

a) La *sabbatura a secco*, sia ad aria compressa che a ruota centrifuga. Tra gli abrasivi ($20 \div 300$ «mesh») trovano largo impiego i pallini di ferro su fusioni in ghisa e su acciai da costruzione ed il corindone sugli altri materiali. Le sabbature fini sono generalmente eseguite con microsferi di vetro. Il tipo di finitura superficiale dipende dalla scelta dell'abrasivo e

Tabella 1. Bagni di sgrassaggio alcalino (esempi).

Materiale	Descrizione del bagno
Materiali ferrosi	Composizione dello sgrassante: soda caustica 50%, sodio ortosilicato 40%, sodio tripolifosfato 9%, tensioattivi anionici 1%; conc. dello sgrassante 60 ÷ 120 g/l, 80 ÷ 100 °C, 5 ÷ 10 A/dm ² anodici.
Rame	Composizione dello sgrassante: soda caustica 25%, sodio carbonato 30%, sodio metasilicato 30%, sodio tripolifosfato 13%, tensioattivi anionici 2%; conc. dello sgrassante 30 ÷ 60 g/l, 70 ÷ 80 °C, 2 ÷ 5 A/dm ² catodici.
Ottoni	Composizione dello sgrassante: soda caustica 10%, sodio carbonato 40%, sodio metasilicato 30%, sodio tripolifosfato 18%, tensioattivi anionici 2%; conc. dello sgrassante 25 ÷ 50 g/l, 60 ÷ 70 °C, 2 ÷ 5 A/dm ² catodici.
Zinco e leghe	Composizione dello sgrassante: sodio carbonato 40%, sodio metasilicato 40%, sodio tripolifosfato 18%, tensioattivi anionici 2%; conc. dello sgrassante 30 ÷ 60 g/l, 70 ÷ 80 °C, 1,5 ÷ 3 A/dm ² anodici.
Alluminio e leghe	Composizione dello sgrassante: sodio carbonato 20%, sodio metasilicato 40%, sodio tripolifosfato 30%, sodio gluconato 5%, tensioattivi anionici 4%, non ionici 1%; conc. dello sgrassante 30 ÷ 60 g/l, 70 ÷ 80 °C.

può essere: martellata (grossi pallini metallici), rigata (graniglia), satinata (sabbie), lucida (microsfere). L'impatto dell'abrasivo sulla superficie conduce ad un favorevole stato di autotensioni superficiali di compressione, ma limita l'uso a parti non facilmente deformabili.

b) La *sabbiatura a umido*; impiega abrasivi fini (60 ÷ 5000 «mesh») sospesi in acqua con aggiunta di bagnanti, disperdenti e, se del caso, inibitori di corrosione. Tra gli abrasivi più impiegati sono: l'ossido di alluminio, il carburo di silicio, la silice, le microsfere di vetro. Evitando l'asciugatura del materiale, si può spesso passare direttamente alla deposizione catodica.

c) La *finitura* al tamburo rotante o al vibratore, idonea al trattamento di grandi quantità di piccoli pezzi, ma anche di pezzi di media dimensione; associa all'azione dell'abrasivo quella dei decapanti chimici, con effetto sinergico.

d) Il *decapaggio chimico* (tab. 2), specifico per ogni materiale, per immersione in acidi capaci di dissolvere gli ossidi mediante reazione chimica con formazione di sali solubili; per metalli anfoteri tale dissoluzione può essere ottenuta anche in ambienti alcalini. L'accoppiamento galvanico tra ossidi (più nobili) e materiale di base (meno nobile) stimola processi corrosivi generalmente contenuti dall'impiego di inibitori di corrosione che vanno successivamente rimossi. Spesso ad un acido ad azione dissolvente si associa un ossidante capace di modificare la scaglia portandola al maggior grado di ossidazione e facilitandone la rimozione; a volte la modificazione della scaglia e la sua rimozione sono eseguite successivamente in bagni diversi.

e) Il *decapaggio elettrolitico* (tab. 2); impiega i decapanti chimici con l'ausilio di corrente:

catodica, nel qual caso il metallo è protetto dalla corrosione, la scaglia può essere ridotta e lo sviluppo gassoso ne facilita la rimozione; il decapaggio in corrente catodica può essere effettuato se non vi sono problemi di infragilimento da idrogeno e deve essere seguito da decapaggio in corrente anodica per l'eliminazione delle polveri metalliche depositate nel trattamento catodico;

anodica, solo in condizioni di passività per il materiale di base; la scaglia viene modificata dall'ossidazione ed allontanata dallo sviluppo gassoso.

f) I *bagni di soda caustica* fusa, con ossidanti (nitrati, clorati, corrente anodica) o ridu-

Tabella 2. Bagni di decapaggio per la rimozione degli ossidi (esempi).

