



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA
“I. SORGATO”

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**STUDIO DI OTTIMIZZAZIONE DI UN PROCESSO DI
NICHELATURA CHIMICA**

Relatore: Ing. Fabrizio Bezzo

Correlatore: Dott. Roberto Martucci

Laureanda: FABIANA ZANIER

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

Riassunto

Questa tesi costituisce un resoconto dell'attività di tirocinio svolta presso l'azienda Molex-Zetronic di Padova, durante la quale è stato studiato un processo industriale di nichelatura chimica.

Il fine ultimo dell'indagine consiste nel tentativo di razionalizzare il funzionamento dell'impianto, presente in azienda, adibito alla deposizione di una lega nichel-fosforo su un dato numero di dissipatori di calore (denominati *heatsink*) destinati all'elettronica di potenza degli alternatori. Si tratta di un'ottimizzazione sia da un punto di vista strettamente quantitativo, cioè rivolta al numero di pezzi nichelati per ogni ciclo produttivo, sia in termini di bagno esausto e di minimizzazione degli sprechi di soluzioni reagenti non consumate.

La ricerca, effettuata mediante test in laboratorio, ha delineato l'impatto che la variazione di temperatura, pH, numerosità dei pezzi e concentrazioni iniziali dei reagenti nel bagno causano sui risultati di processo. Le prove sperimentali condotte hanno inquadrato le condizioni di lavoro ottimali riscontrando la possibilità di un vantaggioso incremento del volume produttivo in impianto del 20%, con conseguente riduzione del costo di fabbricazione per singolo dissipatore. Al contrario non è emerso un approccio valido per rendere minimi gli scarti di nichel e fosforo nel bagno destinato allo scarico ma sicuramente è migliorata, per gli addetti aziendali, la conoscenza dei meccanismi di reazione, essenziale per una più corretta gestione del processo.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 Processo di produzione e obiettivi del lavoro di Tesi	3
1.1 L'AZIENDA	3
1.2 OGGETTO DELL'ANALISI	4
1.3 LA NICHELATURA	5
1.3.1 La nichelatura chimica	6
1.3.1.1 Meccanismo di reazione	6
1.3.1.2 Struttura e caratteristiche del nichel chimico	8
1.3.1.3 Temperatura e pH nella nichelatura chimica.....	9
1.4 L'IMPIANTO DELL'AZIENDA	10
1.5 IL CONTROLLO DI QUALITÀ DEL PRODOTTO	14
1.6 OBIETTIVO E PIANO DI LAVORO	15
CAPITOLO 2 Definizione del piano sperimentale	17
2.2 LO <i>SCALE-DOWN</i> DEL PROCESSO	17
2.2.1 Il reattore e la strumentazione	17
2.2.2 L'agitazione.....	19
2.2.3 La scelta dei pezzi e la disposizione.....	20
2.2.4 La sgrassatura e l'attivazione	21
2.2.5 Il bagno.....	21
2.3 L'AUTOCATALISI.....	22
2.4 MISURA DEI PARAMETRI DI VALUTAZIONE	23
2.4.1 Analisi dello spessore di nichel	24
2.4.2 Analisi della percentuale di fosforo.....	24
2.4.3 Analisi di rugosità	25
2.4.3.1 Rugosimento	26
2.4.3.2 Procedura di bonding	27
2.4.4 Analisi del bagno (titolazione)	27
2.4.4.1 Titolazione di fosforo	27

2.4.4.2 Titolazione di nichel.....	28
2.4.5 Valutazione dell'aspetto visivo	28
2.5 PROCEDIMENTO IN LABORATORIO	30
CAPITOLO 3 Risultati e discussione	31
3.1 PROVE A VARIAZIONE SINGOLA	31
3.1.1 Modifica di temperatura	32
3.1.2 Modifica di pH	36
3.1.3 Modifica del numero di pezzi.....	40
3.1.4 Modifica delle concentrazioni iniziali nel bagno	43
3.2 PROVE A VARIAZIONE INCROCIATA.....	46
3.3 COMMENTO DEI RISULTATI	49
CONCLUSIONI	51
APPENDICE	53
BIBLIOGRAFIA	61
RINGRAZIAMENTI	63

Introduzione

A livello industriale una pratica diffusa è il rivestimento di superfici metalliche mediante un diverso materiale, che va così a migliorare le proprietà della base. Il procedimento che vede la deposizione di una copertura di nichel è detto nichelatura e può essere effettuato con diverse tecniche: deposizione chimica, deposizione elettrochimica, placcatura, metodo per diffusione, ecc.. La prima soluzione operativa citata è quella adottata dall'azienda Molex-Zetronic per la deposizione di una lega nichel-fosforo sulla superficie di alcuni dissipatori di calore (denominati *heatsink*) destinati all'elettronica di potenza degli alternatori.

L'obiettivo della Tesi, che costituisce un resoconto dell'attività di tirocinio svolta presso Molex-Zetronic, è lo studio dell'impianto aziendale di nichelatura chimica e la ricerca delle condizioni operative che ne ottimizzano il funzionamento. La richiesta di razionalizzazione coinvolge due aspetti del processo: il volume produttivo, di cui se ne cerca una massimizzazione, e la composizione del bagno residuo a fine nichelatura, che deve prevedere una minimizzazione del quantitativo di nichel e fosforo.

Il raggiungimento di questo doppio fine ha reso necessaria l'indagine dell'impatto che le variabili principalmente coinvolte, temperatura, pH, numerosità dei pezzi e concentrazioni iniziali nel bagno di nichelatura, e le rispettive modifiche di queste hanno sugli *heatsink* nichelati e sulle loro caratteristiche.

La tesi è strutturata in tre Capitoli. Il Capitolo 1 contiene una preliminare presentazione dell'azienda a cui segue la descrizione degli oggetti del processo di nichelatura chimica (gli *heatsink*) e delle caratteristiche richieste, la spiegazione del processo chimico che sta alla base della reazione e infine l'illustrazione dell'impianto presente in azienda. I Capitoli 2 e 3 introducono la fase sperimentale del lavoro. Il Capitolo 2 illustra l'allestimento dello *scale-down* in laboratorio del processo industriale, riporta lo schema operativo usato, gli strumenti e i metodi con i quali, a fine nichelatura, avviene la valutazione dei parametri degli *heatsink* ottenuti. Il capitolo 3 invece è dedicato alle prove sperimentali condotte in laboratorio variando temperatura, pH, numero di pezzi e concentrazioni dei reagenti, alla tabulazione (in esteso in Appendice) e alla discussione dei relativi risultati.

Infine, nelle Conclusioni, si rinnovano e commentano gli esiti ottenuti proponendo la configurazione ottimale delle variabili emersa dallo studio condotto.

Capitolo 1

Processo di produzione e obiettivi del lavoro di Tesi

In questo capitolo viene innanzitutto presentata l'azienda e gli ambiti produttivi verso i quali è orientata. Segue una descrizione del prodotto, oggetto dell'analisi, e del processo di trattamento chimico che subisce, con relativo sguardo all'impianto presente in azienda.

Infine, vengono illustrate le caratteristiche del prodotto e dell'impianto che devono essere garantite al termine dello studio e il piano di lavoro scelto.

1.1 L'azienda

Molex Incorporated è una multinazionale con 39 aziende produttrici situate in 16 paesi diversi che opera nel campo dell'elettronica, offrendo un catalogo produttivo di oltre 100000 prodotti. In particolare la Molex Zetronic S.r.l., situata in zona Padova Est opera nel campo delle connessioni elettroniche.



ZetronicRevised.

Figura 1.1 Foto dell'azienda ospitante ("Molex Zetronic S.r.l.")

L'attività dell'azienda è completamente integrata e si basa sulla progettazione (CAD), meccanizzazione (CAM) e ingegnerizzazione (CAE): opera sulla progettazione e lavorazione del prodotto, sulla creazione di prototipi, sulla produzione industriale ed, in particolare, sullo

stampaggio metallo, stampaggio plastica, finiture galvaniche, assemblaggio e confezionamento. Tutto questo avviene in un unico sito.

Le tecnologie dell'azienda si basano sullo stampaggio dei metalli con presse ad alta velocità, sullo stampaggio a iniezione di materiali termoplastici, co-stampaggio di metalli e materiali termoplastici, trattamenti galvanici in continuo, trattamenti galvanici discontinui, deposizioni chimiche selettive, assemblaggi automatici, confezionamento in nastri plastici preformati, totale controllo automatico nel processo e successivo imballaggio.

I prodotti Molex sono destinati a quattro settori del mercato:

- Automobilistico con principali clienti Visteon (OEM: Ford, RSA, VW, Jaguar, Hyundai), Magneti Marelli (OEM: Fiat, Alfa, PSA, Mistubishi), Bitron (OEM: Fiat), Valeo (OEM: RSA, VW, Fiat, PSA, Mercedes, Ford), Delphi (OEM: Fiat, Opel, Ford, Volvo, VW), Yazaki (OEM: Fiat), Leoni (OEM: Opel), Borg Warner (OEM: Ford, GM), Continental (OEM: Ford, RSA), Autoliv (OEM: Ford, Jaguar, Daimler), Bosch (OEM: VW), Behr Hella (OEM: PSA), PSA.
- Delle telecomunicazioni.
- Del consumo industriale.
- Delle applicazioni domestiche.

1.2 Oggetto dell'analisi

Il periodo di tirocinio in azienda ha visto come oggetto dello studio un prodotto denominato *heatsink (H/S)*. Come il nome lascia trasparire, si tratta di un componente avente la funzione di dissipatore di calore che trova la sua applicazione nell'automobile, in particolare nell'elettronica di potenza degli alternatori.

Le tipologie in produzione sono due, come illustra la Figura 1.2a, identificate con i codici *m111* e *m112*; entrambe sono costituite prevalentemente in acciaio, presentano un formato simile, quadrato con due alette laterali, ma estensione superficiale differente a seconda del pezzo finale di destinazione. In Figura 1.2b sono riportati due differenti “*brush holder*” (porta spazzole per alternatore di auto, dotati di condensatori e dissipatore di calore) che rispettivamente includono un *heatsink* ad aletta corta ed uno ad aletta lunga.



(a)



(b)

Figura 1.2 (a) Esempi di *heatsink m111* e *m112*. (b) Esempi di “*brush holder*” con *heatsink m111* e *m112*.

La superficie dell'*heatsink*, per adempiere alla sua funzionalità, deve essere rivestita da uno strato di nichel (nichel – fosforo per la precisione).

Inizialmente, l'azienda usava, a tal fine, il metodo di deposizione elettrolitico. Tuttavia i dissipatori erano soggetti a numerose manipolazioni durante il processo che potevano essere causa di danneggiamenti superficiali. Inoltre, la movimentazione dei pezzi avveniva in *rotabarili* al cui interno erano presenti gli elettrodi per l'elettrodeposizione; il contatto necessario tra questi ultimi e gli oggetti in produzione era una fra le cause più frequenti di difettosità superficiali, come graffi, strisciature ed ammaccature, inaccettabili per l'uso nelle tecniche di "*bonding*" utilizzate dal cliente. Risultava essenziale quindi, a ciclo terminato, una selezione dei singoli pezzi per ottemperare alle richieste di qualità del cliente (zero difetti) con i conseguenti, significativi aggravii di costo.

Per ovviare a ciò l'azienda ha concordato con il cliente un cambio di processo passando da una deposizione elettrolitica a una deposizione del nichel – fosforo per via chimica, tecnica che si basa su meccanismi di reazione chimica, senza l'apporto di corrente elettrica, sfruttando l'azione di sostanze riducenti sugli ioni *Ni* da depositare e che *Molex* già adoperava nel ramo della componentistica elettronica (ad esempio per contenitori di quarzi, diodi e transistor di potenza destinati a prodotti per i settori automobilistico, delle telecomunicazioni, del consumo industriale e delle applicazioni domestiche).

1.3 La nichelatura

Pratica diffusa a livello industriale è il rivestimento di superfici metalliche mediante un diverso materiale, le caratteristiche del quale sono funzionali all'uso del prodotto. In tal modo il prodotto ottenuto conserva le proprietà meccaniche della base, ma acquista proprietà quali resistenza alla corrosione, all'usura, saldabilità, conducibilità ecc, proprie della copertura.

Se poi si considera che i materiali più ricercati per le loro prestazioni chimiche sono tra i metalli più cari, la strategia di creare un film superficiale di questi, senza costituirne l'intero oggetto, è apprezzabile in termini di consumo e risparmio economico.

A tale fine, per gran parte dei materiali di rivestimento, possono essere distinte diverse tecniche con cui procedere:

- la nebulizzazione (o metallizzazione) consiste nello spruzzare il componente di rivestimento, previamente fuso e vaporizzato; è un metodo valutato positivamente per la velocità di deposizione, ma non troppo efficiente in termini di compattezza e aderenza.
- La placcatura avviene mediante la sovrapposizione a caldo di fogli metallici.

- La diffusione prevede l'esposizione del supporto a un'atmosfera creata dalle polveri del metallo protettivo o dai suoi vapori.
- La deposizione elettrolitica si effettua in una cella di elettrolisi, nella quale il materiale da rivestire è il catodo mentre il composto di copertura è l'anodo.
- La deposizione chimica avviene per immersione del materiale da rivestire in un bagno, senza corrente, ove la deposizione si attua per affinità chimica fra il materiale e l'elemento di rivestimento disciolto nel bagno sotto forma di sale.

In questa sede è di interesse il processo di nichelatura come semplice e sintetica risposta all'esigenza di "nobilitare" il prodotto, sia da un punto di vista estetico sia sotto l'aspetto tecnico-funzionale.

La nichelatura rende il composto più lucido e splendente, esercitando, soprattutto nell'ambito commerciale, maggiore attrazione sugli acquirenti.

Contemporaneamente tale copertura svolge un'azione protettiva del manufatto: lo difende da corrosione e ossidazione, ne rallenta l'invecchiamento opponendosi al progressivo degrado.

1.3.1 La nichelatura chimica

Come esprime il nome stesso, questo rivestimento è governato da un processo di natura chimica, specificatamente ossidoriduttiva, e risulta molto vantaggiosa per il pezzo finale il quale guadagna maggiori benefici, in termini di proprietà chimico-fisiche, rispetto alla tradizionale tecnica elettrochimica.

In aggiunta il processo risulta sostanzialmente più affidabile ed economico per effetto di una maggior rapidità di esecuzione, minor complessità delle apparecchiature, minor pericolo di danneggiamento dei pezzi per difetti vari (urti, graffi accidentali, schermature, scariche di corrente, ecc..) riscontrabili nel metodo galvanico.

1.3.1.1 Meccanismo di reazione

Il nichel che va a costituire il deposito viene introdotto in soluzione sotto forma di suoi sali (cloruro di nichel, NiCl_2) per poi precipitare, in un secondo momento, grazie ad una riduzione chimica autocatalitica.

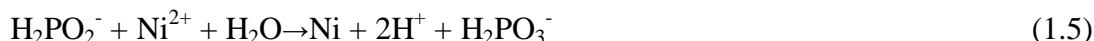
L'agente riducente è identificabile nello ione ipofosfito (H_2PO_2^-), presente nel bagno come ipofosfito di sodio (NaH_2PO_2).

Non è possibile spiegare con una singola scrittura e quindi un'unica cinetica il meccanismo in gioco, bensì è identificabile una serie di reazioni che concorrono al risultato finale:





Il meccanismo evidenziato dalle reazioni precedenti si può riassumere nella seguente reazione complessiva (1.5):



Nelle trasformazioni (1.1), (1.2), essenzialmente in parallelo, gli ioni ipofosfito vengono cataliticamente ossidati a ioni fosfito, generando idrogeno gassoso, e provocando la simultanea riduzione a nichel metallico dei cationi nichel.

La (1.3) e la (1.4) descrivono due fenomeni che possono essere considerati secondari: rispettivamente la riduzione e precipitazione del fosforo in ambiente acquoso e la formazione di bolle d'idrogeno.

La stechiometria indica che ogni n moli di nichel si liberano $2n$ moli di idrogeno, tale proporzionalità però non viene mai pienamente raggiunta a livello sperimentale dove il rapporto $\text{H}_2/\text{Ni}^{2+}$ cade tra 1.76 e 1.93.

Si è menzionato il concetto di reazione autocatalizzata in riferimento al fatto che, nella letteratura tecnica, i metalli dell'ottavo gruppo (VIII) del sistema periodico sono considerati agenti catalizzatori di deidrogenazione. Tale appellativo è giustificato nel caso di elementi più elettropositivi del nichel (ad esempio ferro e alluminio), i quali, a reazione avviata, si ricoprono di un sottile film attivo come risultato dello spostamento di cariche, espresso nella (1.6) :



Ingrediente che riveste un ruolo fondamentale è lo ione ipofosfito che esercita la sua azione trasformandosi a sua volta in ione fosfito mediante i due stadi:



dove, due atomi di idrogeno vengono sottratti all'ipofosfito e il metafosfito, così generato, con acqua produce il fosfito.

Queste ultime reazioni sono state trascritte in forma ionica, per evidenziare i cationi e gli anioni coinvolti, ma, come citato, il fosforo è caricato in vasca come ipofosfito, generalmente alcalino, e le (1.7), (1.8) sono più correttamente espresse dalle relazioni (1.9) e (1.10):





La presenza essenziale del fosforo, nelle forme sopra indicate, si riflette inevitabilmente nella composizione del deposito che non è semplicemente costituito da nichel ma, appunto, da una lega nichel-fosforo. La velocità con cui si distribuisce l'amalgama e il tenore di fosforo sono funzione diretta dell'abbondanza di fosfito e ipofosfito nel bagno.

L'ipofosfito è quasi completamente ossidato a fosfito (il rapporto è generalmente inferiore a 1:1) e, nei confronti dell'azione riduttiva che esercita sul nichel, ha un rendimento di circa il 33%: per rilasciare una mole di metallo ne sono quindi necessarie ben tre di ipofosfito.

La nichelatura chimica è un processo molto sensibile alla presenza di ioni e agenti estranei. Tale caratteristica può incidere negativamente, se ci si riferisce a veleni e inibitori, ma diversi studi hanno dimostrato la possibilità di sfruttare favorevolmente questa sensibilità.

Sempre più in uso è l'adozione di additivi, in soluzione, che agiscono da stabilizzatori (arsenico, antimonio e bismuto da 0 a 100 mg/l), riducendo il pericolo di decomposizione del bagno, da splendogeni (sali di ammonio, elio, metano,..) per alleviare l'opacità dei depositi, o da acceleranti (acido acetico CH_3COOH , e succinico $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) per stimolare la cinetica.

1.3.1.2 Struttura e caratteristiche del nichel chimico

La procedura di deposito per via chimica ha come principale conseguenza la generazione di una copertura costituita da una lega nichel-fosforo e non dal singolo metallo.

Inizialmente si pensava che il fosforo fosse distribuito senza regolarità, come un solido amorfo, nel nichel, ma il metodo di diffrazione elettronica ha poi dimostrato il contrario: la struttura è cristallina, costituita da α -nichel, che corrisponde alla conformazione esagonale compatta, con il fosforo in posizione interstiziale.

In letteratura si trova che, all'aumentare della temperatura e del tempo di riscaldamento, si può avere una cristallizzazione nel composto intermetallico Ni_3P , e quindi una situazione di equilibrio metastabile tra la soluzione solida granulare e tale forma molecolare.

In termini quantitativi un deposito che possiede circa il 7% di fosforo evolverà in circa il 42% di Ni_3P in una matrice di nichel, ma questo solo a seguito di un trattamento termico specifico di incrudimento (l'*H/S* non subisce tale processo).

Ipotizzando di sezionare trasversalmente gli *H/S* nichelati il rivestimento appare lamellare, organizzato in strisce che differiscono per il contenuto di fosforo, anche se non c'è ancora una spiegazione unanime all'oscillazione periodica della presenza di tale elemento.

Proprio in questa particolare organizzazione interna risiede la causa delle differenti proprietà chimiche e fisiche del manufatto finale.

