
ELETTRODEPOSIZIONE DI LEGA ZN-NI DA ELETTROLITA ACIDO ed ALCALINO

Caratterizzazione del deposito, resistenza alla corrosione,
assenza infragilimento da idrogeno

Galleani Stefano, Spina Umberto

Lo zinco è il più importante metallo utilizzato per la resistenza alla corrosione, la sua richiesta nel mercato per la protezione dei manufatti, parti e componenti è aumentata sempre di più in molti settori anche tra loro diversi. Con GALVANIZZAZIONE, oramai, si fa riferimento proprio al processo di applicazione di uno strato di zinco su ferro o acciaio per prevenire la corrosione. Lo zinco in particolare è spesso usato per manufatti in ferro, acciaio e magnesio quando li si vuole proteggere dalla corrosione sia in luoghi chiusi che all'esterno. Lo zinco possiede la capacità di formare una barriera fisica contro gli agenti corrosivi sacrificandosi per proteggere il metallo sottostante.

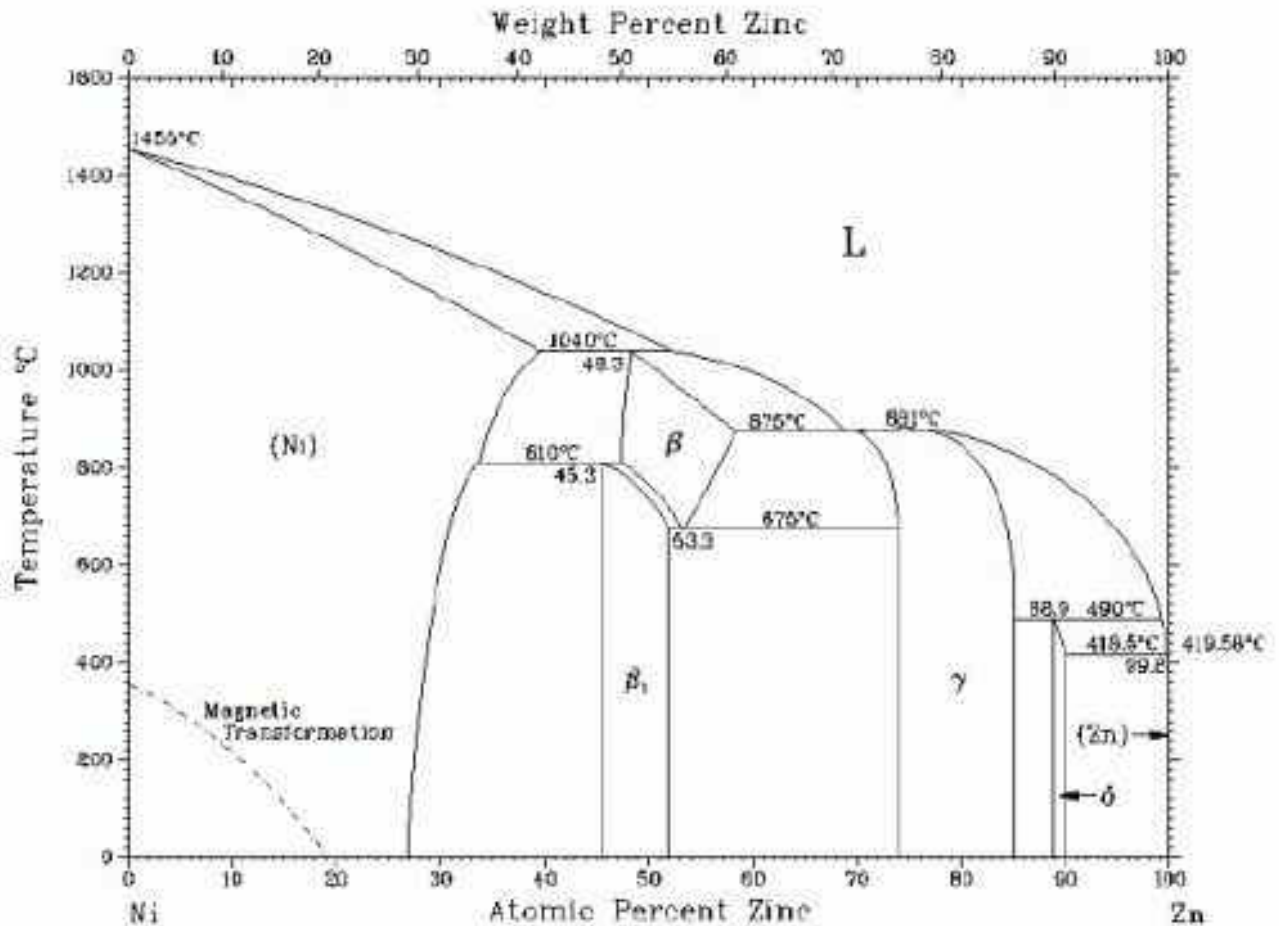
L'elettrochimica da sempre è stato un mezzo potente per valorizzare e allo stesso tempo proteggere le superfici lavorando sotto corrente con cariche metalliche in liquidi ionici. Lo zinco è stato proprio uno dei primi metalli che è stato trattato e quello che aveva le caratteristiche migliori per la protezione.