Materiale	Descrizione del bagno
Ghise Acciai alto C (≥ 0,35%) Acciai	Acido solforico 20%, acido fluoridrico 5%, temperatura ambiente o elevata. Per la suscettibilità all'infragilimento da idrogeno vengono preferenzialmente impiegati mezzi meccanici. Se compatta, la scaglia può essere indebolita in: permanganato potassico 75 g/l, soda caustica 75 g/l, temperatura ambiente, e successivamente rimossa in: — acido solforico 10%, temperatura da ambiente a 80 °C; — acido cloridrico 20%, temperatura ambiente; — acido solforico 10%, solfato stannoso (inibitore di corrosione) 2 g/l, 60 °C, 6 ÷ 8 A/dm ² catodici, seguito da trattamento anodico in ambiente alcalino per la rimozione dello stagno deposto.
Acciai inox, serie AISI 300 Acciai inox, serie AISI 400	— Acido nitrico 20%, acido fluoridrico 3%, temperatura da ambiente a 55 °C — Solfato ferrico 10%, acido fluoridrico 2%, 50 ÷ 60 °C Indebolimento della scaglia, se pesante, in acido solforico 10%, 60 ÷ 80 °C, e rimozione in: acido nitrico 10%, acido fluoridrico 1,5%, temperatura ambiente.
Rame e leghe	— Acido solforico 20%, 50 ÷ 80 °C. — Acido solforico 20%, sodio bicromato 20 g/l, temp. da ambiente a 80 °C. — Acido solforico 50%, acido nitrico 10%, temperatura ambiente. Acido nitrico 0,5%, acido fluoridrico 0,5%, temperatura ambiente.
Alluminio Alluminio, leghe laminate Alluminio, leghe in getti Zinco e leghe	Acido solforico 25%, 80 ÷ 85 °C, seguito da: acido nitrico 50%, temperatura ambiente. Acido nitrico concentrato 3 parti, acido fluoridrico concentrato 1 parte, temperatura ambiente. La rimozione degli ossidi avviene nel bagno di sgrassaggio alcalino (tab. 1).

centi (idrato di sodio, corrente catodica); criccano per «shock» termico, modificano, ed in parte disciolgono, anche scaglie particolarmente stabili e compatte. Vengono impiegati a 200 ÷ 500 °C.

4.2.4 **Attivazione** (tab. 3). Operazione immediatamente precedente la deposizione catodica, pone la superficie in condizioni di ricevere il deposito dal bagno elettrolitico e stabilire con questo un legame metallico; spesso consiste nella rimozione con mezzi chimici dei leggeri film di ossidi formati nei risciacqui o per asciugatura all'aria.

4.3 ELETTRODEPOSIZIONE DI METALLI

4.3.1 **Generalità.** È il processo di neutralizzazione elettrica degli ioni metallici tramite corrente catodica.

Si individuano tre classi di metalli (I-2.2.5): metalli normali, caratterizzati da bassa sovratensione di scambio dei propri ioni ed elevata sovratensione di idrogeno (Pb, Sn, Cd, Ag); metalli intermedi, a caratteristiche intermedie (Zn, Cu, Au); metalli inerti, caratterizzati da alta sovratensione di scambio dei propri ioni e bassa sovratensione di idrogeno (Ni, Cr), e si individuano due classi di bagni: bagni *semplici*, nei quali il metallo è presente come catione più o meno solvatato e quindi carico positivamente; bagni *complessi*, nei quali il metallo è presente come complesso con l'ossidrile o altro anione ed è quindi carico negativamente (tab. 4).

Tabella 3. Bagni di attivazione (esempi).

Materiale	Descrizione del bagno
Ghise Acciai alto C ($\geq 0,35\%$)	Acido cloridrico 10%, temperatura ambiente, tempo 5 ÷ 15 s. Acido solforico 20 ÷ 65%, temperatura ambiente, 10 ÷ 40 A/dm ² anodici (concentrazione dell'acido e densità di corrente debbono essere tali da condurre ad energico sviluppo di ossigeno).
Acciai Acciai inox, serie AISI 300	Acido cloridrico 10%, temperatura ambiente. — Acido solforico 20 ÷ 50%, 50 ÷ 70 °C (concentrazione dell'acido e temperatura debbono essere tali da portare ad energico sviluppo di idrogeno). — Acido cloridrico 20%, temperatura ambiente, 0,5 ÷ 2,5 A/dm ² catodici.
Acciai inox, serie AISI 400 Rame e leghe Alluminio e leghe	— Acido solforico 1%, acido cloridrico 0,1%, temperatura ambiente. — Acido cloridrico 10%, temperatura ambiente, 0,5 A/dm ² catodici. Acido solforico 8 ÷ 20%, temperatura ambiente. Deposizione per spostamento in soda caustica 500 g/l, ossido di zinco 100 g/l, cloruro ferrico esaidrato 1 g/l, sodio potassio tartrato 10 g/l, temperatura ambiente, quindi immersione in acido nitrico 15 ÷ 30%, temperatura ambiente, quindi rideposizione per spostamento nel bagno precedente (le modalità ed i risultati dipendono sensibilmente dal tipo di lega).
Zinco e leghe	Acido solforico 0,2 ÷ 1%, temperatura ambiente.