Un deposito di nichel chimico possiede una *durezza* pari a quella dei migliori acciai induriti. Questa dipende soprattutto dal contenuto di fosforo, dall'età media del deposito e dalla storia del trattamento termico.

È possibile infatti aumentare la durezza effettuando una ricottura del pezzo rivestito, fino a valori termici molto elevati, funzioni del tempo di manipolazione. In letteratura viene riportato 400°C come valore di temperatura corrispondente alla massima durezza, oltre questo punto si ha un calo progressivo, che porta a definire la *durezza a caldo* del nichel chimico inferiore a quella nel nichel elettrolitico. La spiegazione fisica sta ancora una volta nella presenza di fosforo il quale abbassa il punto di fusione della lega, che viene raggiunto, durante la lavorazione termica, prima di quello del nichel puro.

La percentuale di P è di fondamentale importanza anche nella possibilità di rendere il prodotto resistente all'*attacco corrosivo*: il rivestimento nichel-fosforo ha una bassissima porosità, forte aderenza superficiale e riesce a sigillare completamente il materiale preservandolo dalla corrosione.

L'azione difensiva del nichel chimico è superiore a quella fornita dal nichel elettrolitico, ma sperimentazioni dimostrano che questa proprietà può subire considerevoli cambiamenti in funzione della composizione del bagno: il nichel chimico ottenuto da soluzioni ammoniacali è infatti inferiore come valore protettivo a quello ottenuto in ambiente acido, probabilmente per l'insorgere accidentale di piccoli pori.

1.3.1.3 Temperatura e pH nella nichelatura chimica

Come accade nella quasi totalità dei processi chimici, temperatura e pH acquistano un peso non indifferente nel meccanismo che conduce la reazione.

Ogni incremento termico provoca un'accelerazione e un progressivo aumento della velocità, che spesso rischia di sfociare nella decomposizione del bagno stesso. Lavorare a temperature elevate è quindi preferibile, per incentivare la cinetica, ma tenendo presente i vincoli dell'ebollizione della soluzione e della resistenza dei materiali d'impianto.

Riprendendo in considerazione i passaggi elementari, citati nel meccanismo di reazione, ed in particolare le (1.1) e (1.2), è possibile notare come la soluzione avanzando diviene man mano sempre più acida per produzione di ioni H⁺. Questi ultimi agiscono da agenti ossidanti nei confronti del nichel, secondo la seguente scrittura,



e nel momento in cui la (1.11) raggiunge la stessa velocità della (1.2) la deposizione di nichel si arresta. Per permettere che il processo proceda continuamente si effettuano aggiunte di agenti neutralizzanti che aiutano a mantenere valori pressoché stabili di pH.

In letteratura è tabulato come intervallo ottimo, per la riduzione di nichel in soluzione acida, un pH tra 4.5 e 5.5, scelto considerando la parziale insolubilità del nichel fosfito, funzione inversa sia della temperatura che del pH del bagno. Il fosfito, generato dall'ossidazione dell'ipofosfito, sta in soluzione finché viene raggiunto il suo limite di solubilità (approssimativamente 0.007 mol/l), precipitando poi in forma semicollodale; anche in questo caso l'introduzione di specifici agenti complessanti può essere efficace per innalzare la solubilità minima ed evitare il precipitato.

1.4 L'impianto dell'azienda

La linea adibita al processo di nichelatura chimica, visibile in Figura 1.3, è costituita da quindici vasche specifiche ognuna con un'assegnata funzione che concorre al risultato finale. Gli *heatsink* da nichelare (3250 pezzi *m111*) attraversano l'impianto all'interno di un *rotabarile*, che come il nome stesso suggerisce non è altro che un contenitore cilindrico orizzontale in grado di ruotare su se stesso, sostenuto da un paranco. Lo spostamento del paranco e quindi del *rotabarile* tra una vasca ed un'altra e l'ordine di queste da seguire è regolato da un software di controllo elettronico (PLC).



Figura 1.3. Linea adibita al processo di nichelatura chimica, nella quale sono visibili le vasche e il paranco giallo per il trasporto dei rotabarili.

Le prime vasche che gli H/S incontrano nel percorso, entrambe con volume di 950 litri, contengono due soluzioni sgrassanti di soda caustica, la prima mantenuta ad una temperatura compresa tra 40 e 60 °C, la seconda tra 50 e 70 °C. Come è possibile vedere nello schema di

processo, in Figura 1.4, queste due postazioni si trovano una all'inizio e una al termine della linea di impianto. Pertanto, il paranco dopo aver lasciato sostare il *rotabarile* per 20 minuti nella prima sgrassatura, ed averlo spostato qualche istante in acqua di rete per un risciacquo, lo riaggancia e lo solleva, scorrendo sulle guide laterali fino all'estremità opposta. Dopo essere stato immerso, per altri 20 minuti, nella seconda sgrassatura, il *rotabarile* è calato prima in un'altra vasca di lavaggio con acqua di rete, per effettuarne una prima pulizia, e poi in una di acqua demineralizzata, per detergere in misura maggiore gli *heatsink* ed impedire accidentali salificazioni. Il passaggio in acqua risulta essenziale al fine di eliminare i residui di sgrassatura che, per "trascinamento", andrebbero ad inquinare i bagni successivi.

Un'altra fase, preliminare alla nichelatura chimica, è l'attivazione acida in un bagno di 550 litri di acido cloridrico (HCl al 10%), mantenuto a temperatura ambiente e a pH minore di 3. Qui i pezzi vengono privati degli ossidi superficiali e di eventuali inizi di ruggine, stazionando per 18 minuti. Successivamente attraversano delle nuove vasche di lavaggio, rispettivamente con acqua di rete e demineralizzata.

A questo punto i dissipatori di calore sono pronti per la deposizione chimica di nichel superficiale e quindi il paranco trasporta il *rotabarile* alla prima vasca di nichelatura lasciandolo in tale postazione per 50 minuti (pari al tempo di reazione).

All'interno di tale vasca, del volume di 180 litri, a temperatura mantenuta tra i 75 e gli 80 °C, è presente il cloruro di nichel (2.2 litri a 405 g/l), l'ipofosfito di sodio (2.2 litri a 500 g/l) e l'agente tampone costituito di soda caustica e acido succinico. Queste soluzioni vengono preparate e tenute in fusti di 300 litri, dopodiché da ogni fusto la soluzione, tramite pompe dosatrici, è aspirata e riversata nelle dosi volute nella vasca di reazione.

Da sottolineare è che l'impianto usato in *Molex* non prevede la partenza e il circolo di un unico *rotabarile* per volta; ogni ciclo produttivo vede partire in sequenza quattro *rotabarili* di H/S (ricordando che ogni sgrassatura dura 20 minuti, un nuovo *rotabarile* inizierà il percorso ogni 30 minuti circa). Dopo che tutti e quattro i *rotabarili* hanno terminato il percorso, l'impianto si ferma e la soluzione esausta viene mandata allo scarico.

Terminato il tempo della reazione di deposizione il paranco recupera il *rotabarile*, lo sciacqua nella sequenza di acqua di rete e demineralizzata, e si sposta tornando all'estremità iniziale della linea di processo. Qui è necessario l'intervento di un operatore che sganci il *rotabarile* dal paranco e lo fissi ad una struttura mobile, per dirigerlo ad un'ultima vasca, esterna alla linea, visibile in Figura 1.5, dove avviene lo scarico degli *heatsink* nichelati in acqua a 5 µS.

I pezzi trascorrono, in tale luogo, un tempo massimo di 5 minuti; segue una sgocciolatura ed una successiva asciugatura in rototurbina, con segature di mais, per evitare la presenza di aloni dovuti alla rimanenza di gocce: la durata di tale fase è di 20 minuti, 10 minuti senza l'apporto di aria calda, ed altri 10 minuti in atmosfera riscaldata.

Figura 1.4 Schema a blocchi dell'impianto di nichelatura chimica. I rotabariili percorrono le vasche nell'ordine illustrato partendo dall'estremità destra (1° sgrassatura), raggiungendo l'ultima vasca a sinistra (3° sgrassatura) e tornando poi verso il punto iniziale (Lavaggio finale in acqua demineralizzata).

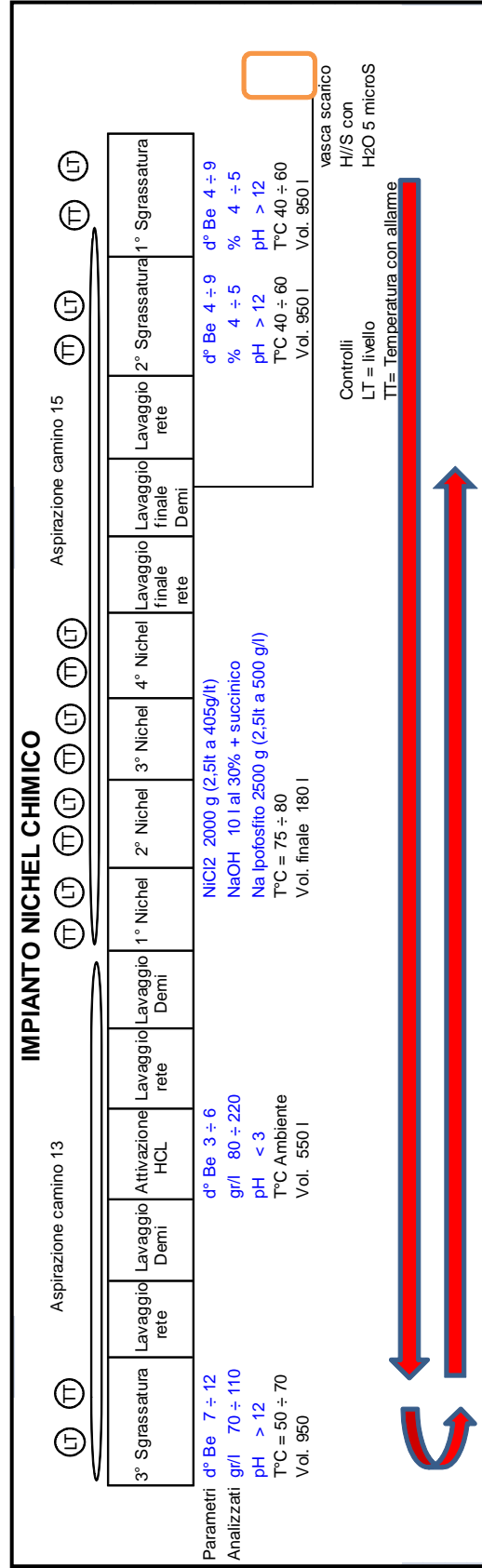




Figura 1.5 Vasca finale per lo scarico degli heatsink dai rotabarili. In secondo piano si nota il display del PLC di controllo.

Ogni vasca presente in linea è munita di un sensore di livello (TL, in Figura 1.4) e di un sistema di sensori di temperatura (TT, in Figura 1.4) direttamente collegati al software, in modo tale che al paranco non viene dato il comando di inserimento del *rotabarile* in vasca fino a quando l'altezza della soluzione non è appropriata e la temperatura nei "range" stabiliti.

Generalmente nell'industria è diffusa la tecnica a ripristino del bagno che, non elimina la soluzione a fine nichelatura ma, mediante ridosaggio dei componenti in continuo, ne permette il riutilizzo in cicli successivi. *Molex* invece adotta un metodo "ad esaurimento": il bagno chimico delle vasche di nichelatura viene formulato, dosando i composti in una determinata quantità di acqua e per un dato numero di pezzi, dopo di che, terminati i 50 minuti di processo (ovvero quando tutti gli *H/S* hanno raggiunto in media lo spessore di deposito richiesto), la soluzione "esausta" viene scaricata verso il depuratore.

Considerato che la cinetica che presiede la reazione, attivata a una data temperatura, tende ad esaurirsi con il calo progressivo dei reagenti (cloruro di nichel e ipofosfito di sodio), è

inevitabile, al termine della reazione, la presenza di residui di nichel e fosforo nel bagno; l'eliminazione di tale soluzione deve quindi essere seguita con particolare attenzione.

Uno degli obiettivi dell'indagine condotta sarà proprio minimizzare la concentrazione di nichel e fosforo al termine di ogni ciclo produttivo.

1.5 Il controllo di qualità del prodotto

Si distinguono determinate caratteristiche che l'*heatsink* deve possedere per poter svolgere al meglio la propria funzione, e che è quindi d'obbligo monitorare e mantenere all'interno di fissate specifiche.

I parametri principali di valutazione, controllati a campione dopo ogni ciclo produttivo, sono lo spessore del deposito di nichel, la percentuale di fosforo nel deposito, la rugosità del pezzo e il suo aspetto visivo.

Come già citato, a causa della particolare struttura del deposito, lo *spessore di nichel* e la maggior o minor *presenza di fosforo* sono strettamente connesse alla resistenza alla corrosione, alla resistenza all'usura e alla durezza finale del prodotto.

Entrambe inoltre concorrono, assieme alla *rugosità*, all'efficacia o meno della procedura di *bonding* per la saldatura di fili di alluminio: l'esistenza di impurità o di zone ossidate, alti valori di rugosità e quindi la presenza di asperità più o meno marcate, sono, in sede di saldatura, cause di una labile o addirittura mancata aderenza dell'alluminio.

Il controllo, per evitare una troppo elevata rugosità, deve focalizzarsi sull'accoppiamento deposito-superficie: un elemento difettoso è determinato dalla presenza di un cattivo deposito su una cattiva superficie, oppure anche da una buona superficie con cattivo deposito.

L'*aspetto* infine non è solo correlato all'impatto visivo del produttore e poi dell'acquirente ma è indice della linearità del deposito. Un *heatsink* lucido e grigio (in gergo interno aziendale "color *canna di fucile*") ha sicuramente una struttura di deposizione più regolare di un componente invece grigio chiaro e opalescente.

La procedura sperimentale adottata prevede il controllo di tali variabili di prodotto e, per confronto con i valori limiti riscontrati in un campione standard scelto (Tabella 1.1), la valutazione positiva o negativa del pezzo.

Tabella 1.1. Specifiche alle quali devono attenersi gli heatsink fabbricati nel processo in linea.

Proprietà	Valore minimo	Valore massimo
Spessore di Nichel [μm]	2.5	5
% di Fosforo	8	12
Rugosità (Ra)		≤ 0.4
Rugosità (Rt)		≤ 10
Aspetto visivo	“grigio canna di fucile”	

Per campioni standard si intendono i pezzi (*H/S*) prelevati da un lotto approvato dalla produzione corrente, del quale sono noti i parametri chimico-fisici di processo e misurate le caratteristiche di prodotto.

1.6 Obiettivo e piano di lavoro

La qualità del prodotto e l’attenersi alle specifiche definite è un aspetto essenziale della produzione da considerare come obiettivo primario, cui si affianca anche la necessità di rendere l’impianto il più produttivo possibile.

L’ottimizzazione dell’impianto verterà sia sul controllo del processo di scarico del bagno esausto, e quindi sulla minimizzazione delle concentrazioni al termine della reazione, di nichel e fosforo, sia sul tentativo di massimizzare il volume produttivo di *heatsink*.

Le variabili che influiscono sul risultato di processo possono essere distinte in due macro categorie: da un lato, intervengono fattori di impianto quali la capacità dei *rotobarili* e delle vasche, la compatibilità di tempi e volumi delle lavorazioni a monte e a valle della nichelatura; dall’altro, è impensabile svincolare gli effetti produttivi dai fattori chimico-fisici, come la concentrazione dei composti chimici, il tempo di permanenza, la temperatura e il pH del bagno.

Nel tempo le produzioni che si sono susseguite in azienda hanno visto principalmente una variazione nel numero di pezzi, fabbricati e nichelati, legata a mutamenti della specifica del prodotto (dimensioni, forma, spessore richiesto, ecc..) o in generale a fattori impiantistici, senza modificare le regole empiriche per i fattori chimico-fisici.

Sostanzialmente, quindi, non si è mai condotto uno studio organico su come tali fattori impattassero sul risultato finale a prescindere dai vincoli strutturali e logistici dettati dalle apparecchiature.

Con questa tesi ci si ripropone di analizzare le condizioni di lavoro, in modo da chiarire in che modo ed in che misura le variabili chimico-fisiche citate impattano sul processo e di formulare dei suggerimenti in merito a come queste devono essere modificate per migliorare il processo stesso.

Il fulcro dello studio verterà quindi nel prendere in esame le seguenti variabili:

- Temperatura
- pH
- numero di pezzi
- concentrazione in g/l dei principali composti chimici.

Al variare (secondo lo schema fissato dal piano di sperimentazione) di ciascuna di esse, verranno misurati gli effetti sulle proprietà precedentemente discusse (parametri di valutazione):

- spessore del deposito rispetto al campione standard
- percentuale di fosforo rispetto al campione standard
- rugosità rispetto al campione standard
- aspetto visivo (lucentezza, uniformità)
- residuo di nichel e fosforo nel bagno esausto

Da notare che tra le variabili non figura il tempo in quanto esso rimarrà, per scelta, uguale al tempo di ciclo usato in produzione (50 minuti).

Capitolo 2

Definizione del piano sperimentale

Questo capitolo descrive il punto di partenza del piano di sperimentazione cioè l'allestimento della campionatura di laboratorio e gli ostacoli incontrati, per riprodurre il più fedelmente possibile in scala ridotta le reali condizioni di produzione. Vengono analizzati poi, nel dettaglio, i singoli passaggi seguiti per la misura dei parametri di valutazione delineando, per ciascuno, la metodica e la strumentazione adottati, le difficoltà e le considerazioni inerenti. Infine, è proposta in maniera schematica la sequenza di operazioni adoperata in laboratorio, con le opportune variazioni di variabili (temperatura, pH, numero di *heatsink* e concentrazioni iniziali di composti chimici), in tutte le prove eseguite.

2.2 Lo *scale-down* del processo

Quando ci si appresta allo studio di un processo già esistente e in marcia su scala industriale, il primo ostacolo che si incontra è riuscire riprodurre in laboratorio un'apparecchiatura, ovviamente di dimensioni notevolmente ridotte, che generi dei prodotti confrontabili.

Comprensibilmente non è possibile condurre le prove direttamente nell'impianto sia per il rischio di interferire con la produzione corrente, sia perché si tratterebbe di uno spreco inutile di tempo e materiale.

Come descritto, la nichelatura chimica degli *heatsink* avviene in un impianto in linea, costituito da una serie di vasche, ognuna adibita a una particolare fase di lavorazione, attraversate sequenzialmente dal *rotobarile* che contiene i pezzi.

In laboratorio tale successione di operazioni è eseguita manualmente, sotto cappa aspirante e con mezzi tipici in dotazione ad un laboratorio chimico.

2.2.1 Il reattore e la strumentazione

La scelta del contenitore adatto e degli strumenti necessari deve essere valutata in relazione alle condizioni operative. Facendo costante riferimento alla produzione in linea, è noto che le temperature alle quali si opera sono sicuramente superiori ai 70°C: per portare il bagno in queste condizioni si è fatto uso di un fornello elettrico a piastra termoregolabile e, per assicurare un riscaldamento dell'intera massa, si è scelto di immergere il recipiente, sede della

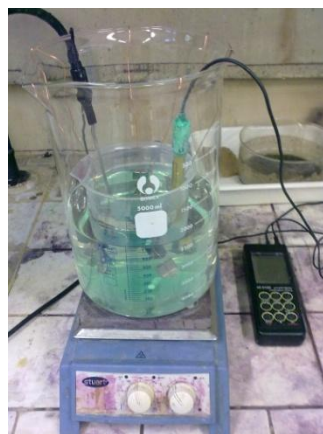
reazione, a ‘bagnomaria’ all’interno di un secondo, di dimensioni maggiori, in contatto con la sorgente di calore, come illustrato in Figura 2.1.



Figura 2.1 *Disposizione del baker di reazione a bagnomaria in un recipiente di 5 litri, posto a sua volta a contatto con un fornello elettrico a piastra termoregolabile.*

Si è scelto un *beaker* di reazione con capacità di un litro e per quello esterno un volume cinque volte maggiore.