Fin dal 1930 si sono sviluppati bagni di zincatura, inizialmente a base di cianuri poi dal 1960 circa si sono affacciati i bagni ai cloruri, mentre dal 1980 si sono imposti i bagni esenti da cianuri. L'avvento dal 1970 dei bagni acidi più performanti ha però cambiato radicalmente la tecnologia per la zincatura, tanto che la maggior parte dei bagni cianurati passò a bagni acidi, dagli anni '90 i bagni alcalini senza cianuro e bagni acidi si sono spartiti in parti quasi uguali il mercato. Nelle ultime tre decadi invece si sono affermati anche una serie di tipologie di zincatura, le leghe di zinco, che possiedono particolari capacità. Tra le leghe di zinco, Zn-Fe, Zn-Co e Zn-Ni, quest'ultima ha avuto una decisa spinta grazie alla sua elevata resistenza alla corrosione, soprattutto in settori dove la richiesta di protezione è aumentata negli ultimi anni come il mercato automotive.

Al giorno d'oggi i sistemi di elettrodeposizione di lega Zinco/Nichel da elettrolita alcalino o acido possono fornire un grado di protezione eccellente. Lo zinco ha la funzione di sacrificarsi proteggendo il metallo base, l'aggiunta al deposito del Nichel aumenta la nobiltà del deposito e diminuisce la corrente di corrosione. Con l'aumento del contenuto di Nichel nel deposito, il potenziale di corrosione del rivestimento di Zn/Ni passa in una zona positiva; quando il contenuto di nichel supera un certo limite, il deposito diventa troppo nobile rispetto al substrato,

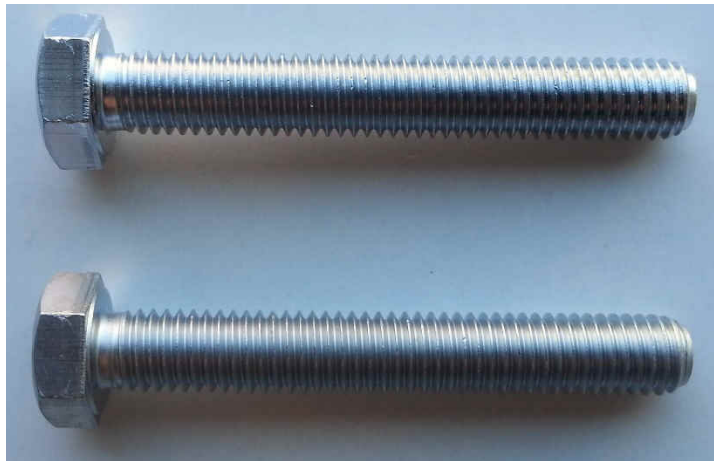
perdendo le sue capacità sacrificali. Il deposito di Zn/Ni però deve avere certe caratteristiche che dipendono da vari fattori e condizioni operative del bagno, come temperatura, pH, corrente e additivi.

Il contenuto di Nichel nel rivestimento di Zn/Ni che porta il massimo risultato e la miglior resistenza alla corrosione è 10-15% in peso. Queste caratteristiche dipendono non solo dalla composizione chimica ma anche dalla composizione delle fasi. In particolare la più bassa corrente di corrosione è una caratteristica di una particolare fase chiamata fase-gamma.



Un paragone tra Zn/Ni Alcalino e Zn/Ni Acido è a questo punto inevitabile per confermare le capacità di entrambe i processi a proteggere i manufatti dalla corrosione sfatando alcune convinzioni generali date da scarsi risultati ottenuti a livello industriale per quanto riguarda lo Zn/Ni Acido.