Tabella 4. Bagni di elettrodeposizione di metalli (esempi).

Metallo	Descrizione del bagno
Ag decorativo, antifrizione per contatti elettrici, per circuiti elettronici	— AgCN 2 g/l, CuCN 10 g/l, KCN 80 g/l, temp. ambiente, 1,5 ÷ 3 A/dm ² , bagno «strike». — AgCN 50 g/l, KCN 70 g/l, K ₂ CO ₃ 80 g/l, brillantanti (CS ₂), temp. ambiente, 0,5 ÷ 1,5 A/dm ² , bagno convenzionale per spessori 0,25 ÷ 5 µm. — AgCN 100 g/l, KCN 180 g/l, K ₂ CO ₃ 80 g/l, KNO ₃ 50 g/l, KOH 20 g/l, brillantanti (ammonio tiosolfato), 40 ÷ 50 °C, 5 ÷ 10 A/dm ² , bagno ad alta velocità per spessori 10 ÷ 150 µm.
Au decorativo, per saldature, per contatti elettrici e circuiti elettronici	— KAUCN) ₂ 15 g/l, K ₂ HPO ₄ 40 g/l, KH ₂ PO ₄ 10 g/l, pH 9 con KOH, 60 ÷ 70 °C, 0,1 ÷ 0,6 A/dm ² , rendimento di corrente 30 ÷ 50%, anodi in acciaio inox o in titanio platinato, bagno di deposizione usualmente preceduto da bagno «strike»: stesso bagno con tenore d'oro ridotto a 1,5 g/l come KAUCN) ₂ . Colorazioni e caratteristiche meccaniche vengono controllate con aggiunte di sali di Ni, Co, Ag, Cu, Sb, In, Ga, Sn, Pb, con formazione di leghe. — KAUCN) ₂ 15 g/l, acido citrico 80 g/l, pH 3,5 con KOH, corrente pulsata.
Cd per protezione da corrosione	— CdO 30 g/l, NaCN 120 g/l, NaOH 40 g/l, additivi (idrossietilcellulosa, aldeidi aromatiche 0,1 ÷ 15 g/l, sali di Ni o Co 0,1 ÷ 0,2 g/l), 75 ÷ 90 °C, 0,5 ÷ 15 A/dm ² . — Cd(BF ₄) ₂ 200 g/l, NH ₄ BF ₄ 50 g/l, H ₃ BO ₃ 30 g/l, additivi (liquorizia 1 g/l), 20 ÷ 40 °C, 3 ÷ 6 A/dm ² . Provoca minor fragilità da idrogeno del bagno precedente.

(segue)

(seguito tabella 4)