È essenziale, prima dell’innesco, durante la reazione e al termine di questa, monitorare costantemente temperatura e pH. Per quanto riguarda il primo parametro l’attenzione non deve essere solo rivolta alla rilevazione locale, ma bisogna assicurarsi che siano resi minimi i gradienti di temperatura interni effettuando, come è visibile nelle Figure 2.2a e 2.2b, la misurazione a diverse altezze del serbatoio.



(a)



(b)

Figura 2.2 (a) *Misurazione di temperatura appena al di sotto del pelo libero della soluzione.*

(b) *Misurazione di temperatura in prossimità del fondo del beaker di reazione.*

Il controllo di temperatura e pH è stato effettuato in contemporanea mediante l'uso di un pHmetro digitale, prestando cautela, a reazione avviata, a non prolungare il tempo di permanenza della sonda per il rischio di nichelatura delle parti metalliche.

Per avvicinarsi il più possibile ai risultati d'impianto si è partiti da valori di temperatura attorno ai 78 °C e da un pH piuttosto acido (pH = 5).

2.2.2 L'agitazione

Durante la reazione si sviluppa idrogeno, le cui bolle di gas, aderendo alla superficie, possono ostacolare la deposizione di nichel; è opportuno quindi che la soluzione, nei pressi degli oggetti, sia mescolata/agitata per impedire tale rischio.

Nel caso in esame la scelta ottimale di agitazione del fluido avrebbe richiesto l'approntamento di una apparecchiatura più complessa cosa non fattibile in considerazione dei ristretti tempi di sperimentazione previsti. Si è quindi ripiegato su una soluzione più semplice, ma che alla fine è apparsa ugualmente confacente, utilizzando un agitatore magnetico combinato con una opportuna disposizione spaziale dei pezzi immersi nel reattore.

L'agitazione del fluido avviene con una ancoretta in materiale ferro-magnetico posizionata sul fondo del *beaker* e soggetta ad un campo magnetico rotante generato da un dispositivo inserito nel fornello riscaldante.

La rotazione indotta nell'ancoretta mette in rotazione/agitazione il fluido nel reattore.

Esempi delle diverse tipologie di ancora magnetica sono illustrate in Figura 2.3a, mentre la 2.3b raffigura l'ancoretta nel sistema di laboratorio allestito.



(a)



(b)

2.3 (a) Tre tipologie di ancoretta magnetica che differiscono per dimensioni e forma.
(b) Foto dall'alto del *beaker* di reazione con immersa l'ancoretta magnetica responsabile dell'agitazione.

La scelta delle dimensioni e della velocità dell'ancora è stata dettata semplicemente effettuando una serie di tentativi e valutando visivamente in quale situazione l'azione risultava soddisfacente.

2.2.3 La scelta dei pezzi e la disposizione

L'azienda produce due tipologie di dissipatori di calore (*m111* e *m112*) di diverse dimensioni, per lo studio si è scelto il modello *m111* prodotto in 3250 unità ad ogni ciclo. Conoscendo il rapporto volumetrico tra l'impianto reale (bacino di nichelatura di 180 litri) e quello sperimentale (contenitore di reazione di 1 litro), il numero di pezzi per litro si calcola dividendo la quantità del *rotobarile* (3250 pz) per il rispettivo volume produttivo (180 litri).

Il numero standard da usarsi nei test è risultato così di 18 pezzi/litro.

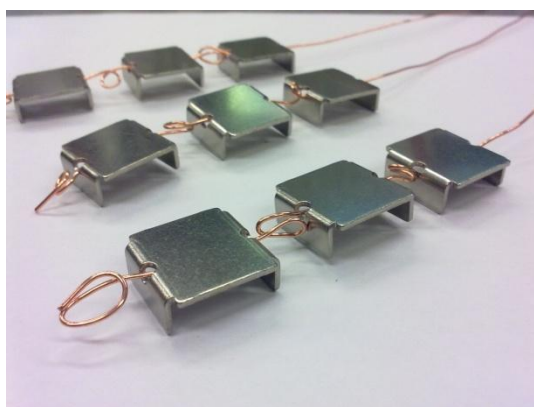
In linea gli *heatsink* attraversano le vasche all'interno di *rotabarili* e quindi risultano in continuo moto gli uni rispetto agli altri, tale configurazione è pressoché impossibile da riprodurre e numerose prove sono state condotte per capire quale strategia adottare.

Durante i primi tentativi si è operato disponendo la totalità dei pezzi da trattare affiancati e annodati lungo un filo di rame, incurvato ad "U" nel momento dell'immersione nel bagno.

La valutazione dello spessore di nichel depositato, adottando tale sistemazione, ha fornito valori fortemente dispersi: l'aspetto visivo è risultato pessimo e una buona percentuale di *H/S* presentava ampie parti di superficie prive di deposito. Alla luce di queste considerazioni il metodo è stato giudicato insoddisfacente e scartato.

Negli esperimenti successivi i dissipatori di calore sono stati collocati sempre su filo di rame ma suddivisi in catene verticali di diverse lunghezze e i parametri di valutazione hanno riscontrato un notevole miglioramento.

Il metodo ottimale scelto è stato infine posizionare su ogni catena lineare di rame tre *heatsink*, Figura 2.4a. Si adoperano, per 18 *heatsink*, sei catenelle della medesima dimensione, assicurandosi che, una volta calate nel recipiente, Figura 2.4b, la superficie da nichelare sia orientata verso il centro. Solo in questo modo l'effetto di miscelamento è analogo per la totalità dei componenti in esame.



(a)

Figura 2.4 (a) Esempi di catenelle di filo di rame con tre *heatsink* ciascuna. (b) Catenelle di *heatsink* immerse all'interno del sistema di reazione allestito.



(b)

Durante i primi test effettuati si è fatto uso di H/S che avevano subito l'operazione di sbavatura, operazione prevista dal ciclo industriale per eliminare le bave di tranciatura. Tale operazione è effettuata ad umido ed in presenza di piccoli cilindretti di ceramica. La rotazione in buratto elimina le bave ma opacizza un po' la superficie dei pezzi. Ciò avrebbe reso molto meno evidente eventuali deposizioni di diversa granulometria per cui è stato deciso di usare pezzi subito dopo stampaggio, esenti da sbavatura, la superficie dei quali è lucida.

2.2.4 La sgrassatura e l'attivazione

Gli *heatsink*, che arrivano dallo stampaggio, giungono all'impianto di nichelatura unti d'olio (olio usato come lubrificante nello stampaggio) e per tale motivo, prima di passare al processo di deposizione, è previsto un pretrattamento di sgrassatura.

In linea, le prime vasche che il *rotabarile* incontra sono riempite di soluzioni sgrassanti (in questo caso soda caustica). Il meccanismo di rimozione dell'olio dalla superficie dei pezzi avviene in quanto le molecole di sgrassante possiedono una parte *idrofila* ed una *idrofoba* (*oleofila*); è questa porzione molecolare a fissarsi sull'olio e a provocarne la dispersione in acqua.

Vasche adibite alla sgrassatura si alternano infatti a vasche con acqua di lavaggio, per eliminare i residui del bagno di sgrassatura che per "trascinamento" andrebbero ad inquinare i bagni successivi.

Ai bagni di sgrassatura seguono i bagni di acido cloridrico (HCl al 10%) per attivare i pezzi (ovvero per rimuovere ossidi superficiali ed eventuale inizi di ruggine) e per adeguare il pH a quello acido del bagno di nichelatura. In laboratorio, molto semplicemente, la situazione descritta è stata riproposta mediante un recipiente di soda ed uno di acido cloridrico, posizionati vicino al rubinetto di acqua corrente: le catenelle di *heatsink* costruite per le prove, prima di essere immerse nel *baker* di reazione, sostavano per un tempo analogo (1 minuto) nella sgrassatura e nell'attivazione, fermandosi, nel passaggio tra l'una e l'altra, qualche secondo al di sotto del getto d'acqua di risciacquo.

2.2.5 Il bagno

La procedura di *scale-down* dell'impianto a misura di laboratorio non si esaurisce nella scelta della strumentazione. Anche il bagno chimico, dove ha luogo la deposizione, deve essere riprodotto adeguatamente.

L'apparecchiatura in linea presenta un volume di 180 litri per la vasca di nichelatura, all'interno della quale sono inseriti nelle debite quantità e concentrazioni cloruro di nichel (2.2 l a 405 g/l, range ammesso 380-420 g/l), ipofosfito di sodio (2.2 l a 500 g/l, range ammesso 480-520 g/l) e acido succinico (5 l), per un totale di 9.4 litri.

In laboratorio i composti chimici sono dosati secondo la medesima ricetta di produzione, con gli stessi rapporti grammi/litro, per costituire il bagno standard. Il calcolo verte quindi su una semplice proporzione volumetrica (equazione (2.1)) tra il quantitativo d'acqua e dei singoli composti rispettivamente su scala industriale e su scala ridotta di analisi:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} : V_x = V_{\text{H}_2\text{O, lab}} : V_{x, \text{lab}} \quad (2.1)$$

dove $V_{\text{H}_2\text{O}}$ è la dose di acqua in impianto, corrispondente a 170.6 litri, $V_{\text{H}_2\text{O, lab}}$ è il volume d'acqua di un litro in cui avviene la reazione in laboratorio; V_x e $V_{x, \text{lab}}$ indicano rispettivamente le dosi delle soluzioni (NiCl_2 , NaH_2PO_2 , Acido Succinico) nella realtà industriale e in quella di sperimentazione.

Tabella 2.1 *Tabella riassuntiva delle quantità di ciascun componente del bagno chimico rispettivamente nell'impianto industriale in linea e nella scala ridotta di sperimentazione in laboratorio.*

Soluzioni	Quantità in impianto [litri]	Quantità in laboratorio [litri]
NiCl_2	2.2	0.013
NaH_2PO_2	2.2	0.013
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	5	0.029

Avendo a disposizione tutti i dati, $V_{x, \text{lab}}$ (quantità dei componenti nel *beaker* da un litro) assumerà i valori di 13 ml per il cloruro di nichel, 13 ml per l'ipofosfito di sodio e 29 ml per l'acido succinico, come riportato in Tabella 2.1.

2.3 L'autocatalisi

Uno dei problemi incontrati con maggiore frequenza durante le analisi è stato il rischio di incorrere nella decomposizione spontanea della soluzione.

La deposizione di nichel per via chimica sfrutta un processo autocatalitico di riduzione del metallo, provocata dall'ipofosfito di sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), in cui gli oggetti stessi immersi nel bagno fungono da catalizzatori.

Essenziale si dimostra il controllo analitico della soluzione al fine di prolungare la vita e l'efficienza del bagno e quindi la riuscita del processo.

Il primo parametro oggetto di monitoraggio è la temperatura in quanto il surriscaldamento locale è una delle principali cause di degrado. Se da un lato è vantaggioso operare alle temperature più alte possibili, dall'altro i vincoli strutturali e materiali di costruzione, il punto di ebollizione del bagno e la tendenza alla decomposizione ne limitano l'innalzamento.

L'attenzione va quindi rivolta all'impostazione della piastra di riscaldamento che non deve cedere eccessivo calore al fondo del serbatoio. Generalmente questa è regolata in modo da non superare i 90 °C misurati sul fondo del reattore e non deve subire variazioni a processo avviato.

La disposizione iniziale ha previsto l'inserimento del *beaker* di reazione a 'bagnomaria', nel recipiente da cinque litri, posto sopra la sorgente termica; il fatto che le superfici inferiori (del *beaker* interno e del recipiente esterno) risultassero in contatto diretto si è tradotto in un troppo elevato flusso termico e quindi in un'accelerazione incontrollata della reazione. Identificata la causa del problema, la ricerca della soluzione ha portato all'introduzione di piccole sfere di vetro, distribuite sul basamento, sufficienti per mantenere un minimo distacco delle basi e tenere sotto controllo la temperatura.

Ulteriore cautela deve essere dimostrata nei confronti dell'ancoretta magnetica adottata per garantire la miscelazione della soluzione, la cui velocità, se eccessiva, movimentava il bagno generando bolle d'aria troppo numerose e calde.

Altri parametri che occorre considerare sono le concentrazioni dei componenti chimici (principalmente sodio ipofosfito e nichel). L'ipofosfito funge da riducente per la reazione. Se presente in dosi maggiori, rispetto agli standard delineati, aumenta la frazione di metallo in deposizione su tutte le superfici a disposizione, comprese le pareti del recipiente. Tali nuclei di sedimentazione di nichel diventano centri di nichelatura a loro volta innescando la pericolosa autocatalisi.

Il fenomeno descritto si è verificato ripetutamente, costringendo ogni volta all'annullamento della prova, prima di intuire che la radice del problema risiedeva nella non perfetta pulizia del *beaker* da tracce di nichel.

Infine, il valore del pH è in diretta relazione con la velocità di deposizione e con la decomposizione spontanea; un aumento oltre il valore di regime è pericoloso perché impedisce il controllo del meccanismo.

2.4 Misura dei parametri di valutazione

L'attinenza, degli attributi degli *heatsink* fabbricati, alle specifiche definite dall'azienda, giustificate dalle richieste dei clienti, è di primaria importanza e richiede un monitoraggio costante. Visto l'elevato volume di produzione, in linea si è costretti ad affidarsi a valutazioni statistiche, attraverso una verifica a campione: al termine di ogni ciclo, solo un campione della produzione globale viene sottoposto ai test. In laboratorio, il numero limitato di componenti nichelati (18 *H/S* ogni bagno standard) permette il controllo pezzo per pezzo.

Di seguito sono fornite le spiegazioni degli strumenti e dei metodi utilizzati per misurare lo spessore di nichel, la percentuale di fosforo, la rugosità e l'aspetto visivo. Viene descritta anche la procedura per la valutazione del bagno residuo.

2.4.1 Analisi dello spessore di nichel

Per eseguire un'analisi quantitativa e precisa dell'elemento nichel si adoperava la tecnica *XRF* (Fluorescenza a Raggi X), la cui strumentazione è mostrata in Figura 2.5. Il metodo è molto diffuso in ambito industriale e permette di svolgere uno studio elementare non distruttivo di una vasta gamma di elementi (tra i quali appunto anche il nichel).

Il funzionamento è basato sul fenomeno fisico dell'emissione secondaria (fluorescenza) caratteristica di ogni elemento, quando viene debitamente eccitato da una radiazione. L'energia e l'intensità di tale emissione consentono di determinare lo spessore e il rapporto tra i costituenti presenti in lega.

Al termine della scansione dei campioni sottoposti all'indagine, il calcolatore fornisce un'inquadratura dei parametri registrati rapportati alla tolleranza imposta per l'articolo.



Figura 2.5 Fischerscope a fluorescenza di raggi X per la misurazione dello spessore di nichel depositato.

Lo spessore minimo di nichel, nel deposito degli *heatsink m111*, è stimato essere $2.5 \mu\text{m}$, mentre la presenza massima attorno a $5 \mu\text{m}$.

2.4.2 Analisi della percentuale di fosforo

Registrare il quantitativo di fosforo, presente nella lega, significa nel contempo cautelarsi nei riguardi di una serie di proprietà, dipendenti appunto dalle proporzioni di questo elemento.

Al crescere della dose di fosforo si registra, da un lato un incremento di durezza del rivestimento, e dall'altro un calo nella densità del deposito e un peggioramento della duttilità di quest'ultimo che diviene sempre più fragile e friabile.

La valutazione dell'abbondanza di tale costituente ricorre allo strumento *Shimadzu EDX* (Figura 2.6) simile a quello impiegato nello studio del nichel, dotato di una sonda a fluorescenza di raggi X. Sfrutta l'interazione energetica tra i fotoni, emessi dal corpo eccitato, e un cristallo apposito (monocristallo di silicio drogato con litio) che conduce alla produzione

di corrente elettrica, poi successivamente amplificata. Collegato ad un calcolatore fornisce in uscita valori in percentuale in peso di fosforo.



Figura 2.6 Shimadzu EDX-720, sonda a fluorescenza a raggi X per la misura della percentuale di fosforo nel deposito.

È, per certi versi, più sofisticato del *Fischerscope*, richiede il mantenimento di un'atmosfera interna ad alto vuoto ed una temperatura di -192°C , mediante azoto liquido, ma è anche molto più efficiente per l'analisi quali-quantitativa contemporanea di diversi elementi in minime dosi.

2.4.3 Analisi di rugosità

Viene qui presentato il metodo usato in azienda per l'analisi della scabrezza superficiale degli *heatsink*, specificando però che, nello studio condotto in laboratorio, si è optato per non sottoporre gli *heatsink* nichelati all'analisi di rugosità; la scelta è stata conseguente alla decisione di usare pezzi esenti dal processo di sbavatura (paragrafo 2.2.3) e quindi con trama superficiale non direttamente correlabile all'effettiva produzione.

Nella ricerca della buona qualità dei prodotti fabbricati un parametro importante è il grado di finitura delle superfici lavorate.

Quelli che all'occhio umano possono apparire come rivestimenti perfetti, esenti da errori, se esaminati mediante uno strumento ottico a sufficiente ingrandimento, rivelano scabrosità dovute a solchi e creste, che determinano scostamenti locali allontanando l'aspetto esteriore reale da quello idealmente previsto.

Nel caso della nichelatura degli *heatsink* il deposito di nichel, oltre a risentire della rugosità del substrato può, per natura del processo di deposizione, essere più o meno rugoso. Una più alta rugosità è in contrasto con un buon *bonding* e offre minor protezione alla corrosione.

Tramite analisi visiva e controllo della rugosità del pezzo si può stabilire un parametro di riferimento affinché lo stesso superi le specifiche del cliente.

2.4.3.1 Rugosimento

Lo strumento adoperato per la misurazione dei difetti microgeometrici è il *rugosimetro*. Generalmente è composto dalle seguenti parti:

- **Tastatore.** È la parte a diretto contatto con la superficie; il trasduttore a questo associato può essere *induttivo* se interpreta le variazioni di altezze misurate come variazione di tensione, oppure *ottico* se invece la stessa funzione è eseguita valutando la riflessione di una radiazione.
- **Unità di traslazione.** È l'unità adibita alla movimentazione dello strumento e quindi del tastatore; il percorso dipende dalla geometria del pezzo e dalle posizioni in cui si è interessati a rilevare la rugosità.
- **Unità elettronica.** Gestisce i comandi di movimentazione e di rielaborazione dei dati.

Il funzionamento consiste nell'amplificazione delle oscillazioni, cui è soggetto il tastatore di diamante a punta sferica a seguito delle microirregolarità incontrate e nella conversione di queste in segnale elettrico mediante un trasduttore; tali segnali elettrici vengono amplificati, elaborati e tradotti in unità di rugosità.

Sugli *heatsink* il tastatore del rugosimetro viene disposto in tre modalità differenti in modo da attraversare la superficie orizzontalmente (Figura 2.7a), verticalmente (Figura 2.7b) e diagonalmente (Figura 2.7c), fornendo in uscita due valori, “ R_a ”, corrispondente alla media, e “ R_t ”, differenza tra la cresta più alta (“ R_p ”) e la più profonda riscontrata (“ R_v ”).