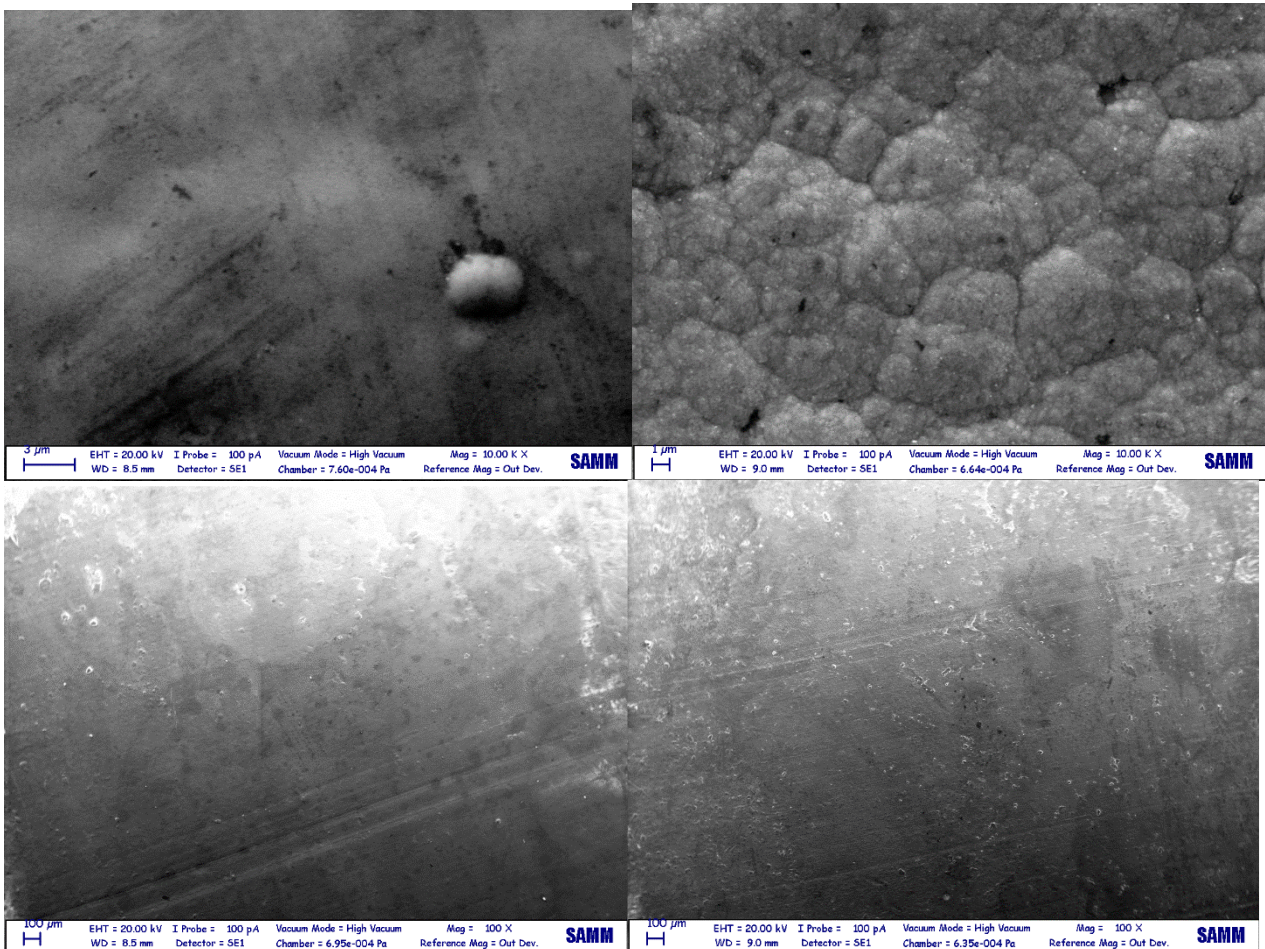
Le due più evidenti differenze fra i due sistemi sono la velocità di deposizione e la distribuzione del deposito. Tipicamente lo Zn/Ni Alcalino ha un'efficienza catodica del 60% e spesso si ha una caduta di efficienza a causa dei carbonati e i prodotti di degradazione degli additivi ma possiede una miglior distribuzione del deposito, 5:1 = ADC:BDC. Lo Zn/Ni Acido ha un'efficienza catodica del 95% a seconda del contenuto di metallo nel bagno ma ha una distribuzione diversa, 7:1 = ADC:BDC. In sostanza la velocità di deposizione del bagno acido è il doppio rispetto all'alcalino.



In alto lo Zn/Ni Acido e in basso lo Zn/Ni Alcalino

Zinco/Nichel Acido		Zinco/Nichel Alcalino	
Spessore	Lega	Spessore	Lega
13,9	13,4%	11,4	13,6%
12,3	13,9%	9,9	13,8%
10,3	14,2%	9,9	13,2%