Metallo	Descrizione del bagno
Cr decorativo (s < 0,5 µm), per protezione da corrosione, antiusura	— CdSO ₄ 120 g/l, H ₂ SO ₄ 100 g/l, corrente pulsata. — CrO ₃ 500 g/l, H ₂ SO ₄ 5 g/l, 38 °C, 10 A/dm ² , bagno convenzionale, rendimento di corrente 8%, anodi in piombo rivestito con PbO ₂ . — CrO ₃ 200 g/l, SrSO ₄ 1,4 g/l, K ₂ SiF ₆ 3 g/l, SrCrO ₄ 12 g/l, K ₂ Cr ₂ O ₇ 70 g/l, 45 °C, 15 A/dm ² , bagno decorativo autoregolato, rendimento di corrente 15%, anodi in piombo rivestito con PbO ₂ . — CrO ₃ 170 g/l, SrSO ₄ 1,1 g/l, K ₂ SiF ₆ 4,5 g/l, SrCrO ₄ 20 g/l, K ₂ Cr ₂ O ₇ 25 g/l, 55 °C, 50 A/dm ² , depositi microcriccati, bagno autoregolato, rendimento di corrente 22%, anodi in piombo rivestito con PbO ₂ . — CrO ₃ 450 g/l, SrSO ₄ 4 g/l, K ₂ SiF ₆ 1,5 g/l, 45 °C, 20 A/dm ² , deposito compatto, rendimento di corrente 12%, anodi in piombo rivestito con PbO ₂ . — CrCl ₃ · 6H ₂ O 200 g/l, NaCl 35 g/l, NH ₄ Cl 25 g/l, H ₃ BO ₃ 2 g/l, dimetilformammide 400 g/l, pH 1,2 con HCl, 20 ÷ 30 °C, 10 ÷ 15 A/dm ² , rendimento di corrente 40 ÷ 50%, anodi in grafite.
Cu come primo strato su alluminio e zinco, come strato intermedio per protezione da corrosione, per protezione nella cementazione	— CuCN 15 g/l, NaCN 25 g/l, Na ₂ CO ₃ 15 g/l, 55 °C, 2 A/dm ² , bagno «strike», rendimento di corrente 25%. — CuCN 75 g/l, NaCN 100 g/l, NaOH 30 g/l, 70 °C, 6 A/dm ² . — Cu ₂ P ₂ O ₇ · 3H ₂ O 80 g/l, K ₄ P ₂ O ₇ 300 g/l, NH ₄ NO ₃ 5 g/l, 50 ÷ 60 °C, 1 ÷ 8 A/dm ² .
Ni per finitura superficiale (livellante), strato barriera contro la corrosione, come sottostrato a film di cromo, per protezione da corrosione sotto sforzo	— NiCl ₂ · 6H ₂ O 300 g/l, HCl 150 g/l, temp. ambiente, 0,5 ÷ 20 A/dm ² , bagno «strike» su acciaio inox. — Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ 450 g/l, H ₃ BO ₃ 30 g/l, pH 3 ÷ 5, 40 ÷ 60 °C, 2 ÷ 30 A/dm ² , deposito con basse autotensioni. — NiSO ₄ · 6H ₂ O 330 g/l, NiCl ₂ · 6H ₂ O 45 g/l, H ₃ BO ₃ 40 g/l, pH 3,5 ÷ 4,5, 45 ÷ 65 °C, 2,5 ÷ 10 A/dm ² ; additivi per bagno livellante: cumarina 0,15 g/l, sodio lauril solfato 0,1 g/l; additivi per depositi lucidi: 2 butin 1,4 diolo 0,2 g/l, naftalen 1,3,6 trisolfonato di sodio 4 g/l.
Pb strato barriera contro la corrosione in ambienti solforosi e solforici	— NiSO ₄ · 6H ₂ O 330 g/l, pH 5, temp. ambiente, corrente pulsata. — Pb(BF ₄) ₂ 200 g/l, HBF ₄ 150 g/l, peptone 5 g/l, 25 ÷ 40 °C, 5 ÷ 10 A/dm ² . — Pb(NH ₂ SO ₃) ₂ 100 g/l, NH ₂ SO ₃ H 100 g/l, cetil trimetil ammonio bromuro 10 g/l, 25 ÷ 50 °C, 0,5 ÷ 4 A/dm ² .
Sn per protezione da corrosione (atossico), per saldature, per protezione nella nitrurazione	— K ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O 100 g/l, KOH 15 g/l, 65 ÷ 90 °C, 3 ÷ 10 A/dm ² . — SnSO ₄ 60 g/l, H ₂ SO ₄ 50 g/l, acido fenolsolfonico 40 g/l, gelatina 2 g/l, β naftolo 1 g/l, temp. ambiente, 1 ÷ 10 A/dm ² . — Sn(BF ₄) ₂ 200 g/l, HBF ₄ 150 g/l, peptone 5 g/l, β naftolo 1 g/l, 20 ÷ 50 °C, 2,5 ÷ 13 A/dm ² . — SnCl ₂ · 2H ₂ O 75 g/l, NaF 25 g/l, KHF ₂ 50 g/l, NaCl 45 g/l, pH 2,7, additivi 1 ÷ 2 g/l, 65 °C, 45 A/dm ² , per stagnatura in continuo.
Zn per protezione da corrosione	— ZnO 45 g/l, NaCN 90 g/l, NaOH 35 g/l, Na ₂ CO ₃ 30 g/l, brillantanti (dextrina, pirogallolo, β naftolo), 25 ÷ 40 °C, 0,3 ÷ 9 A/dm ² . — ZnSO ₄ · H ₂ O 180 g/l, ZnCl ₂ 15 g/l, H ₃ BO ₃ 15 g/l, pH 4, 30 °C, 0,5 ÷ 7,5 A/dm ² . — ZnSO ₄ 300 g/l, Na ₂ SO ₄ 20 g/l, NH ₄ Cl 20 g/l, sodio citrato 30 g/l, acido citrico 30 g/l, glicerina 8 g/l, saccarina 23 g/l, p-toluensulfonammide 4 g/l, tensioattivi 0,5 g/l, pH 2,4, 45 ÷ 48 °C, 22 ÷ 32 A/dm ² , 15 s catodici ÷ 9 s anodici, per zincatura in continuo.