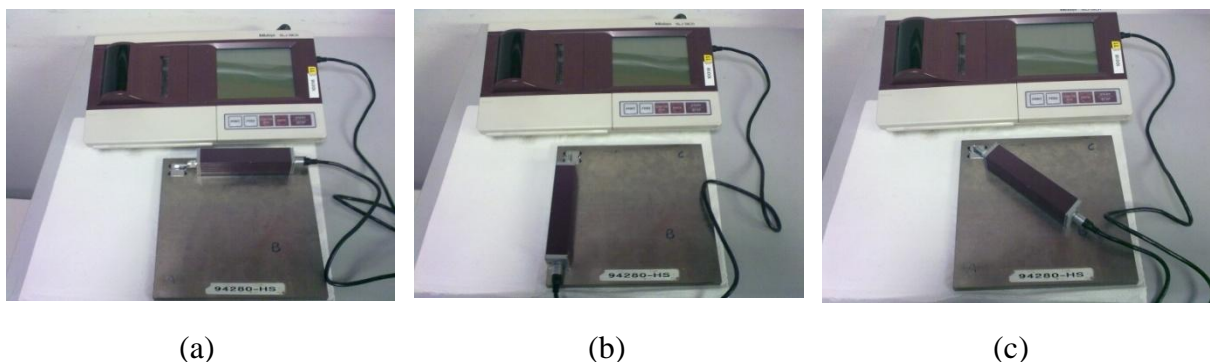


Figura 2.7 (a) *Rugosimetro in posizione orizzontale sulla superficie dell'H/S.* (b) *Rugosimetro in posizione verticale sulla superficie dell'H/S.* (c) *Rugosimetro in posizione diagonale sulla superficie dell'H/S.*

Le richieste funzionali hanno portato ad imporre 0.4 e 10 come limiti accettabili per “ R_a ” e “ R_t ”.

2.4.3.2 Procedura di bonding

La lavorazione che risulta maggiormente disturbata se il grado di finitura superficiale non è ottimale, è la *bondatura*, termine che deriva dall'inglese *bond*, cioè legame. La tecnica *wedge bonding* consiste sostanzialmente in una saldatura mediante ultrasuoni di fili di alluminio. L'apparecchiatura è dotata di un trasduttore ad ultrasuoni che provoca la vibrazione di un cuneo (*wedge*), sul quale è disposto il filamento; tale azione genera per attrito calore tale da creare un'interdiffusione tra atomi di nichel e di alluminio.

Gli strati atomici risultano compenetrati e i due elementi uniti da un intimo collegamento che giustifica la denominazione stessa di legame (*bond*).

2.4.4 Analisi del bagno (titolazione)

Uno degli obiettivi preposti allo studio è quello di riuscire a minimizzare il quantitativo di nichel e fosforo nel bagno esausto, ricordando che la procedura usata in *Molex* è un impianto "ad esaurimento" e non "a ripristino".

In ogni prova l'immersione degli *heatsink* nel bagno è stata preceduta dall'analisi della soluzione mediante titolazione, per la ricerca delle concentrazioni di cloruro di nichel e ipofosfito di sodio; analogamente la stessa indagine è stata svolta a termine del processo, una volta trascorso il tempo di reazione ed estratti i pezzi nichelati. Da sottolineare come il quantitativo di nichel e fosforo finale, che risulta mediante tale procedura, corrisponde alla dose di questi elementi rimasta nel bagno senza aver reagito.

Di seguito sono riportate le procedure di titolazione per la determinazione di fosforo (ipofosfito di sodio) e di nichel (cloruro di nichel).

2.4.4.1 Titolazione di fosforo

Si prelevano dal *beaker* di nichelazione 25cc di bagno e li si deposita in un matraccio tarato da un litro, portando successivamente tale sistema a volume con acqua distillata.

Si sottraggono quindi 5cc di questa soluzione diluita e li si versa in una beuta da 250 cc, munita di tappo conico in vetro. Si prepara, a parte, dell'acido cloridrico 6N, diluendo con acqua 520 cc di acido cloridrico concentrato 37%, fino al volume di un litro, e se ne aggiungono 25 cc nella beuta di analisi. Si aggiungono quindi 25 cc di soluzione standard di iodio 0.1 N e, una volta ripuliti i bordi del contenitore ed averlo tappato, lo si ripone mezz'ora al buio. Tale particolarità di conservazione è dovuta al fatto che lo iodio è un elemento fotosensibile e quindi in assenza di luce si evita il degrado della soluzione. Trascorso il tempo indicato si può iniziare la titolazione con soluzione standard di sodio tiosolfato 0.1 N fino al colore giallo chiaro. Per facilitare l'individuazione del punto di viraggio si immettono 3 cc di indicatore di salda d'amido e si continua a titolare con sodio tiosolfato 0.1 N fino al viraggio

limpido incolore. Raggiunto l'aspetto trasparente della soluzione si registra il volume di titolante (sodio tiofosfato 0.1N) e inserendo tale valore nell'equazione:

$$[2.5 - (\text{cc di tiofosfato} \times 0.1)] \times 424 = \text{g/l di sodio ipofosfito} \quad (2.2)$$

si calcola la concentrazione di ipofosfito. Considerato che il peso molecolare del sodio ipofosfito è 87.98 g/mol e quello del fosforo 30.9 g/mol, mediante la seguente relazione si ottiene la concentrazione finale in termini di fosforo residuo:

$$\text{g/l di sodio ipofosfito} \times (\text{PM fosforo} / \text{PM sodio ipofosfito}) = \text{g/l di fosforo} \quad (2.3)$$

2.4.4.2 Titolazione di nichel

In una beuta da 250 cc, si isolano 2 cc del bagno di reazione e si diluiscono con 70 cc di H₂O; si aggiungono poi in successione 10 cc di ammoniaca concentrata, una punta di spatola di *muresside* e mezza spatola di sodio fluoruro. La *muresside*, o porporato d'ammonio, è un sale d'ammonio dell'acido purpurico molto usato come indicatore e come facilitante nell'individuazione del viraggio di una soluzione titolata: dona inizialmente una colorazione rossa ma, quando è completamente legata al metallo oggetto della titolazione, devia verso il violetto intenso. Si prosegue titolando con EDTA M/10 fino al passaggio dal grigio al violetto netto.

Il volume di EDTA M/10 moltiplicato per un fattore di 2.93 fornisce la concentrazioni di nichel totale nel bagno. È necessario poi trasformare il risultato in concentrazione di cloruro di nichel. Le relazioni sono le seguenti:

$$\text{cc EDTA M/10} \times 2.93 = \text{g/l nichel totale} \quad (2.4)$$

$$(\text{Ni totale}) \times 4.4004 = \text{g/l di cloruro di nichel} \quad (2.5)$$

Considerato che il peso molecolare del cloruro di nichel è 129.60 g/mol e quello del nichel 58.69 g/mol, mediante la seguente relazione si ottiene la concentrazione finale in termini di nichel residuo:

$$\text{g/l di cloruro di nichel} \times (\text{PM nichel} / \text{PM cloruro di nichel}) = \text{g/l di nichel} \quad (2.6)$$

2.4.5 Valutazione dell'aspetto visivo

A differenza degli altri parametri di valutazione, citati finora, l'aspetto esteriore dell'*heatsink* nichelato non è giudicato sulla base di metodi scientifici ma la sua determinazione è sempre involontariamente influenzata dall'operatore che esegue l'analisi.

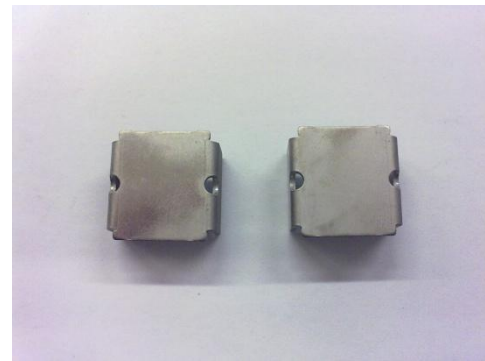
Macchie, strisce, zone esenti da nichelatura, annerimenti localizzati sono evidenti anche dall'occhio meno esperto, mentre l'assegnazione di una tonalità piuttosto che un'altra necessitano di una certa dimestichezza.

Alle gradazioni cromatiche riscontrate è stata assegnata una “nomenclatura” che distingue le diverse sfumature grigie assunte dalla superficie nichelata: grigio scuro, grigio, grigio “*canna di fucile*”, grigio chiaro. Tra queste l'aspetto auspicabile è quello corrispondente al grigio “*canna di fucile*” (Figura 2.8a) più luminoso e lucido degli altri.

Ripetute volte i test di laboratorio (in particolare quelli iniziali) hanno fornito pezzi dall'aspetto maculato, opaco e spesso con “bruciature” alle estremità, tutti difetti estetici dovuti principalmente alla disposizione degli *heatsink* nel bagno e alla limitata movimentazione della soluzione; due esempi sono riportati in Figura 2.8b.



(a)



(b)

Figura 2.8 (a) Esempio di due heatsink di tonalità grigio “*canna di fucile*”; da notare l'elevata lucidità di tali pezzi che riflette addirittura l'immagine di chi ha scattato la foto. (b) Esempio di due heatsink opachi e macchiati che non hanno superato il test dell'aspetto visivo

Tra le imperfezioni più frequenti compaiono anche l'*opalescenza*, l'*iridescenza* e la *lattesenza*. L'*opalescenza*, definita “trasparenza lattiginosa”, è dovuta alla luce, che passa attraverso il deposito con una rifrazione caotica, risultante da due distinte rifrazioni, producendo un effetto nebuloso. L'*iridescenza* invece descrive la presenza di riflessi superficiali (alle volte dei colori dell'iride, da qui il nome) causati dalla presenza di piani sfalsati o leggere fratture, spesso originati da fenomeni termici non controllati. La *lattesenza* è anch'essa frutto di un fenomeno ottico anomalo, questa volta di diffusione, indice di una copertura di nichel non troppo uniforme.

2.5 Procedimento in laboratorio

In Figura 2.9 è proposto, mediante uno schema a blocchi, il procedimento descritto nel capitolo e usato nelle analisi di laboratorio.

Tale sequenza di operazioni ha permesso il raggiungimento di una ripetitività dei risultati soddisfacente e confrontabile, in termini di parametri di valutazione, con la produzione in linea.

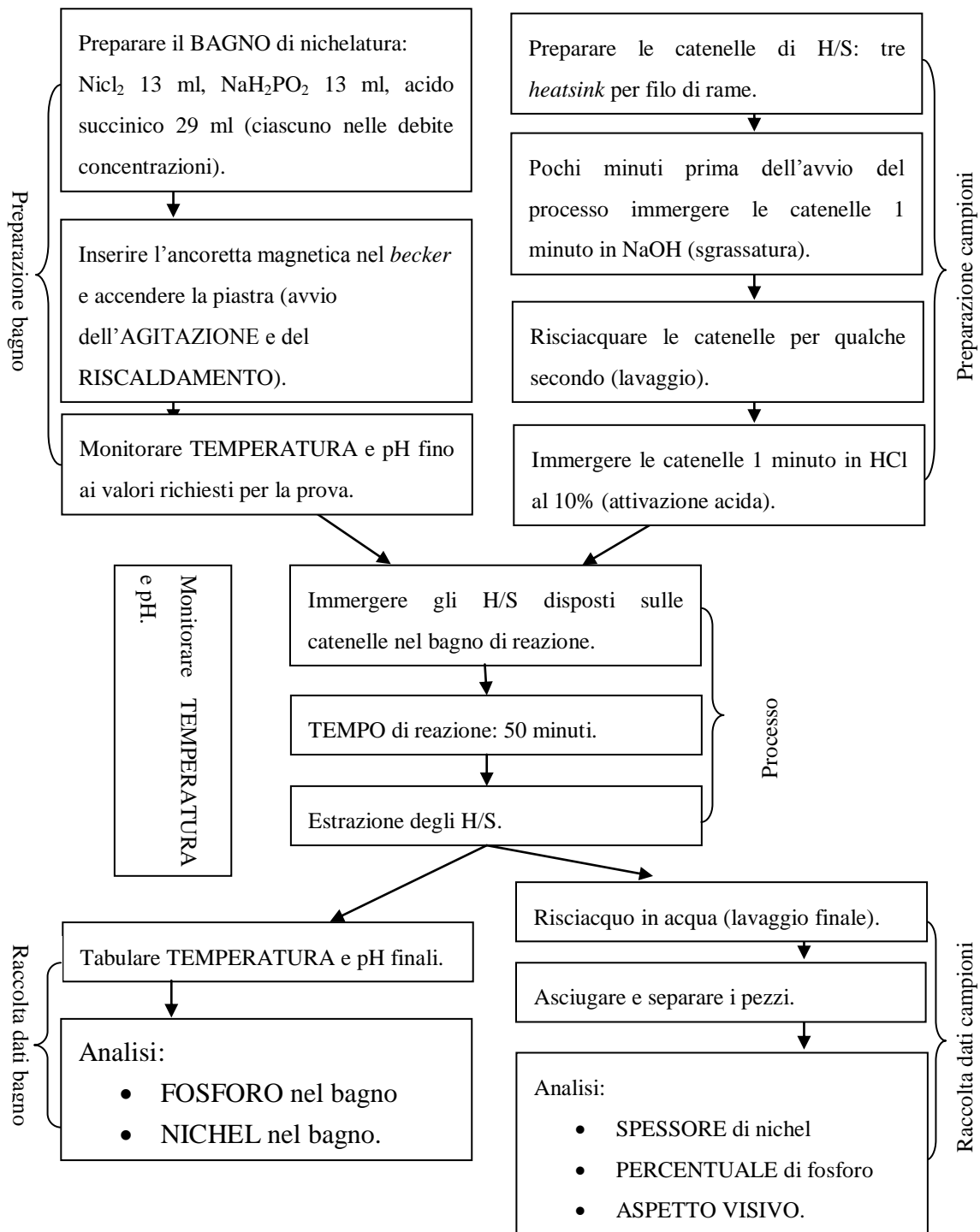


Figura 2.9 Schema del procedimento usato in laboratorio.

Capitolo 3

Risultati e discussione

Questo capitolo è dedicato alla descrizione delle prove effettuate per chiarire l'impatto che ogni variabile provoca sul processo.

Vengono prima proposti gli esperimenti, condotti variando una singola grandezza tra temperatura, pH, numero di *H/S* e concentrazione dei composti chimici e mantenendo costanti le restanti; sono presentate le registrazioni, i commenti e le elaborazioni grafiche dei parametri di valutazione degli *heatsink* nichelati, con riferimento ai dati in Appendice.

Infine, sono riportati i risultati relativi alla seconda fase dei test di laboratorio, dedicata alla variazione accoppiata delle citate variabili, al fine di riscontrare, effettivamente, quali condizioni risultino buone e proponibili e quali da scartare.

3.1 Prove a variazione singola

Una volta trovato lo schema operativo opportuno è necessario consolidare il metodo di analisi, ripetendo più e più volte il procedimento per essere certi che la stabilità delle operazioni si rifletta in un'altrettanta stabilità dei risultati, confrontabili con quelli che si hanno in impianto. Si è così giunti all'identificazione della configurazione standard delle variabili in gioco, nonché al riferimento per le successive indagini di processo.

La Tabella 3.1 riporta le condizioni definite di progetto (*design*), cioè i valori delle variabili (numero di dissipatori di calore, temperatura, pH, e concentrazioni iniziali di cloruro di nichel e di ipofosfito di sodio) alle quali bisogna tendere per ottenere lo standard considerato valido.

La Tabella 3.2, invece, rappresenta le condizioni operative del test di laboratorio, per la nichelatura chimica di 18 *H/S*, scelto come riferimento per le analisi. Sono tabulate le condizioni reali di lavoro che si è riusciti ad ottenere, registrate all'inizio e al termine dell'esperimento, gli spessori misurati del nichel depositato su ogni *heatsink*, lo spessore minimo, medio, e massimo riscontrato nel lotto; seguono i quattro valori estremi (due minimi e due massimi) di percentuale di fosforo nel deposito, le concentrazioni di nichel e fosforo non reagiti residue nel bagno di fine nichelatura e l'aspetto visivo medio degli *H/S* ottenuti.

Tali parametri sono il punto di partenza e di confronto per le prove che vedono mutare, prima singolarmente poi in modalità incrociata, le variabili temperatura, pH, concentrazione dei chimici e numerosità dei pezzi.

N° heatsink	T _{design} (°C)	pH _{design}	NiCl ₂ [g/l]	NaH ₂ PO ₂ [g/l]
18	78-80	5.2	405	500

Tabella 3.1 Tabella riassuntiva che riporta le condizioni definite di progetto (design), cioè i valori delle variabili (numero di dissipatori di calore, temperatura, pH, e concentrazioni iniziali di cloruro di nichel e di ipofosfito di sodio) che identificano lo standard considerato valido.

T _{rif. iniziale} (°C)	78.7
pH _{rif. iniziale}	5.28
N° heatsink	18
Spessore heatsink (µm)	[3.78 3.67 3.62 3.56 3.62 3.8 3.81 3.81 3.7 3.56 3.59 3.62 3.93 3.6 4 3.64 4.05 3.6]
Spessore min (µm)	3.56
Spessore max (µm)	4.05
Spessore med (µm)	3.72
T _{rif. finale} (°C)	76
pH _{rif. finale}	4.4
%P min (m/m)	9.152
%P min (m/m)	9.21
%P MAX (m/m)	9.236
%P MAX (m/m)	9.331
Ni residuo (g/l)	1.18
P residuo (g/l)	1.2
Aspetto visivo	Lucido, cdf

Tabella 3.2 Tabella che riporta le condizioni operative del test di laboratorio, effettuato per la nichelatura di 18 H/S, scelto come riferimento per le successive analisi. Sono tabulati: le condizioni reali, iniziali e finali, dell'esperimento, lo spessore di nichel misurato per ogni heatsink, lo spessore minimo, massimo e medio riscontrato nel lotto; i quattro valori estremi (due minimi, due massimi) delle percentuali di fosforo nel deposito, le concentrazioni residue di nichel e fosforo non reagiti nel bagno e l'aspetto visivo medio dei pezzi. La scrittura "cdf", nella definizione dell'aspetto visivo, è un'abbreviazione della nomenclatura usata in azienda "grigio canna di fucile".

Ogni prova prevede la compilazione di una scheda operativa strutturata in modo analogo a quella appena proposta per il test di riferimento.

Qui di seguito per ogni esperienza effettuata si procede al commento dei risultati mediante la lettura di grafici, i cui dati sono estrapolati dalle relative schede operative riportate a fine capitolo in Appendice.

3.1.1 Modifica di temperatura

Modificare la temperatura significa cambiare la cinetica del processo accelerando o rallentando il meccanismo di reazione. Il punto focale risulta quindi la temperatura d'innesco

della procedura di deposizione, corrispondente, nel caso in esame, alla situazione termica del bagno al momento dell'immersione degli *heatsink*.

Da alcune prove preliminari è emerso che l'intervallo di variazione ragionevole per la temperatura oscilla tra gli estremi 74°C e 82°C e che un incremento della temperatura di 2 °C è tale da comportare effetti evidenti nel deposito, specificatamente nello spessore di nichel e nella percentuale di fosforo.

Prendendo come intervallo standard di riferimento 78-80 °C, e considerando che al di sopra degli 82°C (valore già limite) il processo in laboratorio non è più controllabile, si sono scelti per le analisi i quattro intervalli di temperatura 74-76 °C, 76-78 °C, 78-80°C (standard) e 80-82°C. Per ogni intervallo si esegue un esperimento con temperatura iniziale interna all'intervallo considerato.

Rimandando alla Tabella A in Appendice, si riportano qui di seguito i grafici esplicativi del comportamento dei parametri di valutazione (spessore, %P, e concentrazioni finali di nichel e fosforo) al modificarsi della variabile termica, con gradienti di 2°C.

Considerando la Figura 3.1, che riporta gli spessori di ogni *heatsink*, per i diversi intervalli di temperatura, emerge una leggera dispersione del dato. Si è scelto di inserire una linea di tendenza (regressione lineare) per ogni scarto termico per facilitare la lettura dell'immagine.