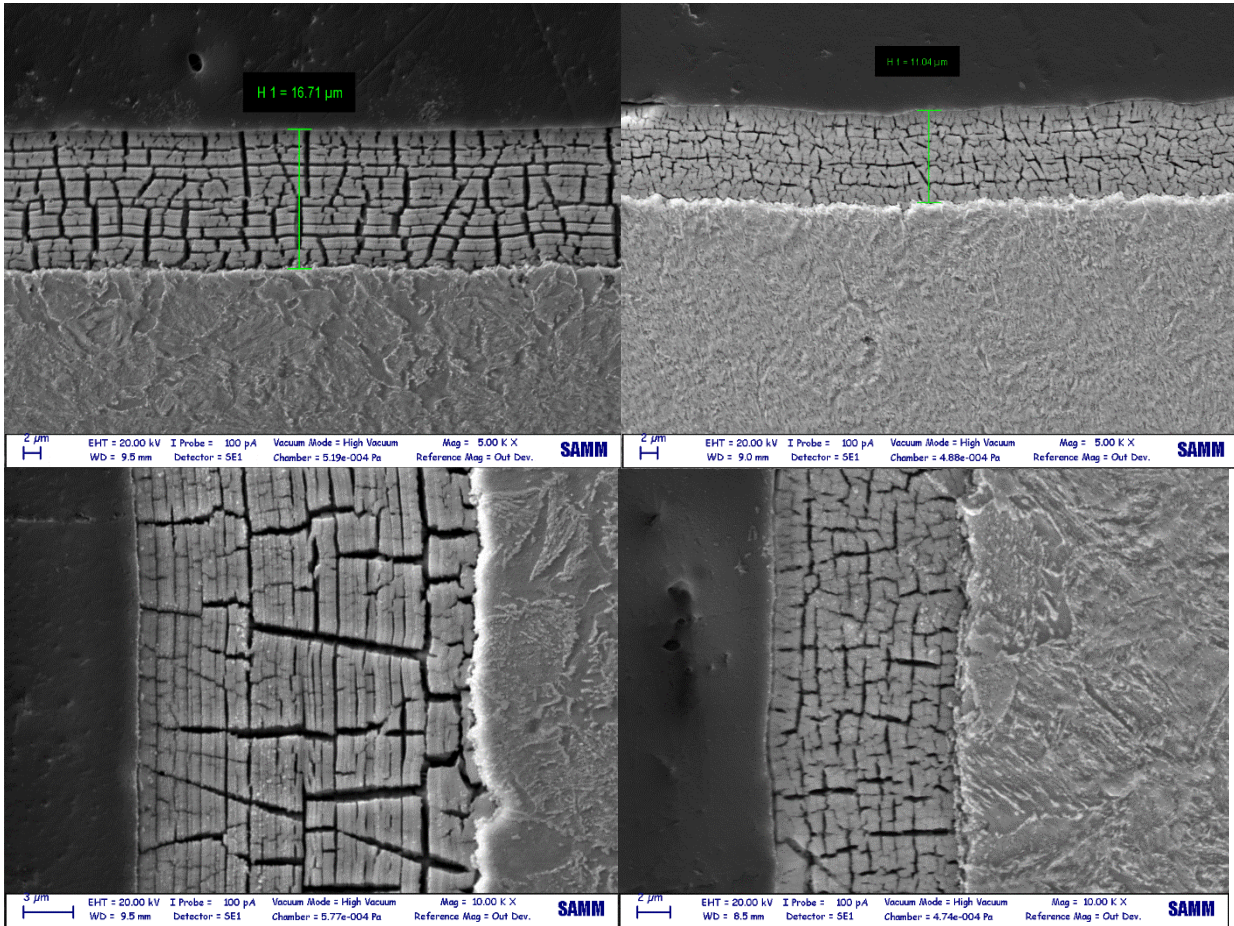
Da queste caratteristiche però si hanno risultati diversi per quanto riguarda l'aspetto del deposito, da elettrolita alcalino il deposito risulta più "rugoso" e perciò meno lucido mentre da elettrolita acido il deposito è più "liscio" e perciò molto più lucido.



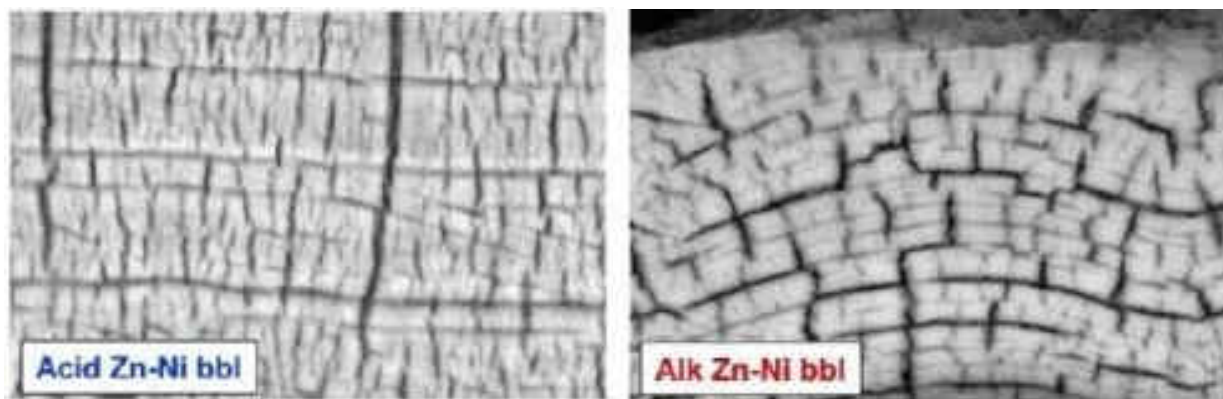
In figura a confronto lo Zn/Ni Acido a sinistra con lo Zn/Ni Alcalino a destra.