Alla distribuzione di corrente che si realizzerebbe tra anodi e catodi nella cella di elettrolisi, nell'ipotesi di considerare il sistema puramente ohmico, si dà il nome di *distribuzione di corrente primaria*. Tale distribuzione è fortemente disuniforme alla scala della cella, in particolare in corrispondenza a spigoli, cavità, forti variazioni dimensionali. Tenendo conto della sovratensione di scambio ionico, si ottiene la *distribuzione di corrente secondaria* che risulta meno disuniforme della primaria. L'effetto di compensazione è maggiore per i metalli inerti rispetto a quelli normali e per i bagni complessi rispetto a quelli semplici. Tenendo conto anche della sovratensione di concentrazione (I-2.2.6) che interviene in relazione al gradiente di concentrazione localizzato nello strato limite di diffusione (spessore $10 \div 200 \mu\text{m}$), si ottiene la *distribuzione di corrente terziaria*, che risulta ancora meno disuniforme della secondaria alla scala della cella, ma che presenta accentuate disuniformità sulle sporgenze e sulle rientranze alla scala dello strato limite di diffusione in relazione alle corrispondenti variazioni di spessore dello strato stesso. Tali effetti della sovratensione di concentrazione risultano maggiori per bagni complessi rispetto a quelli semplici e per bagni diluiti rispetto a quelli più concentrati.

La distribuzione del metallo deposto è legata alla distribuzione di corrente terziaria attraverso il rendimento di corrente. Si definisce *potere macropenetrante* la capacità di un bagno di dare depositi meno disuniformi della corrente primaria alla scala della cella. Può essere quantificato in vari modi, è legato all'andamento del rendimento di corrente con la densità di corrente ed è tanto maggiore quanto più marcata è la dipendenza della sovratensione totale dalla densità di corrente stessa (essendo inoltre tale influenza più o meno sensibile in rapporto alla maggiore o minore conducibilità del bagno). Si definisce *potere micropenetrante* o *potere livellante* la capacità di un bagno di attenuare le irregolarità della superficie alla scala dello strato limite di diffusione. In assenza di additivi è legato all'andamento del rendimento di corrente con la densità di corrente ed è tanto minore quanto maggiore è la sovratensione di concentrazione.

Si definisce densità di *corrente limite di diffusione* (I-2.2.6) quella per la quale si annulla la concentrazione degli ioni metallici alla superficie catodica. Il suo valore è aumentato da tutti quei fattori che facilitano l'apporto materiale al catodo: elevata concentrazione di ioni metallici, strato limite di diffusione sottile (elevata agitazione), aumenti del coefficiente di diffusione tramite aumenti di temperatura, contributo positivo della migrazione ionica (bagni semplici senza altri elettroliti). Si definisce densità di *corrente limite pratica* quella al di sopra della quale i depositi assumono un caratteristico aspetto, detto *bruciato*, con brusco peggioramento delle caratteristiche meccaniche. Il rapporto tra densità di corrente limite pratica e densità di corrente limite di diffusione è sempre minore di uno, è minore per i metalli inerti rispetto a quelli normali ed è drasticamente diminuito qualora la scarica concorrente di idrogeno conduca ad aumenti locali di pH tali da provocare la precipitazione di idrati o sali basici.

Spesso ai bagni sia semplici che complessi si aggiungono elettroliti con lo scopo di aumentare la conducibilità (acido solforico nei bagni di ramatura acida al solfato), o di migliorare le condizioni di dissoluzione dell'anodo (cloruri nei bagni di nichelatura), o di stabilizzare il pH (acido borico nei bagni di nichelatura. Si può avere così un notevole aumento della densità di corrente limite pratica anche a scapito della diminuzione della densità di corrente limite di diffusione.)

Tutte le sostanze presenti nel bagno di deposizione influenzano in varia misura la cristallizzazione, dando luogo a grane cristalline più fini e modificando le autotensioni del deposito. L'influenza è di gran lunga maggiore per i metalli inerti, i quali già di per sé hanno tendenza a formare depositi microcristallini, che non per i metalli normali, per i quali invece la tendenza è alla crescita in forma macrocristallina. Strutture omogenee regolari a grana fine sono più facilmente ottenibili da bagni complessi che non da bagni semplici. Le sostanze che vengono aggiunte opportunamente per influenzare la cristallizzazione sono dette *additivi*. Essi