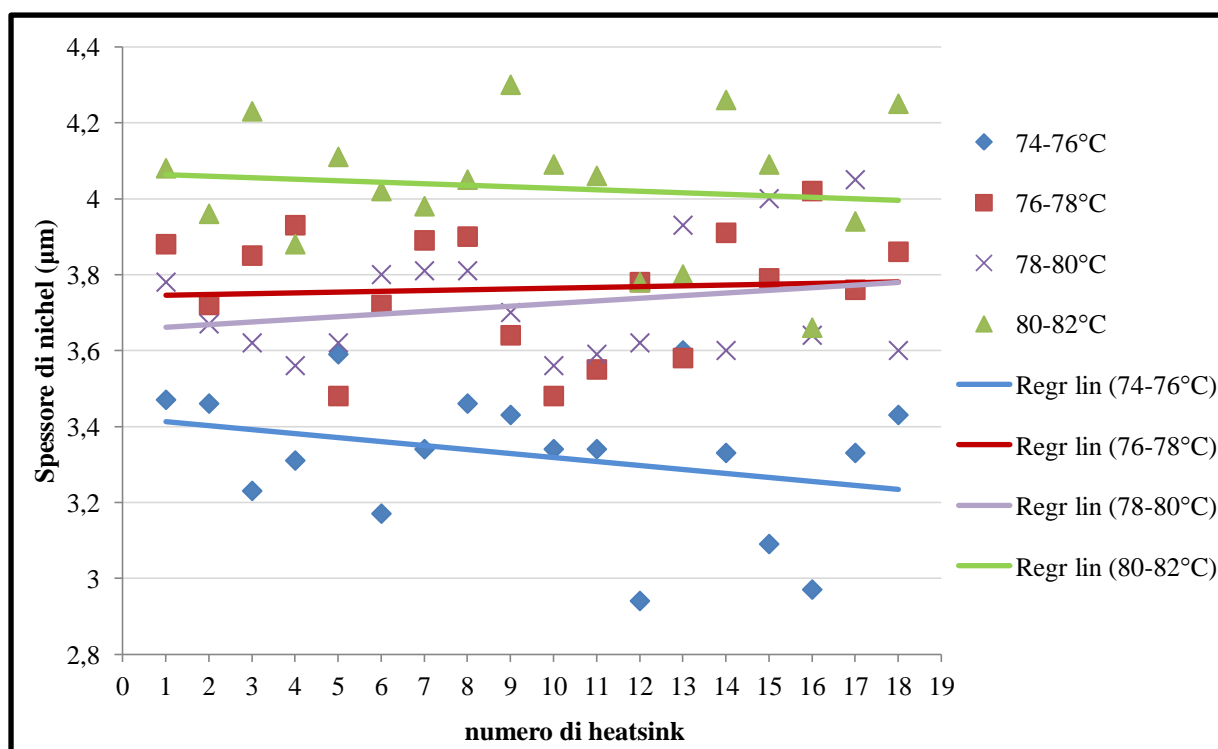


Figura 3.1 Grafico che riporta l'andamento degli spessori di nichel al modificarsi dell'intervallo termico adottato.

All'aumentare della temperatura di inizio processo, la reazione di riduzione degli ioni nichel, presenti nel bagno come cloruri, spinge maggiormente nella direzione dei prodotti provocando un accrescimento dello spessore di nichel nel deposito.

Tuttavia appare evidente come i dati, relativi agli spessori degli H/S nichelati, nei range 76-78°C e 78-80°C non sono graficamente indistinguibili. Ciò è spiegabile considerando che la variabilità estrinseca della deposizione non viene modificata oscillando tra 76°C e 80°C. Lo spessore medio che si deposita infatti è molto simile (3.73 e 3.76 con un errore strumentale del 5%).

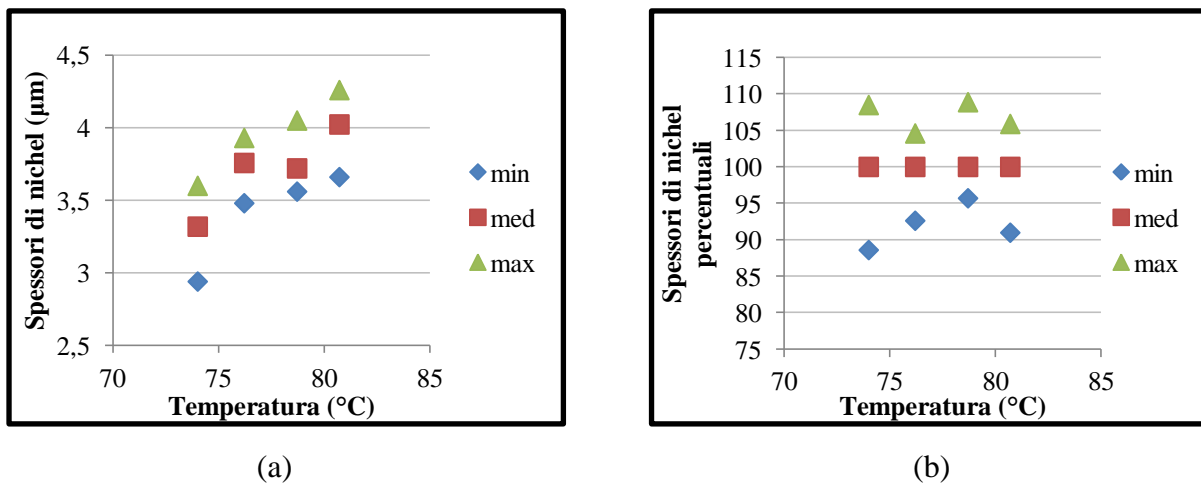


Figura 3.2 Andamento degli spessori di nichel minimi e massimi rispetto al valore medio in termini assoluti (a) e in termini percentuali (b).

L'andamento dello spessore di nichel depositato in funzione della variazione termica può risultare ancora più chiaro riportando sul grafico non i valori di tale parametro per singolo *heatsink* ma facendo riferimento ai valori medi, minimi e massimi. L'interpretazione grafica è stata data in termini assoluti (Figura 3.2a) ed in termini percentuali (Figura 3.2b). La prima rispecchia l'andamento già visto nella Figura 3.1, nonché un incremento dello spessore del deposito con la temperatura, mentre la seconda focalizza l'attenzione sulla dispersione dei dati dei test, rispetto al valore medio calcolato, mettendo in evidenza i punti dove la differenza, tra curva dei massimi e dei minimi rispetto alla media, è minore.

Anche la precipitazione del fosforo è influenzata positivamente dall'intervento della temperatura: come dimostra la Figura 3.3, il fosforo precipita in dosi superiori, amalgamandosi al nichel in percentuali più elevate.

Questo aumento non è però graduale: in corrispondenza del passaggio tra 76-78°C e 78-80°C si ha un'impennata nel valore percentuale di fosforo probabilmente conseguente al superamento di barriere energetiche secondarie.

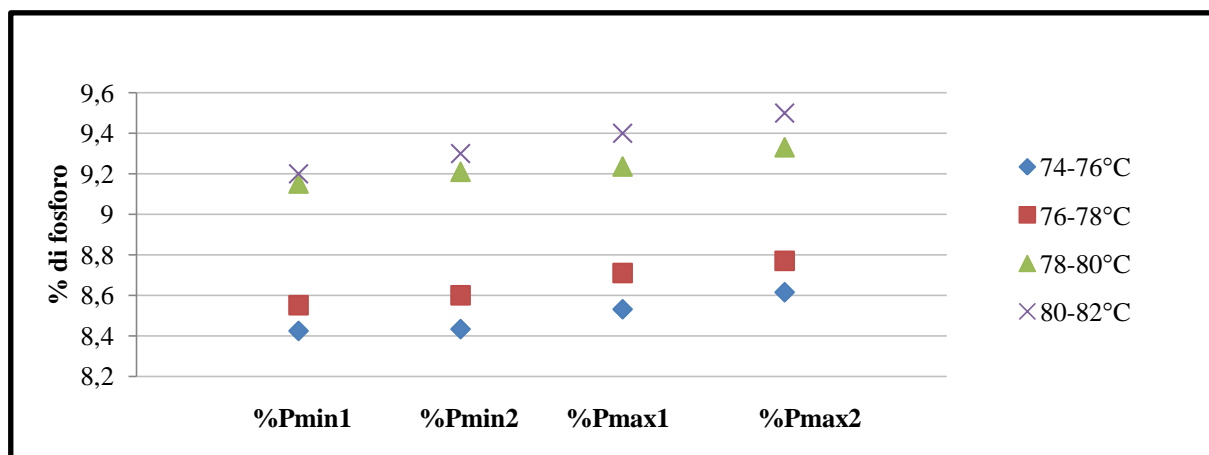


Figura 3.3 Grafico che riporta l'andamento delle percentuali di fosforo al modificarsi dell'intervallo termico adottato.

Al termine di ogni processo il bagno di nichelatura esausto è stato sottoposto a titolazione per individuare la concentrazione residua di nichel e fosforo non reagiti. La Tabella 3.3 riprende, dalle schede operative di fine capitolo, i valori risultati da tale procedura per ogni analisi condotta nei diversi range termici.

Tabella 3.3 Concentrazioni finali di nichel e fosforo (g/l) nei bagni esausti di nichelatura a diverse temperature iniziali, calcolate mediante tecnica di titolazione

Temperatura (°C)	74-76	76-78	78-80	80-82
[Ni] _{finale} (g/l)	1.27	1.16	1.18	1.06
[P] _{finale} (g/l)	1.36	1.31	1.2	1.15

Portando a grafico i dati (Figura 3.4) emerge chiaramente come, dal punto di vista dell'obiettivo di minimizzazione degli scarti chimici, lavorare alle alte temperature comporta una riduzione, nel bagno di eliminazione, di entrambi gli elementi chimici in esame.

Il fosforo cala quasi linearmente all'aumentare della temperatura mentre il nichel tra i 76°C e gli 80°C non subisce grosse variazioni.

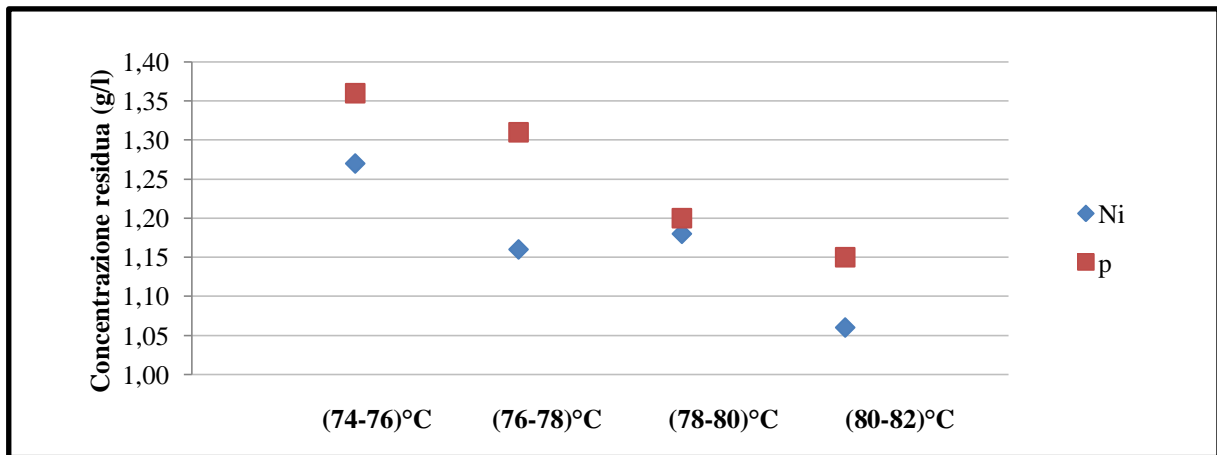


Figura 3.4 Grafico che riporta l'andamento delle concentrazioni finali di nichel e fosforo nel bagno residuo al modificarsi dell'intervallo termico adottato.

L'aspetto visivo degli *heatsink* nichelati non è, nell'intervallo complessivo tra 74°C e 82°C considerevolmente influenzato dalle variazioni termiche: tutti i pezzi appaiono lisci e color grigio “canna di fucile” come richiesto.

Complessivamente l'aspetto termico influisce positivamente su tutti i parametri di valutazione presi in esame e questa considerazione potrebbe indurre ad aumentare notevolmente la temperatura d'esercizio delle vasche in impianto per cercare la massima efficienza. Un'ipotesi di incremento non è da scartare, ma non bisogna sottovalutare il pericolo di decomposizione della soluzione e dell'innesco di autocatalisi del bagno, che diviene molto più suscettibile quando si sale oltre gli 80 °C.

3.1.2 Modifica di pH

La seconda variabile presa in esame è il pH del bagno di nichelatura; il riferimento è stato individuato in condizione acida della soluzione, con valore di pH all'incirca 5.2 (temperatura 78-80°C e 18 pezzi).

Per realizzare concretamente la variazione di tale parametro, in laboratorio, si è adoperato acido succinico in forma polverulenta, per acidificare le condizioni nel *beaker* di reazione, mentre per salire nella scala dei pH, verso la zona basica, si è fatto uso di soda caustica.

Immettendo pochi granelli dell'acido e poche gocce di soda, quasi istantaneamente mescolati dall'azione di agitazione provocata dall'ancoretta magnetica, si ottiene una rapida modificazione di pH, registrata continuamente dalla sonda del pH-metro.

Regolare il pH, secondo le diverse esigenze di indagine, si rispecchia in un intervento di modificazione della cinetica di processo, considerato che la velocità di sviluppo di idrogeno molecolare, di deposizione di nichel e di fosforo sono funzione dell'acidità del bagno.

Per comprendere l'andamento dello spessore di nichel e della percentuale di fosforo nel deposito è necessario considerare il meccanismo reattivo; da questo emerge come l'ossidazione degli ioni ipofosfito a ioni metafosfito, reazione (3.1), il simultaneo aggregamento degli ioni metafosfito con acqua per generare ioni fosfito, reazione (3.2), e la riduzione di ioni nichel a nichel metallico, reazione (3.3), sono complessivamente favoriti da un alto pH della soluzione.

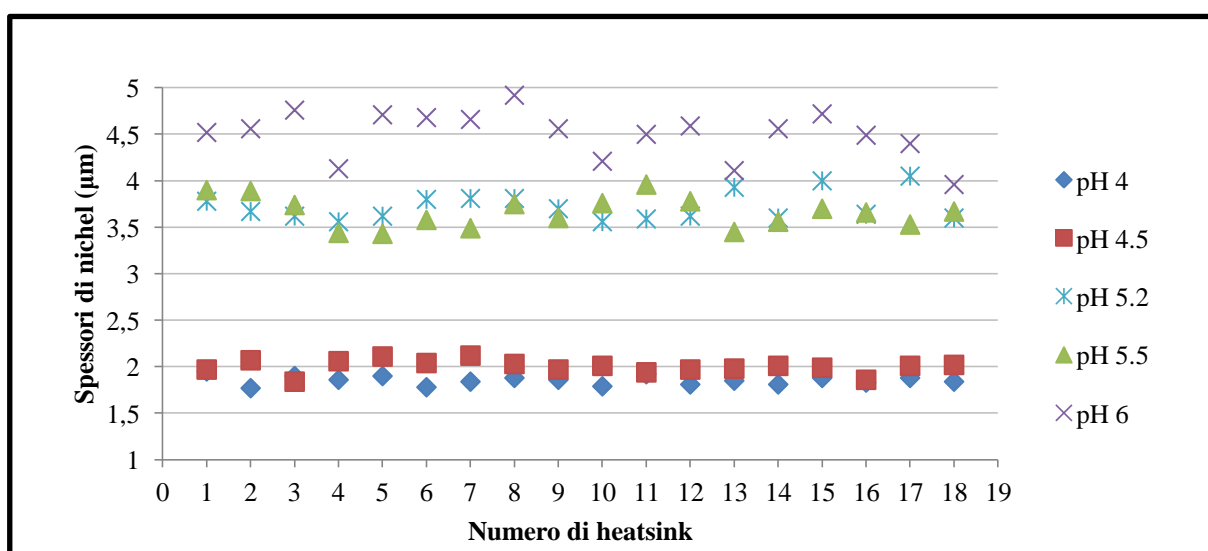


Figura 3.5 Grafico che riporta l'andamento degli spessori di nichel al modificarsi del pH del bagno.

La Figura 3.5 (ottenuta dalla Tabella B riportata in Appendice) fornisce una rappresentazione grafica immediata di tale fenomeno che, concretamente, conduce ad una crescita dello spessore di nichel più la soluzione diviene basica. Si nota come le due curve parametriche riferite al pH 5.2 e al pH 5.5 non si scostano troppo l'una dall'altra, conseguenza del fatto che, in questa posizione della scala di acidità, una variazione di pH di 0.3 circa non ha rilevanti impatti sullo spessore del deposito.

Le osservazioni appena espresse consiglierebbero di aumentare il pH di reazione per incentivare la deposizione di nichel; la Figura 3.6a e la Figura 3.6b (relative alla Tabella B in Appendice) mostrano invece come lo scostamento dei picchi massimi e minimi di nichel, rispetto al valore medio di spessore di quest'ultimo, cresca spostandosi verso tenori basici. Fa eccezione la situazione a pH 5.2 (il riferimento), che presenta scarti accettabili. La Figura 3.6a da una rappresentazione del comportamento in termini assoluti, cioè per mezzo dei valori

massimi, minimi e medi effettivamente rilevati, la Figura 3.6b in percentuali della media. Di conseguenza è preferibile mantenere un valore di pH intermedio che garantisca uno spessore di nichel adeguato approssimativamente costante su tutti gli *heatsink*.

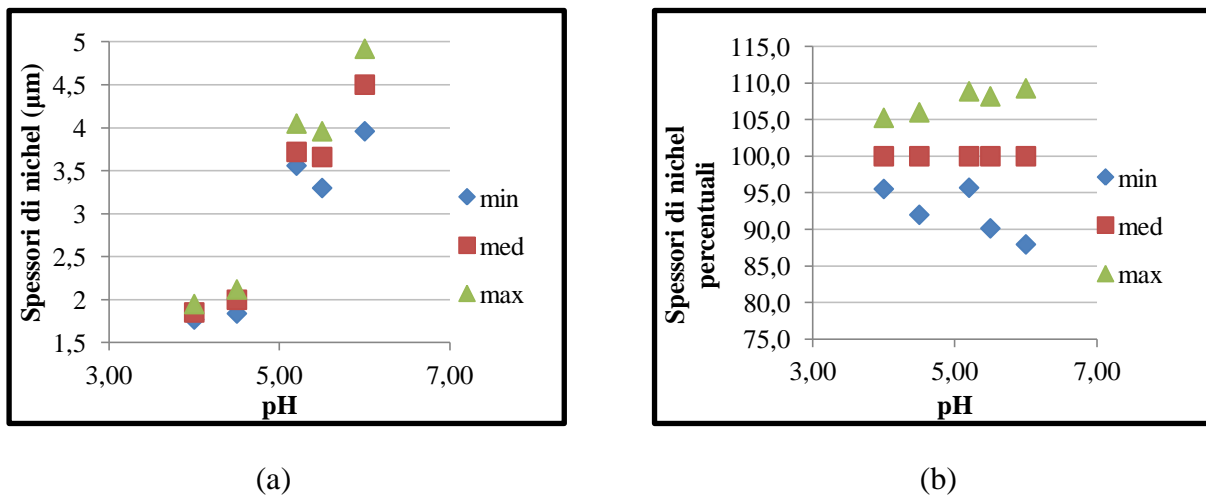


Figura 3.6 Andamento degli spessori di nichel minimi e massimi rispetto al valore medio in termini assoluti (a) e in termini percentuali (b).

A differenza delle reazioni elementari viste precedentemente la reazione (3.4), che descrive la riduzione e conseguente precipitazione di fosforo, è rallentata da un pH alto.



Ecco spiegato il motivo, in termini di cinetica, per il quale, come evidenziato in Figura 3.7 (ottenuta dalla Tabella B in Appendice), più il bagno è basico minore risulta la percentuale di fosforo nel deposito.