Dalle foto al SEM si nota proprio questa differenza, la morfologia e la struttura del grano del deposito sono diverse e questo spiega il diverso grado di lucentezza dei due rivestimenti.

La sezione dei rivestimenti mostra che il tipo di deposito è pressoché simile nei due processi, in entrambe i casi infatti il deposito mostra la tipica struttura dello Zinco/Nichel che è una delle motivazioni della sua elevata resistenza alla corrosione se paragonata alla semplice zincatura. Contrariamente a quello che si può pensare i depositi da elettrolita acido non hanno diversità da quelli da elettrolita alcalino come struttura cristallina e micro-cristallina in sezione ma sono decisamente diversi come morfologia e aspetto.



Nelle figure si può vedere la struttura in sezione dei depositi di Zn/Ni Acido a sinistra e Zn/Ni Alcalino a destra.



In queste figure invece si può vedere il deposito dello Zn/Ni Acido a sinistra e Zn/Ni Alcalino a destra di un bagno delle concorrenze, tratto da "A Comparative Study of Gamma-Phase Zinc-Nickel Deposits Electroplated from Various Alkaline and Acid Systems" da Products Finishing.

Generalmente, la lega Zn/Ni è meno attiva rispetto allo zinco puro, ha un più bassa velocità di corrosione e offre una minor protezione galvanica nei confronti dell'acciaio. Questo porta ad un aumento del contenuto di Ni e quindi un aumento del potenziale di corrosione a valori nobili più alti, offrendo meno protezione catodica all'acciaio. Questo processo è accompagnato, però, da un cambiamento strutturale, causando una trasformazione della fase. Stress interni alla struttura aumentano dando luogo a micro-crack nel deposito, esponendo l'acciaio direttamente all'ambiente. Il rapido aumento del pH all'interno dei micro-crack, dovuto alla riduzione catodica dell'ossigeno, causa la precipitazione di prodotti della corrosione all'interno dei micro-crack. Il rivestimento a questo punto assume una struttura composita, formata dai prodotti di corrosione e uno stato ricco di nichel. Questa struttura composita agisce da barriera protettiva contro la corrosione.

Per questi motivi la resistenza alla corrosione richiesta dalle case automobilistiche è soddisfatta sia sui 25 cicli in CCT che le 1000 ore in SSC alla corrosione rossa per entrambe i depositi.