agiscono, direttamente o tramite loro prodotti di decomposizione chimica o elettrochimica, su tutto il processo di crescita del deposito, anche se indirizzati prevalentemente a questo o a quell'altro aspetto. A seconda dello scopo col quale sono aggiunti, sono detti: catalizzatori, agenti bagnanti e antipitting, livellanti, riduttori di autotensioni, brillantanti. I *catalizzatori* entrano direttamente nel meccanismo della reazione elettrodica (i solfati nei bagni di cromatura). Gli agenti *bagnanti e antipitting* sono costituiti da tensioattivi che facilitano il distacco delle bolle di idrogeno che, se aderenti, fanno da schermo al passaggio di corrente conducendo alla formazione di cavità (il sodio lauril solfato nei bagni di nichelatura). I *livellanti* sono sostanze che generalmente aumentano la sovratensione di scambio ionico e che, in opportune condizioni idrodinamiche, si consumano al catodo sotto controllo di diffusione; poiché la diffusione avviene preferenzialmente sulle sporgenze, in corrispondenza ad esse risulterà maggiormente inibita la deposizione del metallo (la cumarina nei bagni di nichelatura). I *riduttori di autotensioni* agiscono normalmente inibendo la crescita laterale del deposito e restano inglobati al bordo di grano (i naftalen solfonati nei bagni di nichelatura). I *brillantanti* inibiscono la crescita verso l'esterno alla scala della lunghezza d'onda della radiazione visibile, rimanendo adsorbiti in corrispondenza di tutti quei difetti cristallini che potrebbero costituire punti preferenziali di crescita; la morfologia dei depositi diviene così lamellare, tuttavia la fragilità risulta aumentata e la resistenza a corrosione diminuita (la saccarina nei bagni di nichelatura).

4.3.2 Compatibilità. Il materiale da rivestire, immerso nel bagno di deposizione, può risultare più o meno nobile del rivestimento, oppure risultare passivo. Nel caso che il materiale di base sia più nobile del rivestimento (zincatura degli acciai) non vi sono problemi di compatibilità. Se invece il materiale di base è meno nobile del metallo del rivestimento (ramatura acida degli acciai), il primo può corrodere e dar luogo a deposizione per spostamento del secondo con conseguente formazione di film altamente difettosi e non aderenti; inoltre la corrosione del materiale di base può non risultare soppressa dal passaggio di corrente catodica (nichelatura diretta dello zinco). Il problema è normalmente risolto o utilizzando bagni complessi, ove per il diverso grado di complessazione vengano avvicinate le nobiltà del materiale di base e del rivestimento (ramatura dello zinco da bagni al cianuro); oppure ricorrendo a *bagni «strike»* (tab. 4), bagni cioè fortemente diluiti, impiegati ad alte densità di corrente e con forti polarizzazioni, in modo da iniziare la deposizione che viene poi continuata in bagni normali (argentatura del rame); o infine ricorrendo a depositi intermedi (ramatura alcalina intermedia nella nichelatura dello zinco).

Se il materiale di base risulta passivo, il passaggio di corrente comporta l'ottenimento di un rivestimento non aderente. Si può ricorrere alla depassivazione durante l'attivazione con immediato trasferimento sotto tensione al bagno di deposizione (attivazione degli acciai inox con corrente catodica in acido cloridrico); oppure ricorrere a bagni «strike», diluiti, a basso pH, che operino in campi di attività per il materiale di base (nichelatura degli acciai inox). Nel caso di materiali con campi di attività caratterizzati da tensioni troppo poco nobili per consentire l'elettrodeposizione da soluzioni acquose (alluminio, titanio, magnesio), si può ricorrere ad un rivestimento intermedio per spostamento prima della deposizione elettrolitica (zincatura per immersione delle leghe di alluminio).

4.3.3 Elettrodeposizione con corrente modulata (tab. 4). Anziché con correnti continue, opera con correnti usualmente pulsate, con armonica fondamentale nel campo $1 \div 300 \text{ Hz}$. La densità di corrente limite di diffusione non varia, mentre può risultare notevolmente aumentata la densità di corrente limite pratica; durante l'assenza di corrente si può avere il rilascio di sostanze adsorbite e fenomeni di inibizione superficiale possono condurre a rinucleazione ad ogni ciclo. Si ottengono depositi a grana fine (anche per i metalli normali) e controllabile, più puri che con corrente continua e con caratteristiche meccaniche migliori e

controllabili; migliori anche le caratteristiche corrosionistiche. Consente l'impiego di bagni semplici, senza additivi, facilitando così automazioni, il riciclo integrale delle acque di lavaggio e riducendo l'inquinamento ambientale interno ed esterno.

4.3.4 Elettrodeposizione con inerti (tab. 5). Il metallo che si deposita al catodo contiene sempre sostanze o particelle, che possono essere indesiderate (fanghi anodici), o invece desiderate. In tal caso le particelle possono venire impaccate meccanicamente attorno al catodo e quindi inglobate dal deposito ottenuto a densità di corrente apparente molto bassa (mole diamantate a grana grossa). Alternativamente, possono essere tenute in sospensione nella soluzione giungendo per diffusione al catodo, ove vengono adsorbite e quindi inglobate; la loro concentrazione nel deposito ($3 \div 30\%$) è funzione crescente della concentrazione nel bagno e decrescente della densità di corrente; determinante è la natura chimico-fisica del film adsorbito sulle particelle. Infine, possono essere prodotte come reazione catodica concorrente (cromatura nera). Qualsiasi tipo di particella corrosivamente stabile nel bagno di deposizione (carbone, alluminio o cromo passivati, sali insolubili, ossidi, carburi, azoturi, solfuri, intermetallici, polimeri organici) può essere ottenuta inglobata in depositi metallici in modo da avere le caratteristiche tecnologiche desiderate.