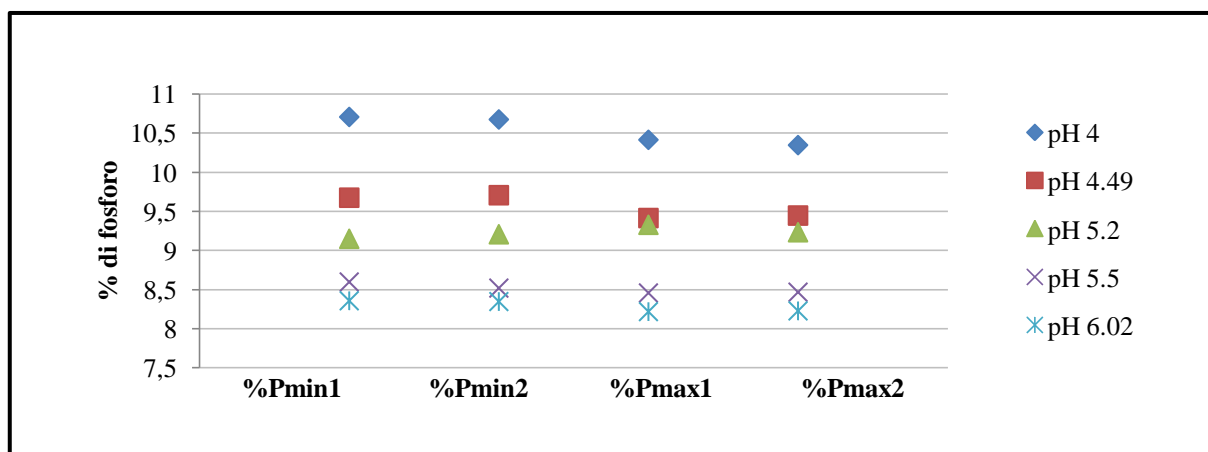


Figura 3.7 Grafico che riporta l'andamento delle percentuali di fosforo al modificarsi del pH del bagno.

Al termine di ogni test, effettuato in diverse condizioni di pH, sono state eseguite le analisi dei bagni esausti e tabulati i residui di nichel e fosforo presenti (Tabella 3.4).

Tabella 3.4 Concentrazioni finali di nichel e fosforo nei bagni esausti di nichelatura a diversi valori di pH iniziali, calcolate mediante tecnica di titolazione

pH	4.00	4.5	5.2	5.5	6
[Ni] _{finale} (g/l)	1.69	1.73	1.18	1.23	0.95
[P] _{finale} (g/l)	1.02	1.16	1.2	1.31	1.41

I risultati di titolazione, espressi in forma grafica in Figura 3.8, rispecchiano ciò che avviene nel deposito. La crescita del pH causa, sugli *heatsink*, il depositarsi di uno spessore maggiore di nichel e quindi nel bagno di scarto si presenta una presenza minore di tale elemento; allo stesso tempo, la percentuale di fosforo in lega cala e l'elemento si ritroverà in concentrazioni maggiori nella soluzione a fine reazione.

Nel grafico l'intersezione delle curve corrisponde al punto ottimale di lavoro (pH 5.2) dove entrambi gli elementi, fosforo e nichel, sono minimi al termine del processo.

La valutazione dell'aspetto visivo ha evidenziato come per valori troppo basici gli *heatsink* tendano essere più opachi e lattiginosi, probabile conseguenza di un deposito più spesso ma meno regolare e ordinato.

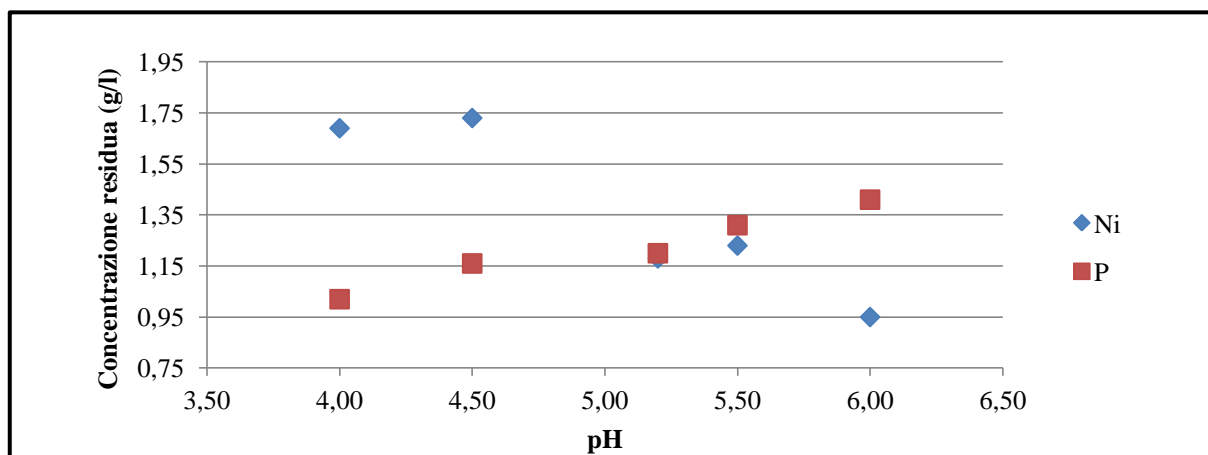


Figura 3.8 Grafico che riporta l'andamento delle concentrazioni finali di nichel e fosforo nel bagno residuo al modificarsi del pH iniziale del bagno.

3.1.3 Modifica del numero di pezzi

Si prenda in considerazione la Tabella 3.2 ed in particolare le caselle dedicate alla registrazione dello spessore medio degli *heatsink* e delle concentrazioni finali di nichel e fosforo nel bagno di reazione. Tali valori delineano uno spessore di nichel adeguato e delle concentrazioni finali dei reagenti, ovviamente ridotte rispetto alla partenza, ma ancora buone. Proprio a conseguenza di tale evidenza sperimentale riscontrata, non è stata scartata l'ipotesi di un'indagine che ha come obiettivo l'aumento della numerosità degli *heatsink*. La possibilità di ottenere risultati soddisfacenti con un numero di pezzi maggiore si tradurrebbe sicuramente in una miglior produttività dell'impianto (in termini di pezzi/ora) e potenzialmente in un calo delle concentrazioni residue nel bagno da mandare allo scarico.

Si è scelto di operare con una variazione cautelativa, del numero di *heatsink*, del 15% e, per dare completezza e affidabilità allo studio, si è operato sia con un incremento che con una diminuzione di tale percentuale rispetto allo standard. Sono state quindi condotte un certo numero di prove con 15 *heatsink* (decremento del 15% rispetto a 18) e altrettante con 21 *heatsink* (incremento del 15% rispetto a 18).

Concretamente si è continuata ad adottare la tecnica di disposizione mediante catenelle, di filo di rame, rispettivamente con tre pezzi ciascuna: cinque catenelle per 15 H/S, sette catenelle per 21 H/S.

Per lo studio del comportamento dei parametri, quali gli spessori di nichel, le percentuali di fosforo, le concentrazioni finali dei bagni di reazione e l'aspetto visivo dei pezzi si fa riferimento alla Tabella C, riportata in Appendice, nella quale sono inserite le schede operative relative a due prove per ogni variazione nel numero di pezzi.

Modificare la quantità di dissipatori nel bagno corrisponde a mutare la superficie a disposizione per la deposizione della lega nichel-fosforo: intuitivamente più pezzi significano maggiore superficie, sulla quale nichel e fosforo possono distribuirsi, viceversa meno pezzi calano l'area predisposta alla nichelatura.

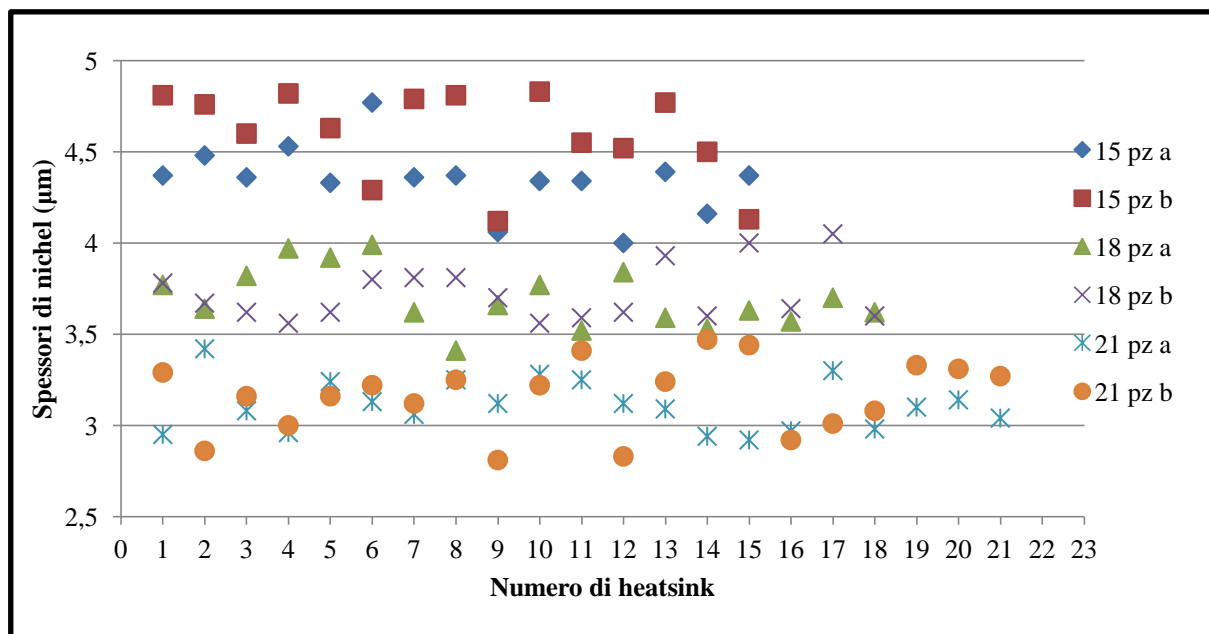


Figura 3.9 Grafico che riporta l'andamento degli spessori di nichel al modificarsi del numero di pezzi nichelati.

Non essendo in alcun modo intaccata la cinetica del processo, in quanto temperatura e pH restano inalterati se confrontati con lo standard, la dose di nichel che precipita durante la reazione non cambia. Tuttavia il nichel presente in soluzione, che generalmente si consuma quasi totalmente durante i cinquanta minuti di reazione, tende a distribuirsi più equamente possibile su tutta la superficie; si ottiene quindi, al crescere degli *heatsink* nel beaker, uno spessore minore del deposito, ma comunque in specifica, come evidenzia la Figura 3.9.

Ancora più immediata è la lettura di questo fenomeno nella Figura 3.10a, che evidenzia l'andamento dei valori minimi e massimi di spessore, nelle sei prove prese in esame, rispetto alla media di ogni test. In Figura 3.10b gli stessi dati sono espressi in termini percentuali (dove i valori medi di ogni prova corrispondono al 100%).

È evidente come gli scostamenti dagli spessori medi siano di piccole entità a conferma del fatto che le condizioni, di temperatura, pH e concentrazioni dei reagenti in uso (corrispondenti a quelle standard) sono molto affidabili e minimizzano la dispersione del dato.

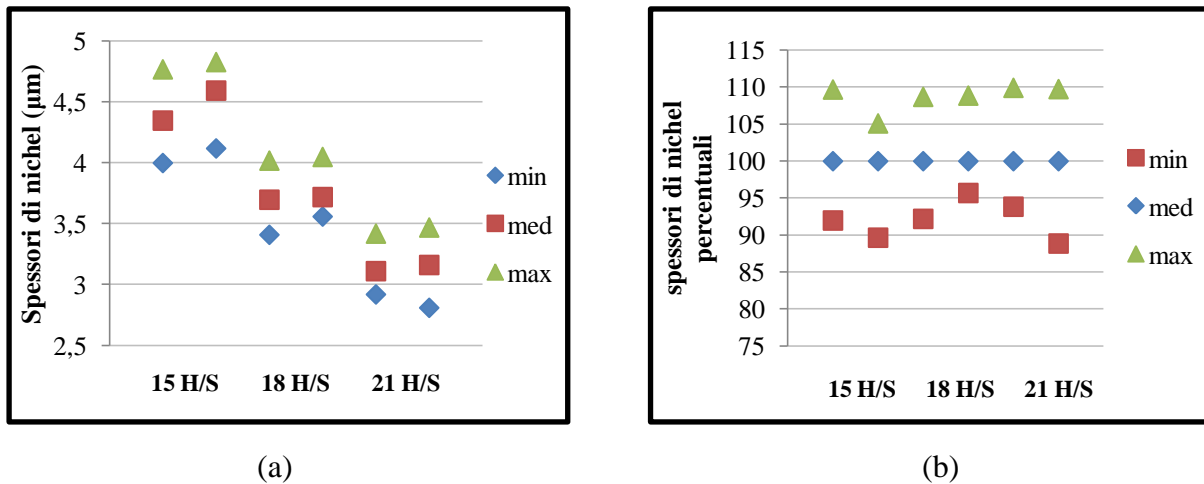


Figura 3.10 Andamento degli spessori di nichel minimi e massimi rispetto al valore medio in termini assoluti (a) e in termini percentuali (b). 1 e 2 15 pz, 3 e 4 18 pz, 5 e 6 21 pz.

Il comportamento del fosforo differisce totalmente da quello discusso per il nichel, senza presentare cambiamenti legati alla modificazione della numerosità dei pezzi da nichelare (Figura 3.11). La spiegazione è nella particolare struttura del deposito e nel ruolo regolatore del rapporto Ni/P in lega, che si mantiene sempre pressoché costante se non muta la cinetica della reazione. Non essendo presenti modificazioni cinetiche (perché il numero di pezzi modifica solo la superficie a disposizione), la quantità di fosforo nel deposito in realtà aumenta se il nichel cresce (diminuzione del numero di pezzi), e viceversa scende se questo cala (aumento del numero di pezzi): Ni/P si mantiene così costante.

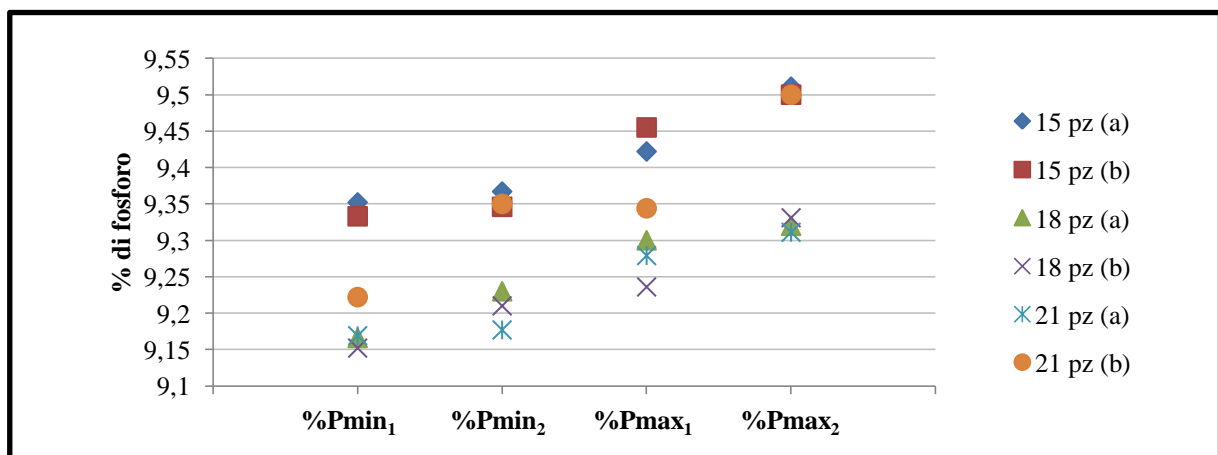


Figura 3.11 Grafico che riporta l'andamento delle percentuali di fosforo al modificarsi del numero di heatsink nichelati.

L'aspetto visivo non muta con significatività tra 15, 18 e 21 pezzi, a conferma che il deposito (nichel-fosforo) è distribuito regolarmente.

Dimostrato quindi che la quantità di nichel e fosforo che precipitano sono unicamente funzione di parametri correlati alla cinetica del processo e che la variabile numero di pezzi non appartiene a questa categoria, è chiaro come le concentrazioni finali di tali elementi non subiscono variazioni importanti (Figura 3.12).

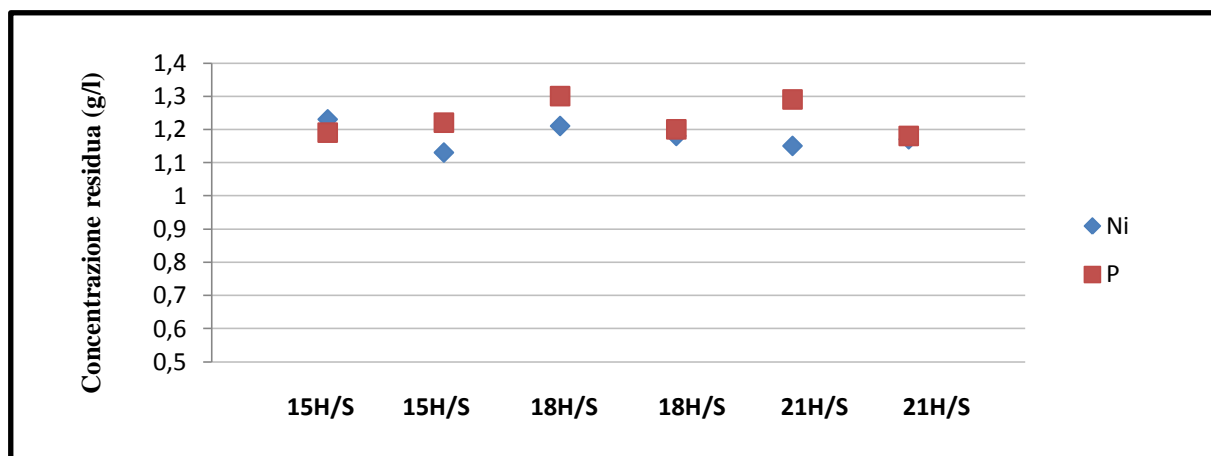


Figura 3.12 Grafico che riporta l'andamento delle concentrazioni finali di nichel e fosforo nel bagno residuo al modificarsi del numero di heatsink nichelati.

Lo studio ha chiarito come, al modificarsi della quantità di oggetti da nichelare, il bilanciamento di massa dei composti avvenga solo sullo spessore e non sulla composizione dello scarico, cioè sulla concentrazione di reagenti non reagiti presenti in esso. Adottare, cioè, questa modifica in impianto può portare ad un guadagno in termini di pezzi/ora ma non giova al problema dello spreco di chimici nel bagno esausto.

3.1.4 Modifica delle concentrazioni iniziali nel bagno

Viene qui presentata l'ultima esperienza con variazione di un singolo parametro rispetto allo standard: la modifica delle concentrazioni iniziali nel bagno.

In realtà tale sequenza di operazioni non rispecchia quella effettivamente adottata. Disponendo già di considerazioni valide, in merito agli effetti provocati da mutamenti di temperatura, pH e numero di H/S, si è preferito analizzare dapprima in modo incrociato pH e temperatura, e poi, nelle condizioni ottimali, riscontrate in quest'ultima analisi, indagare l'impatto suscitato dalla modificazione delle concentrazioni.

In questo caso le condizioni di riferimento sono modificate e le prove sono condotte a temperatura compresa tra 76°C e 78°C e pH 4.75.

Sono state preparate tre soluzioni madre di ipofosfito di sodio, rispettivamente alla concentrazione di 400 g/l, 500 g/l, 600 g/l, e tre soluzioni madre di cloruro di nichel alle concentrazioni di 305 g/l, 405 g/l e 505 g/l.

Con riferimento alla Tabella D, in Appendice, la Figura 3.13 evidenzia il comportamento dello spessore di nichel in risposta alle variazioni del bagno. Assumendo 405 g/l e 500 g/l come composizione standard, una riduzione sia di ipofosfito sia, in misura maggiore, di nichel cloruro, abbassa notevolmente lo spessore. Viceversa, aumentando la quantità di tali reagenti in soluzione, si verifica una crescita dello spessore, senza però allontanarsi troppo dallo standard. Ciò fa ipotizzare che il valore medio di quest'ultimo sia già prossimo ai massimi, in tali condizioni operative.