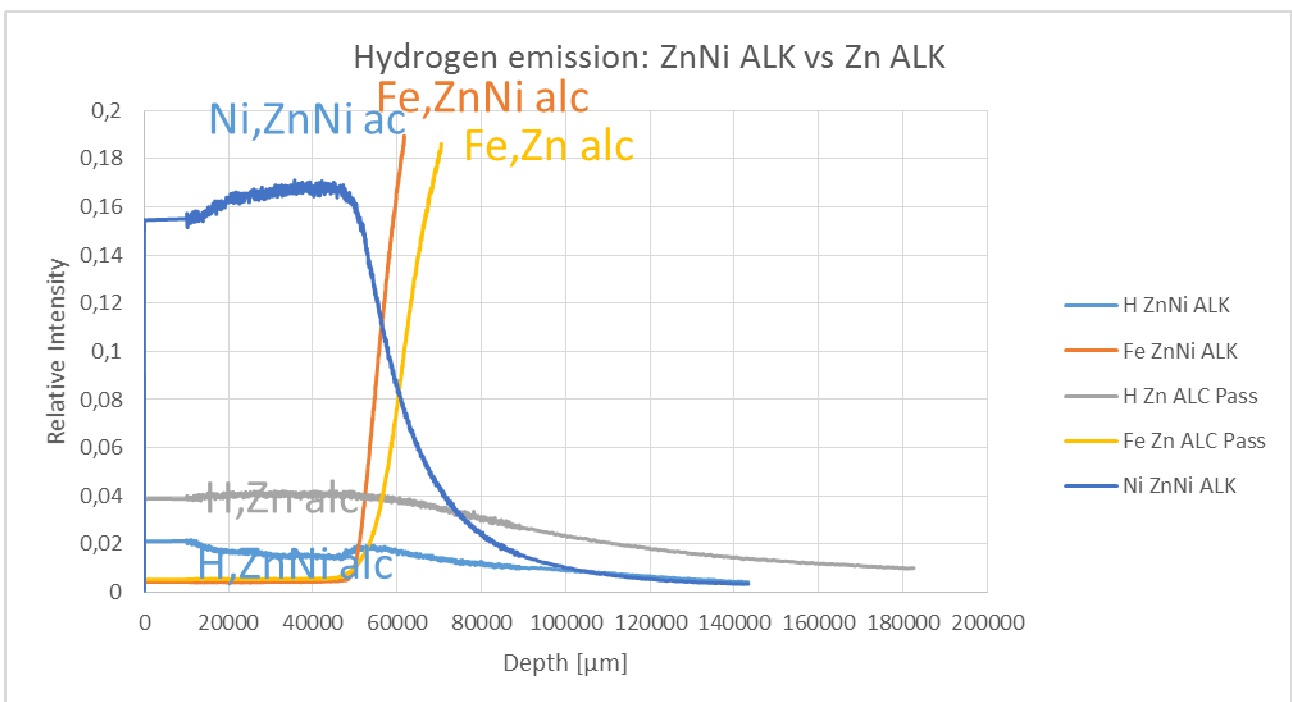
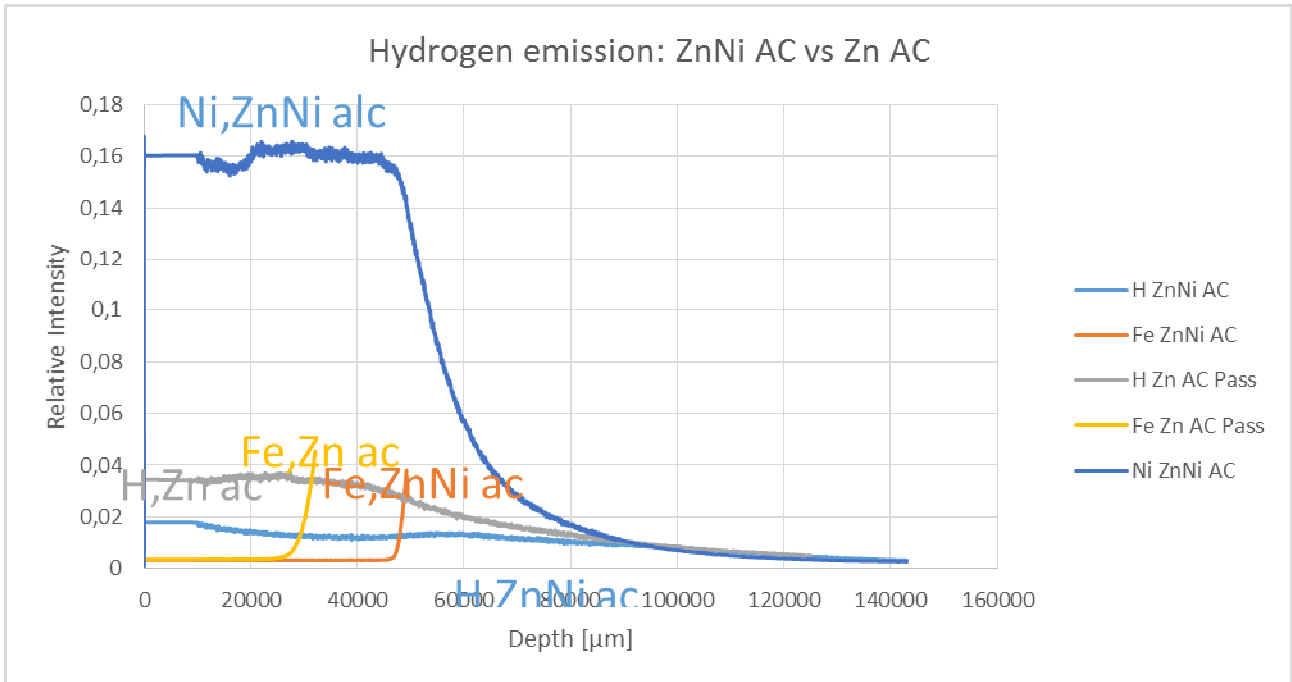
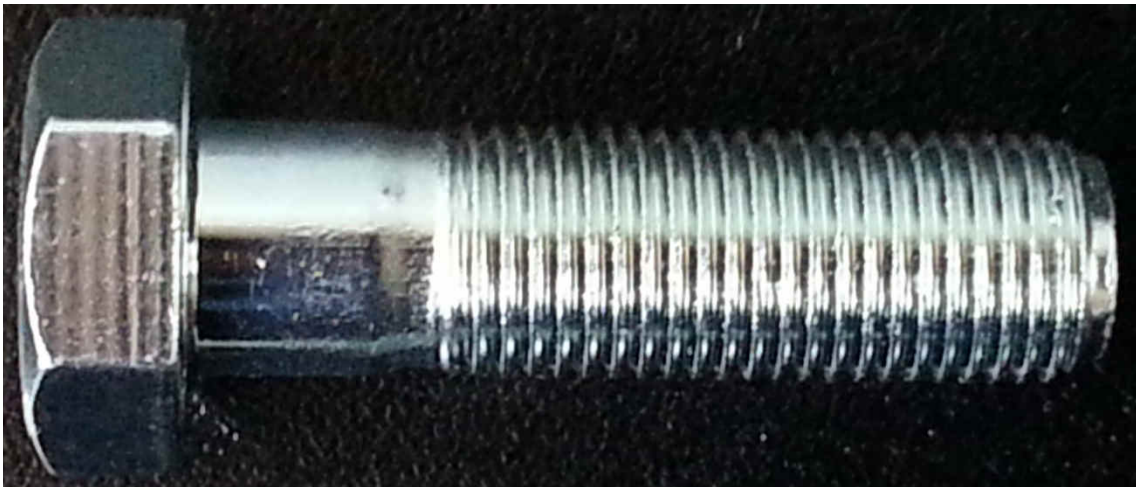
Ad oggi il processo più utilizzato è proprio lo Zinco Nichel Alcalino proprio a causa di processi e test industriali dello Zinco Nichel Acido che in passato non hanno dato performance accettabili o comunque risultati paragonabili. Processi difficili da gestire o processi non industrializzabili hanno creato un'immagine errata del processo di Zn/Ni Acido tanto da portare le case automobilistiche a richiedere solamente il processo da elettrolita alcalino. Negli ultimi due anni però la deposizione della lega di zinco-nichel da elettrolita acido ha subito un sviluppo positivo: depositi aderenti, gestione semplice con pochi additivi e aspetto eccellente. Nello studio condotto con il Politecnico di Milano, in collaborazione con un noto produttore di bulloni, abbiamo voluto caratterizzare i due processi per capire le differenze e le qualità di ognuno. **Tra le caratteristiche sopra elencate dei due processi ne spicca una in particolare: l'infragilimento da idrogeno pressoché nullo.**