Tabella 5. Bagni di elettrodeposizione con inerti (esempi).

Materiale	Descrizione del bagno
Cromo nero decorativo, per pannelli solari, antiriflettente	CrO_3 400 g/l, NaOH 50 g/l, H_2SiF_6 0,7 g/l, temp. ambiente, 20 A/dm ² , i solfati debbono essere assenti.
Nichel + PTFE antiaderente antifrizione	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 280 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/l, H_3BO_3 40 g/l, PTFE (0,3 μm) 50 g/l, tensioattivi, pH 4,2, 50 °C, 4 A/dm ² .
Nichel + carburo di silicio antiusura	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 400 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 g/l, H_3BO_3 30 g/l, SiC (1 \div 6 μm) 50 g/l, agenti antipitting, pH 4,5, 50 °C, 2 \div 10 A/dm ² .
Nichel + allumina per resistenza all'usura e all'ossidazione a caldo	Formulazioni analoghe alle precedenti contenenti Al_2O_3 come inerte.
Cobalto + carburo di cromo per resistenza all'usura e al «fretting» a caldo	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 g/l, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, H_3BO_3 40 g/l, Cr_3C_2 (2 \div 5 μm) 500 g/l, pH 4,7, 50 °C, 1 \div 7 A/dm ² , energica agitazione.
Zinco + polvere di alluminio per resistenza alla corrosione	ZnSO_4 0,5 M, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 0,5 M, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,2 M, H_3BO_3 30 g/l, Al (polvere 250 «mesh») 20 \div 30 g/l, pH 5, 40 °C, 10 \div 30 A/dm ² .

4.3.5 Elettrodeposizione da sali fusi o da solventi non acquosi (tab. 6). Tali tecniche ovviano alle difficoltà intrinseche della deposizione da soluzioni acquose. Queste possono essere riassunte nell'impossibilità di deposizione di metalli estremamente poco nobili, nella difficoltà di deposizione su metalli estremamente poco nobili, nella presenza della scarica di idrogeno come processo concorrente con infragilimento dei materiali suscettibili. Questi vantaggi sono rimossi operando con sali fusi o con solventi non acquosi, con lo scotto di notevoli difficoltà tecnologiche.

Tabella 6. Bagni di elettrodeposizione da sali fusi e da solventi non acquosi (esempi).

Metallo	Descrizione del bagno
Al	— AlCl_3 70%, NaCl 25%, LiCl 5%, 150 \div 175 °C, 5 A/dm ² , atmosfera inerte. — AlCl_3 400 g/l, LiAlH_4 15 g/l, borato di metile 5 g/l, solvente etere etilico, 25 °C, 5 A/dm ² , atmosfera inerte.
Cd	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ 80 g/l in acido acetico 80% + piridina 20%, 25 °C, 0,2 \div 0,3 A/dm ² .

4.3.6 Elettrodeposizione di leghe (tab. 7). Le leghe ottenute per elettrodeposizione hanno spesso struttura diversa da quelle ottenute per via metallurgica, con diversi campi di solubilità (Ag-Pb, Cu-Pb, Cu-Sn, Ni-Sn); inoltre spesso le leghe ottenute a bassa sovratensione sono monofasiche, contrariamente a quanto farebbe prevedere il diagramma di stato, e vicever-

Tabella 7. Bagni di elettrodeposizione di leghe (esempi).