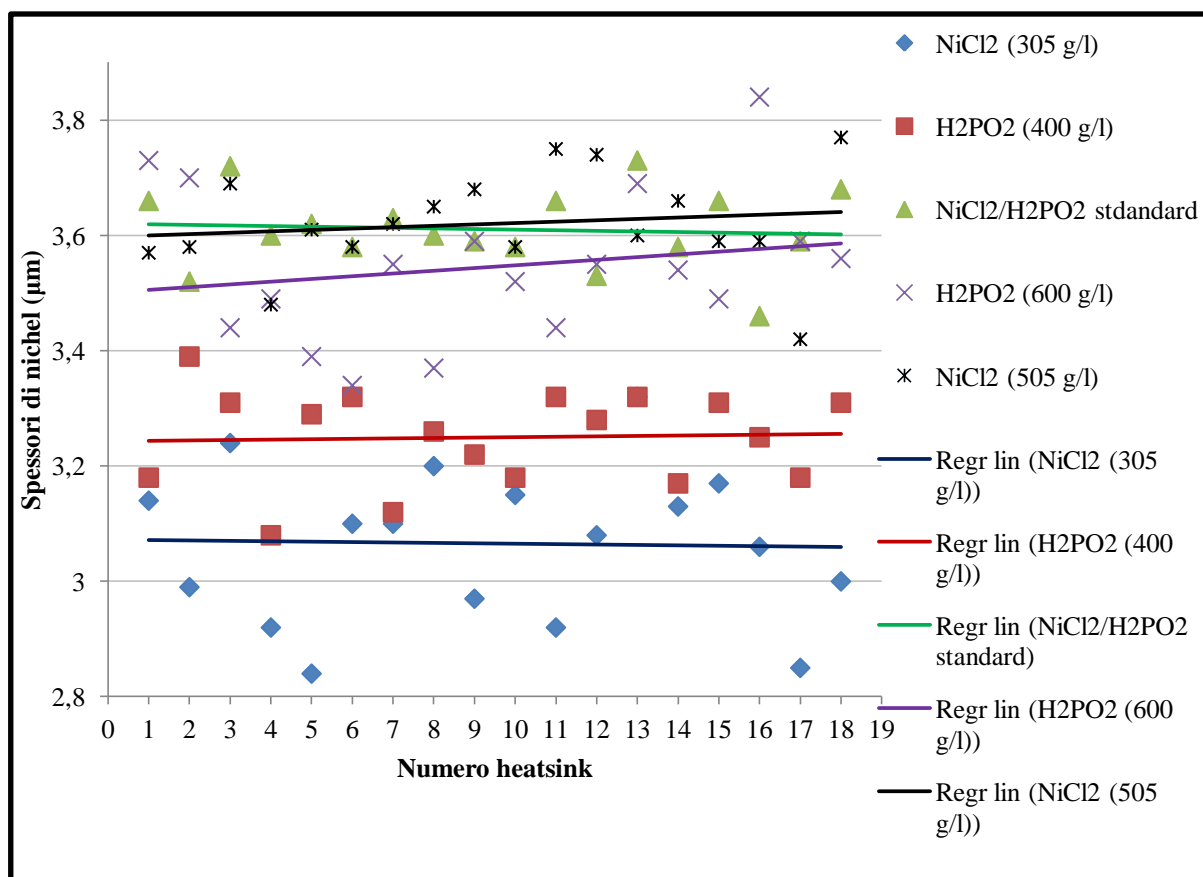


Figura 3.13 Grafico che riporta l'andamento degli spessori di nichel al modificarsi della concentrazione delle soluzioni reagenti iniziali.

La Figura 3.14 sottolinea come ipofosfito e cloruro agiscano in modo opposto sulla percentuale di fosforo in lega: quest'ultima subisce un calo al crescere della concentrazione di nichel cloruro e un incremento all'aumentare della concentrazione di ipofosfito.

Inserire nel bagno di nichelatura chimica le specie in proporzioni diverse da quelle standard adottate, agisce sull'andamento della reazione, assegnando di volta in volta il ruolo di

reagente limitante al composto presente in difetto. Così, ad esempio, nel caso della modificazione dell'ipofosfito, nella condizione 405 g/l NiCl_2 -400 g/l NaH_2PO_2 , l'ipofosfito arresta la reazione venendo consumato quasi del tutto a differenza del cloruro che rimarrà in esubero nel bagno finale; mentre nella condizione 405 g/l NiCl_2 -600 g/l NaH_2PO_2 , è il cloruro l'agente limitante che si consuma in quantità pari alla prova standard, lasciando questa volta un eccesso di fosforo.

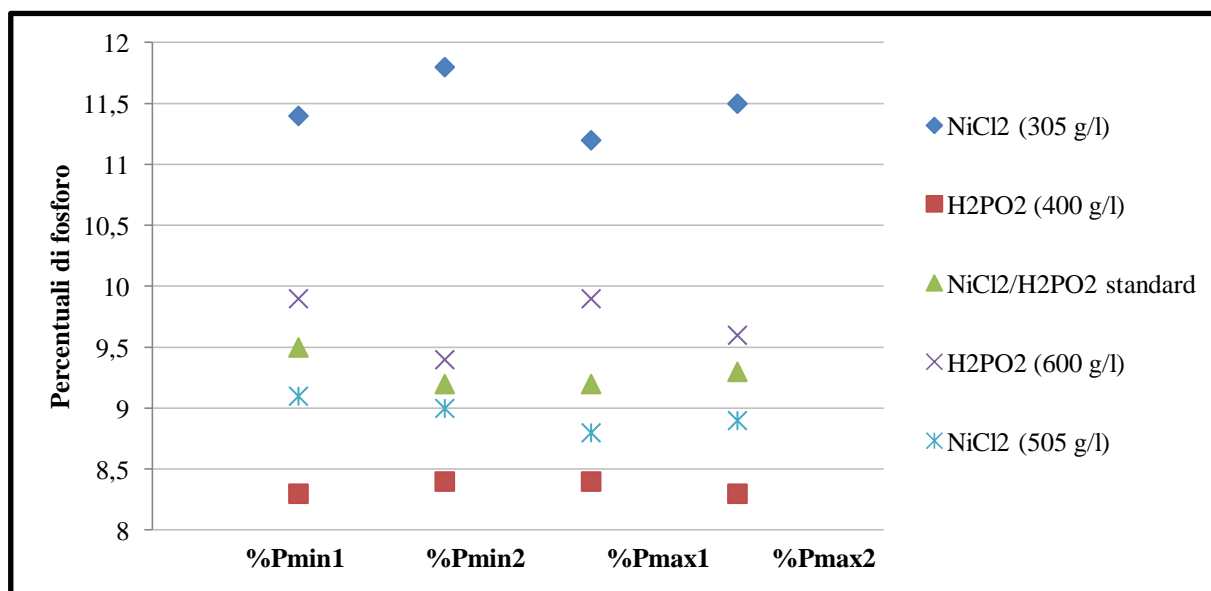


Figura 3.14 Grafico che riporta l'andamento delle percentuali di fosforo al modificarsi delle concentrazioni iniziali delle soluzioni reagenti.

I comportamenti appena descritti, e i corrispondenti per la variazione della concentrazione del cloruro di nichel, sono rappresentati graficamente in Figura 3.15 e tabulati in termini quantitativi in Tabella D (in Appendice). In entrambi i casi l'intersezione delle distribuzioni è in corrispondenza della composizione 405 g/l di NiCl_2 e 500 di NaH_2PO_2 , definita per questo ottimale.

Non si registrano nelle varie prove modifiche sostanziali dell'aspetto visivo.

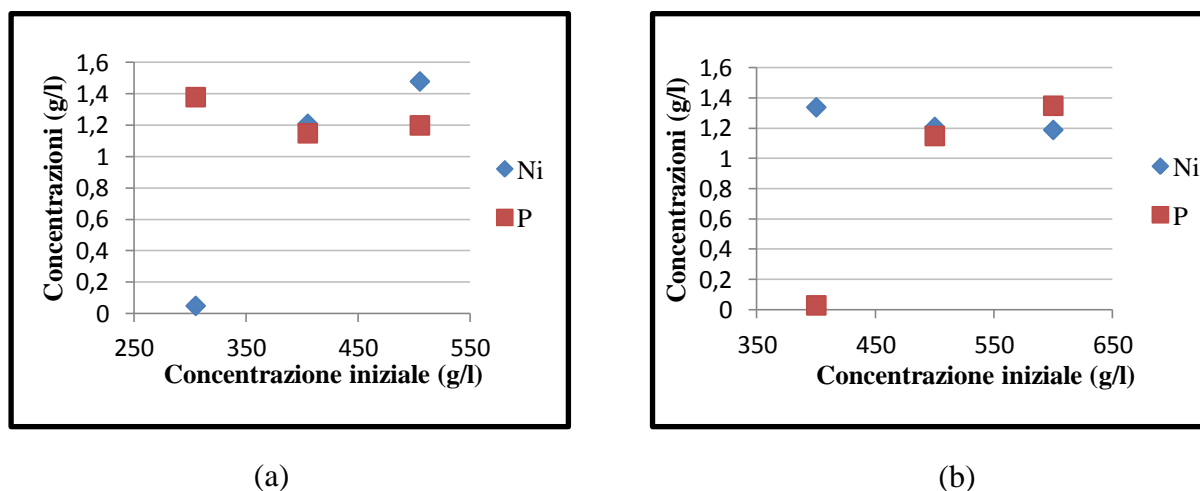


Figura 3.15 Grafico che riporta l'andamento delle concentrazioni finali di nichel e fosforo nel bagno residuo (a) al modificarsi della concentrazione iniziale di NiCl₂ con NaH₂PO₂ costante a 500 g/l, (b) al modificarsi della concentrazione di NaH₂PO₂ con NiCl₂ costante a 405 g/l.

3.2 Prove a variazione incrociata

Lo studio dell'incidenza delle singole variabili in gioco, nella dinamica di processo, è essenziale ma non sufficiente per poter capire in quale situazione la reazione procede al meglio. Si affiancano così una serie di test con modificazione contemporanea di più parametri.

Nel caso preso in esame si è notato, a conferma di quanto in letteratura già genericamente suggerito, come i maggiori effetti siano conseguenti a variazioni di pH e temperatura. Le prove, così dette incrociate, quindi, hanno avuto come oggetto di analisi la variazione di queste ultime. L'utilità di questo studio è richiesta anche dalla necessità di avere delle linee guida d'azione sicure sulla modalità di gestione del pH della reazione, in relazione alle inevitabili variazioni termiche stagionali.

I range termici scelti precedentemente nelle prove a variazione della temperatura iniziale del bagno sono 74-76°C, 76-78°C, 78-80°C, 80-82°C. Scartando il primo (74-76°C), in quanto rischioso per la possibilità di un mancato innesco della reazione, e quello corrispondente allo standard (78-80°C) perché già studiato, restano due gli intervalli dove operare (76-78°C e 80-82°C). Per il pH, secondo quanto appreso nello studio della singola variabile, si è scelto di partire da un valore minimo di 4.25 (non più 4 che porta, come visto, fuori specifica in difetto per lo spessore di nichel) fino ad un massimo di 5.25 (non oltre per non sfiorare in eccesso nello spessore di nichel), con un incremento di 0.25.

Con riferimento alla Tabella E, riportata in Appendice, vengono analizzati in contemporanea i parametri di valutazione e i relativi grafici, riscontrati nelle prove a variazione di pH nei due intervalli termici considerati. Conoscendo già quale comportamento inducono singolarmente,

pH e temperatura, sull'aspetto visivo e sulle concentrazioni residue si è scelto di tralasciare questi parametri.

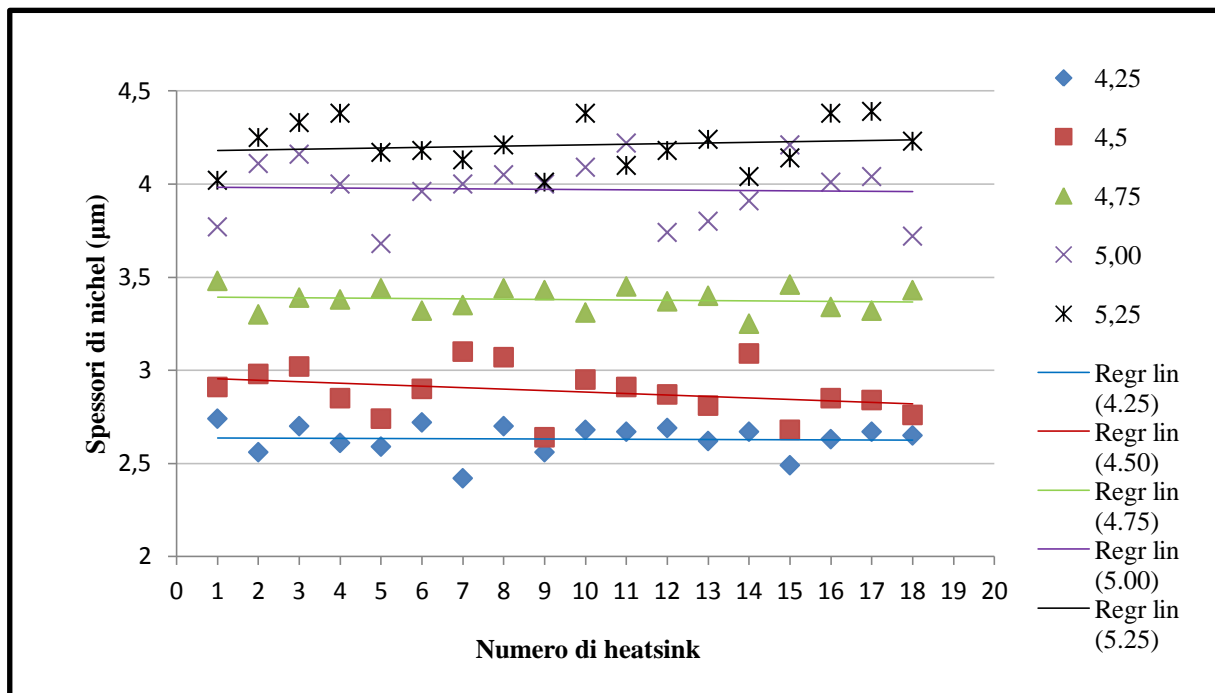


Figura 3.16 Grafico che riporta l'andamento degli spessori di nichel al modificarsi del pH nel range termico 76-78°C.

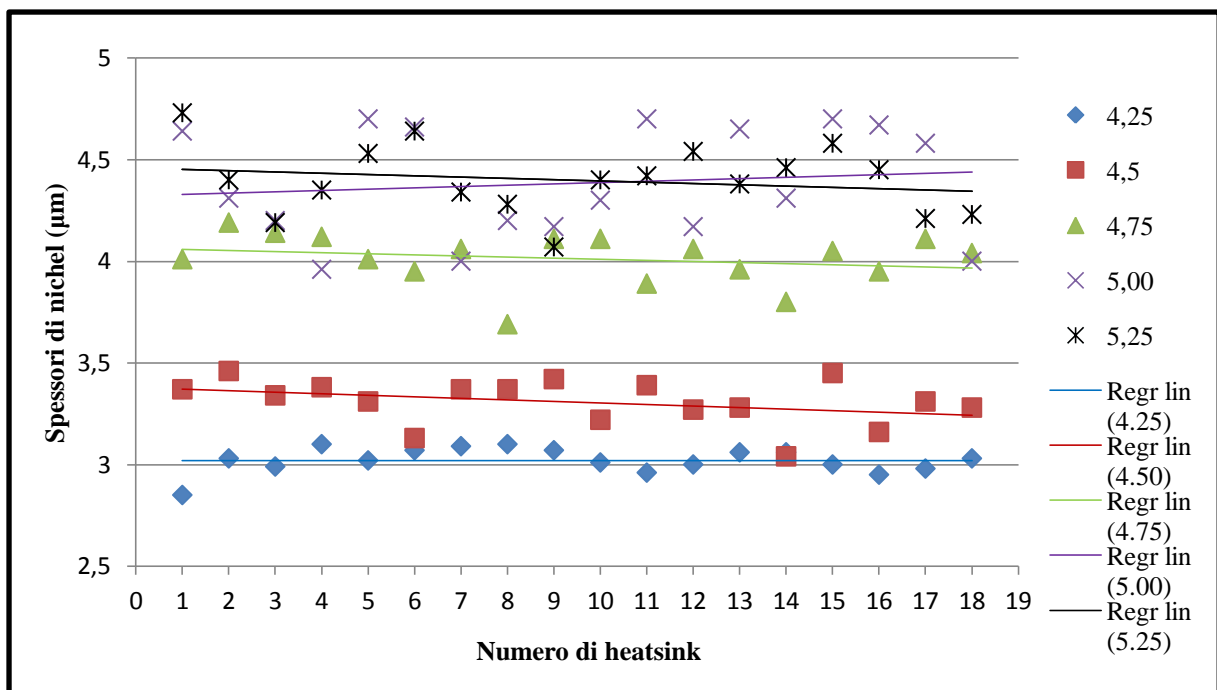


Figura 3.17 Grafico che riporta l'andamento degli spessori di nichel al modificarsi del pH nel range termico 80-82°C.

Operando a temperature inferiori si nota come permane il comportamento di crescita dello spessore di nichel all'aumentare del pH, ma a questo si somma un'accelerazione del processo di deposizione. Le linee di tendenza, in Figura 3.16, evidenziano questo fenomeno, risultando sempre più distanti tra loro al calare dell'acidità della soluzione (lo spessore cresce non linearmente), e poi avvicinandosi d'improvviso nel passaggio da 5 a 5.25 di pH (si è raggiunta una situazione limite di spessore per queste condizioni di nichelatura). Nel range termico superiore (80-82°C) si registra un notevole spostamento dell'asse verticale (Figura 3.17) verso valori maggiori: gli spessori medi, a ciascun pH, figurano notevolmente accresciuti senza scendere, neanche per valori prossimi al pH 4, sotto i 3µm.

Per quanto riguarda il tenore di fosforo nella lega del deposito entrambe le Figure 3.18a e 3.18b confermano il comportamento, già incontrato, di riduzione della percentuale di tale elemento al tendere alla basicità del bagno.

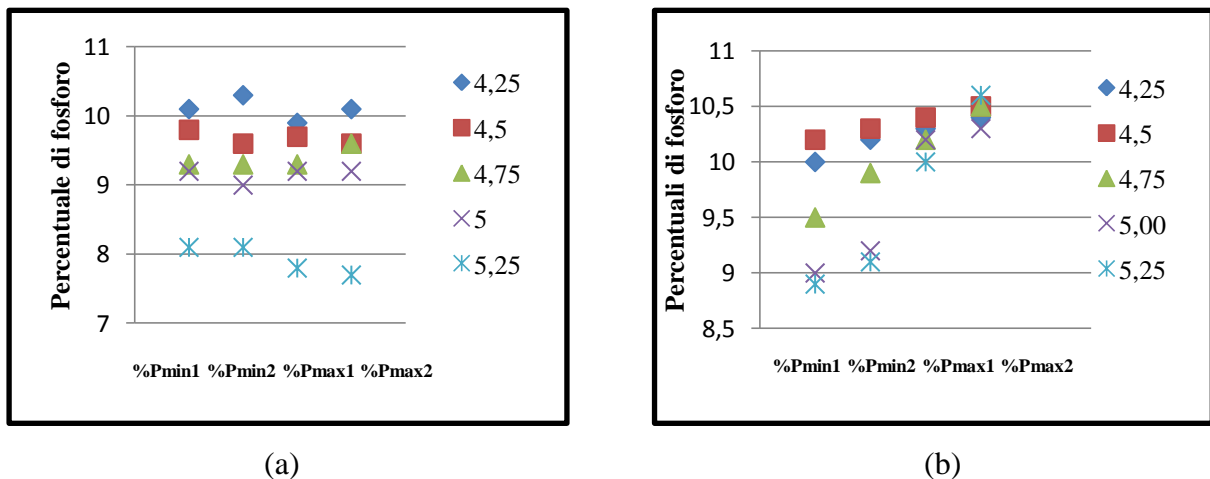


Figura 3.18 Grafico che riporta l'andamento delle percentuali di fosforo al modificarsi del pH (a) nel range termico 76-78°C, (b) nel range termico 80-82°C.