L'infragilimento da idrogeno è un problema molto sentito nell'ambiente meccanico, nel caso del settore automotive in particolare si è cercato di sostituire la deposizione elettrolitica con altri trattamenti superficiali che evitino soluzioni acide contenenti alti tenori di ioni H^+ . I processi elettrolitici però non possono sempre essere sostituiti proprio per le loro caratteristiche intrinseche: durezza, livellamento e deposito.

I risultati della ricerca sono stati raccolti confrontando vari rivestimenti partendo dal materiale grezzo utilizzando come strumentazione il GDEOS. I particolari, bulloni M14x50 con 35 mm di filetto durezza 10.9, sono stati pre-trattati con il classico procedimento per materiale ferroso: sgrassatura chimica, decapaggio e sgrassatura elettrolitica. In questa fase il passaggio più critico è senza dubbio il decapaggio. L'elettrodeposizione della lega Zn/Ni è stata effettuata per avere uno spessore tra 8 e 12 micron con il bagno GLOVEL 800 (Glomax s.r.l.) di Zn/Ni Alcalino e con ECOLUX STEEL (Glomax s.r.l.) di Zn/Ni Acido, con queste condizioni operative:

Zinco/Nichel Acido – ECOLUX STEEL		Zinco/Nichel Alcalino – GLOVEL 800	
Vtaggio	2,5 V	Vtaggio	7 V
Corrente	21-23 A	Corrente	21-23 A
Temperatura	32°C	Temperatura	24°C (t.a)
Tempo	40 min	Tempo	70 min

Tutte le analisi, quali spessore e lega, sezione del rivestimento, morfologia superficiale, resistenza alla corrosione, presenza idrogeno, sono state effettuate su particolari prodotti su impianti industriali. Solamente le funzioni di ogni additivo, per ovvie ragioni, sono state svolte in laboratorio su impianto pilota.



Come si può dedurre dai grafici la presenza di idrogeno all'interno del particolare è maggiore nei processi di sola zincatura rispetto ai processi di lega Zn/Ni sia per quanto riguarda i processi acidi o alcalini.

Gli additivi, in generale, svolgono ognuno una sua funzione ben precisa; basato sul ruolo di ognuno o sul tipo di lavoro che effettuano all'interno del bagno: brillantante, complessante, livellante, rifinitore di grana. L'utilizzo degli additivi nei bagni elettrolitici è estremamente importante dovuto alla loro influenza sulla crescita del rivestimento e la sua struttura. La presenza degli additivi ha dimostrato la loro effettiva influenza sulle proprietà fisiche e meccaniche del deposito quali le dimensioni del grano, brillantezza, stress interni, pitting e anche composizione. Perciò la morfologia è indotta dagli additivi, essi portano ad un deposito più liscio e compatto. Una struttura a grano fine e una bassa porosità nel deposito di Zn/Ni possono migliorare la resistenza alla corrosione. Gli additivi influenzano anche la dimensione e la forma del grano, inibendo così la corrosione inter-granulare.