Legha (%in peso)	Descrizione del bagno
Cu-Sn 88-12 decorativa e per protezione nella nitrurazione	CuCN 28 g/l, K_2SnO_3 35 g/l, KCN 65 g/l, KOH 10 g/l, sodio potassio tartrato 42 g/l, 60 \div 70 °C, 2 \div 10 A/dm ² , anodi in rame, ripristino dello stagno tramite aggiunta di stannato.
Cu-Sn 55-45 (speculum) decorativa	CuCN 15 g/l, Na_2SnO_3 80 g/l, NaCN 25 g/l, NaOH 15 g/l, temp. (critica) 65 °C, 1 \div 4 A/dm ² , anodi in rame e anodi in stagno.
Cu-Zn 80-20 decorativa	CuCN 43 g/l, $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 14 g/l, NaCN 75 g/l, Na_2CO_3 15 g/l, NaHCO_3 15 g/l, NH_4OH 15 g/l, pH 10, 35 \div 45 °C, 0,5 \div 1,5 A/dm ² , anodi in ottone.
Cu-Zn 65-35 decorativa	CuCN 20 g/l, $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 39 g/l, NaCN 60 g/l, Na_2CO_3 38 g/l, NaOH 37 g/l, Na_2S 0,23 g/l, sodio potassio tartrato 2 g/l, 20 \div 30 °C, 4 A/dm ² , anodi in ottone.
Ni-Fe 80-20 per proprietà magnetiche	NiSO_4 1,5 M, ferro ammonio solfato-ico 0,3 M, sodio citrato 0,5 M, pH 2 \div 3, 80 °C, 10 A/dm ² , rendimento di corrente 45%.
Ni-Sn 65-35 decorativa. resistente alla corrosione atmosferica, per circuiti stampati ed elettronica	SnCl_2 50 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/l, NH_4HF_2 60 g/l, pH 2 \div 2,5 con NH_4OH , 68 \pm 3 °C, 1 \div 3 A/dm ² , anodi in nichel, aggiunte periodiche di cloruro stannoso, composizione del deposito costante, struttura non ottinibile per via pirometallurgica.
Pb-Sn 93-7 antifrizione	$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 160 g/l, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 15 g/l, HBF ₄ 150 g/l, peptone 5 g/l, temp. ambiente, 1 \div 3 A/dm ² , anodi in piombo e anodi in stagno.
Sn-Pb 60-40 per saldatura e circuiti stampati	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 130 g/l, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 60 g/l, HBF ₄ 150 g/l, peptone 5 g/l, temp. ambiente, 1 \div 3 A/dm ² , anodi in stagno e anodi in piombo.
Fe-Cr-Ni composizione tipo acciai inox	CrCl_3 0,6 M, NiCl_2 0,05 M, FeCl_2 0,2 M, HCOONa 0,5 M, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,5 M, NH_4Br 0,15 M, NH_4Cl 1 M, H_3BO_3 0,6 M, pH 2,8 \div 3, temp. ambiente, 5 \div 20 A/dm ² .
Zn-Co-Cr 0,4-0,05 per resistenza alla corrosione	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 450 g/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 g/l, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12 g/l, Co^{2+} 10 g/l, Cr^{3+} 0,6 g/l, pH 4, 50 °C, 10 \div 30 A/dm ² .

sa quelle ottenute ad alta sovratensione sono bifasiche. Si individuano cinque tipi di soluzioni per l'elettrodeposizione di leghe: *a*) di equilibrio: la composizione della lega deposta è proporzionale alla composizione nel bagno (Sn-Pb, metalli normali e prossimi come nobiltà); *b*) regolari, sotto controllo di diffusione (metalli normali o intermedi da bagni semplici); *c*) irregolari, sotto controllo di sovratensione catodica totale (Cu-Zn, metalli normali o intermedi da bagni complessi; il complessante è scelto in modo da avvicinare le nobiltà dei due metalli da depositare in lega); *d*) anomale, dalle quali il metallo virtualmente meno nobile si deposita preferenzialmente (metalli inerti); *e*) indotte, dalle quali un metallo può essere codeposto come lega ma non depositato da solo (Mo, W con Co, Ni).

4.3.7 Alligazione per elettrodeposizione. Mentre nell'elettrodeposizione il materiale di apporto rimane metallurgicamente distinguibile dalla base, nella alligazione per elettrodeposizione il materiale di apporto reagisce chimicamente con la base dando luogo a leghe o a composti intermetallici. I potenziali di deposizione risultano notevolmente alterati rispetto alla deposizione del metallo su se stesso.

4.3.8 Postrattamenti. Dopo l'elettrodeposizione e il risciacquo, gli oggetti rivestiti possono essere sottoposti a numerosi postrattamenti. Possono essere asciugati con materiali assorbenti (segatura), con aria compressa, in macchine centrifughe, a freddo in solventi fortemente polari e a bassa densità, a caldo in solventi altobollenti. Possono essere sottoposti a lavorazioni meccaniche di lucidatura o di rettifica (Cr). Possono essere sottoposti a trattamento termico: *a*) di degasaggio, per rimuovere l'infragilimento da idrogeno (acciai ad alto carbonio); *b*) di indurimento, tramite la precipitazione di composti intermetallici (nichelatura); *c*) di aderenza, per migliorare l'aderenza tra rivestimento e supporto (rivestimenti su alluminio, titanio); *d*) di diffusione, per alligare metalli deposti successivamente (Ni e Cd); *e*) di segregazione, per ottenere fasi metallurgicamente stabili (Cu-Cd). Possono essere sottoposti a trattamento di ossidazione anodica (Zn), di fosfatazione (Sn), di cromatazione (Ag, Cu, ottoni, Zn, Cd, Sn), o attaccati chimicamente per favorire la ritenzione di lubrificanti (Cr), o protetti con oli contenenti opportuni inibitori.