Al momento possiamo paragonare i processi GLOMAX solo a deposizione di lega Zn/Ni da elettrolita alcalino ma in generale si è notata una differenza sostanziale per quanto riguarda la struttura cristallina del deposito rispetto ai processi della concorrenza. Test effettuati con e senza additivi hanno evidenziato proprio la capacità di ogni additivo, che sia per la distribuzione del deposito o per la lega o per la brillantezza, di svolgere la sua funzione ma la caratteristica più importante del sistema Zn/Ni è proprio la capacità di formare la struttura cristallina e microcristallina che dà poi al rivestimento le note funzioni anti-corrosive, ovvero la formazione della fase gamma di cui si è parlato in precedenza. La fase gamma è una fase ben identificata da picchi tramite analisi con XRD e il processi GLOMAX sia alcalino che acido sono caratterizzati da una ben specifica e inusuale fase gamma simile ad una struttura amorfa che consente di ottenere le migliori capacità anti-corrosive rispetto ad altri processi industriali della concorrenza. La spiegazione è data dal fatto che la composizione degli additivi è diversa per ogni produttore di formulati chimici per cui le caratteristiche del deposito hanno peculiarità migliori o peggiori.

CONCLUSIONE

Zn/Ni Acido e Zn/Ni Alcalino sono comparabili per quanto riguarda la struttura, la resistenza alla corrosione e rivestimento. Dagli esiti delle analisi di caratterizzazione effettuate presso il Politecnico di Milano e dai risultati di resistenza alla corrosione e presenza di idrogeno realizzati in collaborazione con un'azienda di stampaggio bulloni si evince proprio che le caratteristiche di base del deposito soddisfano completamente le richieste del mercato. La differenza sostanziale, da non sottovalutare ma da esaltare, è la capacità del processo di deposizione da elettrolita acido su materiali quali ghisa, AVP e acciai alto legato con tenori di carbonio elevati. In questi casi infatti il processo di Zn/Ni Alcalino ha delle difficoltà per la presenza di carbonio e la sua scarsa efficienza. Infine, l'ultima caratteristica ma non meno importante è l'estetica, il deposito di Zn/Ni Acido grazie alla sua morfologia si presenta di gran lunga più lucido e brillante rispetto al processo da elettrolita alcalino.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI

- Prof. Luca Magagnin, Ing. Simona Ieffa, Luigi Sironi. Plating of Zn-Ni alloy from acidic electrolytes for corrosion protection
- Galleani, S., & Spina, U. (2013). ECOLUX STEEL Scheda tecnica. (Mi), 1–6.
- "A Comparative Study of Gamma-Phase Zinc-Nickel Deposits Electroplated from Various Alkaline and Acid Systems", Products Finishing
- Abou-Krishna, M. M., Assaf, F. H., & Toghan, A. A. (2007). Electrodeposition of Zn-Ni alloys from sulfate bath. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2), 244–252.
- Arsenault, B., Champagne, B., Lambert, P., & Dallaire, S. (1989). Zinc-nickel coatings for improved adherence and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 37 (4), 369–378.
- Byk, T. V., Gaevskaya, T. V., & Tsybul'skaya, L. S. (2008). Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202 (24), 5817–5823.
- Gavrilu, M., Millet, J. P., Mazille, H., Marchandise, D., & Cuntz, J. M. (2000). Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and Coatings Technology*, 123 (2-3), 164–172.
- Fratesi, R., & Roventi, G. (1996). Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surface and Coatings Technology*, 82 (1-2), 158–164.
- Higashi, K., Hayashi, Y., Fukushima, H., Akiyama, T., & Hagi, H. (2009). A fundamental study of corrosion-resistant zinc-nickel electroplating. (pp. 1–30).
- Kwon, M., hwan Jo, D., Cho, S. H., Kim, H. T., Park, J. T., & Park, J. M. (2016). Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 288, 163–170.
- Hosseini, M. G., Ashassi-Sorkhabi, H., & Ghiasvand, H. A. Y. (2008). Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent. *Surface and Coatings Technology*, 202 (13), 2897–2904.
- Feng, Z., Li, Q., Zhang, J., Yang, P., Song, H., & An, M. (2015). Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology*.
- Winand, R. (2011). Cap 10, Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys. *Modern Electroplating: Fifth Edition*, (pp. 285–307).
- Rizwan, R., Mehmood, M., Imran, M., Ahmad, J., Aslam, M., & Akhter, J. I. (2007). Deposition of Nanocrystalline Zinc-Nickel Alloys by D.C. Plating in Additive Free Chloride Bath. *Materials Transactions*, 48 (6), 1558–1565.
- Wu, Z., Fedrizzi, L., & Bonora, P. L. (1996). Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths. *Surface and Coatings Technology*, 85, 170–174.
- Pedroza, G. A. G., de Souza, C. A. C., de Jesus, M. D., de Andrade Lima, L. R. P., & Ribeiro, D. V. (2014). Influence of formic acid on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 258, 232–239.
- Hosseini, M. G., Ashassi-Sorkhabi, H., & Ghiasvand, H. A. Y. (2008). Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent. *Surface and Coatings Technology*, 202 (13), 2897–2904.
- Conrad, H. A., Corbett, J. R., & Golden, T. D. (2011). Electrochemical Deposition of gamma-Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution.
- Rodriguez-Torres, I., Valentin, G., & Lapique, F. (1999). Electrodeposition of zinc nickel alloys from ammonia-containing baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (9), 1035–1044.