Risulta evidente anche come i valori minimi della percentuale di fosforo siano ben più alti nell'intervallo termico superiore (tra 80°C e 82°C) rispetto a quelli tra 76°C e 78°C.

All'aumentare della temperatura di esercizio cresce il quantitativo di fosforo in lega, ma la Figura 3.18b indica come limite per la percentuale massiva di fosforo un valore di circa 10.5%.

Prendendo in considerazione i valori minimi, medi e massimi registrati in ognuna delle prove è possibile valutare, per entrambe le situazioni termiche, il punto operativo ottimale e il relativo valore di pH.

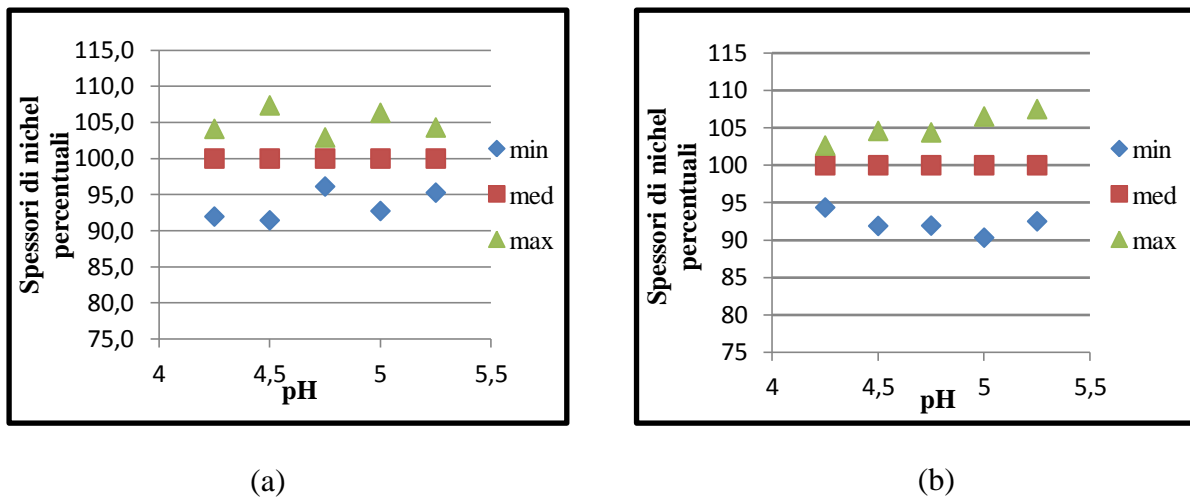


Figura 3.19 Andamento degli spessori di nichel minimi e massimi rispetto al valore medio in termini percentuali (a) nel range termico 76-78°C, (b) nel range termico 80-82°C.

In Figura 3.19a la situazione migliore ricade tra 76°C e 78°C a pH 4.75 (si fa notare che è proprio questo lo standard assunto per le prove a variazione singola di concentrazione dei reagenti, paragrafo 3.1.4), mentre in Figura 3.19b è il valore minimo di pH 4.25 a dare risultati meno dispersi.

3.3 Commento dei risultati

Le prove condotte hanno evidenziato come tra i parametri di valutazione considerati per ogni *heatsink* (spessore di nichel nel deposito, percentuale di fosforo nella lega, aspetto visivo e concentrazioni finali nella soluzione di nichelatura) siano maggiormente influenzati dalle modificazioni controllate delle condizioni operative lo spessore di nichel nel deposito e la percentuale di fosforo. Inevitabilmente correlato al comportamento dei due parametri citati è anche il quantitativo residuo di nichel e fosforo nel bagno esausto. Mentre l'aspetto estetico delle superfici nichelate non subisce sostanziali modifiche se non nelle condizioni limite di lavoro (ad esempio a pH 6).

Per l'aspetto termico, il limite minimo inferiore e il limite massimo superiore di lavoro, al di fuori dei quali il processo non dà garanzia di buon risultato, sono stati individuati in 74°C e 82°C. Internamente a questo range la Figura A evidenzia la presenza di un intervallo ottimale tra 76°C e 80°C e di due bande, una inferiore (74-76°C) e una superiore (80-82°C), meno affidabili della centrale ma da non respingere a priori. Consigliabile è rimanere nella zona definita ottimale. Accidentali fuoriuscite da questa sono controllabili e sopportabili se si limitano ai margini "cuscinetto"(74-76°C,80-82°C).



Figura A Range termico per il processo di nichelatura chimica.

Il pH si è dimostrato un agente “forte” in grado cioè di far subire alle caratteristiche dei pezzi (ovvero quelle proprietà considerate nello studio come parametri di valutazione), modificazioni sostanziali. Anche in questo caso (Figura B) sono stati individuati i *border-line* operativi che evidenziano tra pH 4.75 e pH 5.5 la situazione ottimale.



Figura B Range di pH per il processo di nichelatura chimica.

L’analisi effettuata modificando il quantitativo di *heatsink* nichelati ha dimostrato come il numero di pezzi vada a variare il tenore di fosforo e di nichel senza avere effetti sul bagno finale di nichelatura. Un cambiamento del 15% del volume produttivo (in aumento e in calo) ha comunque condotto alla fabbricazione di dissipatori con caratteristiche adeguate alle specifiche richieste.

Per quanto riguarda le concentrazioni iniziali delle soluzioni reagenti l’analisi in laboratorio ha messo in luce che sia le caratteristiche monitorate degli *heatsink* nichelati, sia le concentrazioni residue nel bagno di scarico trovano vantaggio nella composizione della vasca di nichelatura a 405 g/l di NiCl_2 e 500 g/l di NaH_2PO_2 .

Complessivamente il lavoro sperimentale ha permesso il raggiungimento di una miglior comprensibilità e conoscenza delle dinamiche di processo chiarendo l’impatto che causano le variabili maggiormente coinvolte nella reazione.

Conclusioni

L'obiettivo del tirocinio svolto presso l'Azienda Molex-Zetronic è consistito nello studio di un processo industriale di nichelatura chimica e nell'ottimizzazione di questo, sia dal punto di vista del volume produttivo, cioè dei pezzi/ora prodotti, sia in termini di sprechi nel bagno residuo, cioè della presenza di chimici non reagiti mandati comunque allo scarico.

Per effettuare lo studio, svolto attraverso attività di sperimentazione presso il Laboratorio Chimico dell'azienda, si sono prese in considerazione le variabili temperatura, pH, numero di pezzi (denominati *heatsink*) e concentrazioni iniziali delle soluzioni reagenti. Si è voluto cercare di capire quanto la situazione operativa dell'impianto in marcia fosse lontana dalle condizioni ottimali di lavoro, indagando su come le modificazioni apportate alle variabili considerate impattavano sui risultati di processo.

Sono stati individuati in 74°C e in 82°C rispettivamente il limite minimo inferiore e il limite massimo superiore di lavoro, al di fuori dei quali il processo non dà garanzia di un buon risultato. L'intervallo ottimale riscontrato, all'interno del quale è consigliabile rimanere, è tra 76°C e 80°C. Lo studio ha quindi confermato, però con miglior definizione degli intervalli, le scelte termiche già in uso nell'impianto aziendale.

Per la scelta del pH i margini di sicurezza operativa sono posti tra pH 4.5 e pH 6, e la situazione ottimale indicata è tra 4.75 e 5.5. Per questa variabile la condizione adottata in laboratorio e ricercata in impianto (pH 5.2) ricade nella configurazione ottimale riscontrata nello studio.

Per le concentrazioni delle soluzioni reagenti sia le caratteristiche monitorate degli *heatsink* nichelati, sia le concentrazioni residue nel bagno di scarico trovano vantaggio nella composizione della vasca di nichelatura a 405 g/l di NiCl₂ e 500 g/l di NaH₂PO₂. Tali concentrazioni rispecchiano la configurazione già in uso in impianto.

I risultati dello studio, condotto in "team" con il personale di laboratorio e di produzione dell'azienda e riassunti nel Cap. 3 di questa tesi, sono stati presentati e discussi con la direzione dell'azienda stessa.

L'obiettivo di ottimizzazione riferito ad un aumento del volume produttivo dell'impianto è stato raggiunto. Le prove hanno dato conferma di come sia possibile agire con un incremento del numero di *heatsink* nichelati in ogni rotabarile, senza creare scompensi ai parametri di valutazione dei dissipatori stessi. Successivamente infatti alla presentazione delle conclusioni dello studio, l'azienda ha optato per incrementare del 20% il volume produttivo; constatando, con successo, la fabbricazione di *heatsink* comunque nel rispetto delle specifiche affiancata da un guadagno in termini di pezzi/ora.

Viceversa il tentativo di minimizzare il quantitativo di composti chimici non reagiti nel bagno destinato allo scarico non ha effettivamente trovato una soluzione. Il comportamento dei residui di nichel e fosforo procedeva in maniera opposta, in modo tale da non poter calare l'uno senza inevitabilmente innalzare l'altro; oppure le condizioni delle variabili, necessarie per rendere minimi gli scarti, agivano negativamente sugli *heatsink* e sui parametri di valutazione di questi. Non si è potuto quindi suggerire un approccio valido per risolvere la questione dei residui di nichel e fosforo.

Al di là dei risultati conseguiti, l'aspetto forse più significativo di questa attività sperimentale è stato quello di migliorare in tutti gli addetti la conoscenza dei meccanismi di deposizione dando altresì le indicazioni per una gestione più corretta del processo.

Appendice

Tale sezione riporta in tabelle le condizioni operative dei test di laboratorio analizzati nel Capitolo 3, effettuati modificando in modalità controllata le variabili di processo. Per ogni prova sono tabulati: le condizioni teoriche ricercate, le condizioni reali, iniziali e finali, ottenute nell'esperimento (temperatura e pH); lo spessore di nichel misurato per ogni *heatsink*, lo spessore minimo, massimo e medio riscontrato nel lotto. Seguono i quattro valori estremi (due minimi, due massimi) delle percentuali di fosforo nel deposito, le concentrazioni residue di nichel e fosforo non reagiti nel bagno e l'aspetto visivo medio dei pezzi.

Nella parte dedicata alla descrizione dell'aspetto visivo compare la terminologia “*cdf*” che è un'abbreviazione della nomenclatura usata in azienda grigio “*canna di fucile*”.

Tabella A Schede operative delle prove effettuate mantenendo pH, numero di heatsink e concentrazioni iniziali dei reagenti costanti e variando la temperatura iniziale del bagno. La colonna evidenziata rappresenta la prova assunta come riferimento.

T_{ideale iniziale} (°C)	74-76	76-78	78-80	80-82
pH_{ideale iniziale}	5.2			
T_{reale iniziale} (°C)	74	76.2	78.7	80.7
pH_{reale iniziale}	5.2	5.2	5.28	5.23
N° heatsink	18			
Spessore 1 (µm)	3.47	3.88	3.78	4.08
Spessore 2 (µm)	3.46	3.72	3.67	3.96
Spessore 3 (µm)	3.23	3.85	3.62	4.23
Spessore4 (µm)	3.31	3.93	3.56	3.88
Spessore 5 (µm)	3.59	3.48	3.62	4.11
Spessore 6 (µm)	3.17	3.72	3.8	4.02
Spessore 7 (µm)	3.34	3.89	3.81	3.98
Spessore 8 (µm)	3.46	3.9	3.81	4.05
Spessore 9 (µm)	3.43	3.64	3.7	4.3
Spessore 10 (µm)	3.34	3.48	3.56	4.09
Spessore 11 (µm)	3.34	3.55	3.59	4.06
Spessore 12 (µm)	2.94	3.78	3.62	3.78
Spessore 13 (µm)	3.60	3.58	3.93	3.8
Spessore 14 (µm)	3.33	3.91	3.6	4.26
Spessore 15 (µm)	3.09	3.79	4	4.09
Spessore 16 (µm)	2.97	4.02	3.64	3.66
Spessore 17 (µm)	3.33	3.76	4.05	3.94
Spessore 18 (µm)	3.43	3.86	3.6	4.25
Spessore min (µm)	2.94	3.48	3.56	3.66
Spessore max (µm)	3.6	3.93	4.05	4.26
Spessore med (µm)	3.32	3.76	3.72	4.02
T_{finale} (°C)	70.2	74	76	74.2
pH_{finale}	4.46	4.57	4.4	4.51
%P min (m/m)	8.424	8.551	9.152	9.2
%P min (m/m)	8.433	8.6	9.21	9.3
%P MAX (m/m)	8.531	8.71	9.236	9.4
%P MAX (m/m)	8.615	8.77	9.331	9.5
Ni residuo (g/l)	1.27	1.16	1.18	1.06
P residuo (g/l)	1.36	1.31	1.2	1.15
Aspetto visivo	Lucido, cdf	Lucido, cdf chiara	Lucido, cdf	Lucido, cdf

Tabella B Schede operative delle prove effettuate mantenendo temperatura, numero di heatsink e concentrazioni iniziali dei reagenti costanti e variando il pH iniziale del bagno. La colonna evidenziata rappresenta la prova assunta come riferimento.

T_{ideale iniziale} (°C)	78-80				
pH_{ideale iniziale}	4	4.5	5.2	5.5	6
T_{reale iniziale} (°C)	78.2	78.3	78.7	78.1	78.1
pH_{reale iniziale}	4	4.49	5.28	5.5	6.02
N° heatsink	18				
Spessore 1 (µm)	1.95	1.97	3.78	3.9	4.52
Spessore 2 (µm)	1.77	2.07	3.67	3.89	4.56
Spessore 3(µm)	1.9	1.84	3.62	3.74	4.76
Spessore 4 (µm)	1.86	2.06	3.56	3.44	4.13
Spessore 5 (µm)	1.9	2.11	3.62	3.43	4.71
Spessore 6 (µm)	1.78	2.04	3.8	3.58	4.68
Spessore 7 (µm)	1.84	2.12	3.81	3.49	4.66
Spessore 8 (µm)	1.88	2.03	3.81	3.75	4.92
Spessore 9 (µm)	1.86	1.97	3.7	3.6	4.56
Spessore 10 (µm)	1.79	2.01	3.56	3.76	4.21
Spessore 11 (µm)	1.92	1.94	3.59	3.96	4.5
Spessore 12 (µm)	1.81	1.97	3.62	3.78	4.59
Spessore 13 (µm)	1.85	1.98	3.93	3.45	4.11
Spessore 14 (µm)	1.81	2.01	3.6	3.56	4.56
Spessore 15 (µm)	1.88	1.99	4	3.7	4.72
Spessore 16 (µm)	1.83	1.86	3.64	3.66	4.49
Spessore 17 (µm)	1.88	2.01	4.05	3.53	4.4
Spessore 18 (µm)	1.84	2.02	3.6	3.67	3.96
Spessore min (µm)	1.77	1.84	3.56	3.3	3.96
Spessore max (µm)	1.95	2.12	4.05	3.96	4.92
Spessore med (µm)	1.85	2.00	3.72	3.66	4.50
T_{finale} (°C)	75.3	76	76	75.4	76.3
pH_{finale}	3.87	4.2	4.4	4.97	4.8
%P min (m/m)	10.709	9.677	9.152	8.6	8.36
%P min (m/m)	10.677	9.709	9.21	8.522	8.35
%P MAX (m/m)	10.417	9.417	9.331	8.46	8.221
%P MAX (m/m)	10.349	9.449	9.236	8.47	8.231
Ni residuo (g/l)	1.69	1.73	1.18	1.23	0.95
P residuo (g/l)	1.02	1.16	1.2	1.31	1.41
Aspetto visivo	Lucido, cdf	Lucido, cdf	Lucido, cdf	Lucido, grigio chiaro	Lattiginosi, grigio chiaro

Tabella C Schede operative delle prove effettuate mantenendo pH, temperatura e concentrazioni iniziali dei reagenti costanti e variando il numero di heatsink nel bagno. La colonna evidenziata rappresenta la prova assunta come riferimento.

T_{ideale iniziale} (°C)	78-80					
pH_{ideale iniziale}	5.2					
T_{reale iniziale} (°C)	78.3	78.3	78.4	78.7	78.3	78.4
pH_{reale iniziale}	5.22	5.23	5	5.28	5.24	5.16
N° heatsink	15		18		21	
Spessore 1 (µm)	4.37	4.81	3.77	3.78	2.95	3.29
Spessore2(µm)	4.48	4.76	3.64	3.67	3.42	2.86
Spessore3(µm)	4.36	4.6	3.82	3.62	3.08	3.16
Spessore4(µm)	4.53	4.82	3.97	3.56	2.96	3
Spessore5(µm)	4.33	4.63	3.92	3.62	3.24	3.16
Spessore6(µm)	4.77	4.29	3.99	3.8	3.13	3.22
Spessore7(µm)	4.36	4.79	3.62	3.81	3.06	3.12
Spessore8(µm)	4.37	4.81	3.41	3.81	3.25	3.25
Spessore9(µm)	4.06	4.12	3.66	3.7	3.12	2.81
Spessore10(µm)	4.34	4.83	3.77	3.56	3.28	3.22
Spessore11(µm)	4.34	4.55	3.52	3.59	3.25	3.41
Spessore12(µm)	4.00	4.52	3.84	3.62	3.12	2.83
Spessore13(µm)	4.39	4.77	3.59	3.93	3.09	3.24
Spessore14(µm)	4.16	4.5	3.53	3.6	2.94	3.47
Spessore15(µm)	4.37	4.13	3.63	4	2.92	3.44
Spessore16(µm)			3.57	3.64	2.97	2.92
Spessore17(µm)			3.7	4.05	3.3	3.01
Spessore18(µm)			3.62	3.6	2.98	3.08
Spessore19(µm)					3.1	3.33
Spessore20(µm)					3.14	3.31
Spessore21(µm)					3.04	3.27
Spessore min (µm)	4	4.12	3.41	3.56	2.92	2.81
Spessore max (µm)	4.77	4.83	4.02	4.05	3.42	3.47
Spessore med (µm)	4.35	4.60	3.70	3.72	3.11	3.16
T_{finale} (°C)	75	75.8	75	76	75.6	74
pH_{finale}	4.46	4.68	4.5	4.4	4.31	4.46
%P min (m/m)	9.352	9.333	9.166	9.152	9.169	9.222
%P min (m/m)	9.367	9.346	9.23	9.21	9.177	9.35
%P MAX(m/m)	9.422	9.455	9.3	9.236	9.279	9.344
%P MAX(m/m)	9.511	9.5	9.32	9.331	9.311	9.5
Ni residuo (g/l)	1.23	1.13	1.21	1.18	1.15	1.17
P residuo (g/l)	1.19	1.22	1.3	1.2	1.29	1.18
Aspetto visivo	Lucido, cdf chiara	Lucido, cdf cdf	Lucido cdf chiara	Lucido, cdf cdf	Lucido, cdf chiara	Lucido cdf chiara

Tabella D Schede operative delle prove effettuate mantenendo pH, temperatura e numero di heatsink costanti e variando le concentrazioni iniziali dei reagenti nel bagno. (a) Variazione della concentrazione di NiCl₂. (b) Variazione della concentrazione di NaH₂PO₂. La colonna evidenziata rappresenta la prova assunta come riferimento.

T ideale iniziale (°C)	76-78		
pH ideale iniziale	4.75		
T reale iniziale (°C)	77	77.3	77.2
pH reale iniziale	4.75	4.75	4.71
N° heatsink	18		
Spessore 1 (µm)	3.14	3.66	3.57
Spessore 2 (µm)	2.99	3.52	3.58
Spessore 3 (µm)	3.24	3.72	3.69
Spessore 4 (µm)	2.92	3.6	3.48
Spessore 5 (µm)	2.84	3.62	3.61
Spessore 6 (µm)	3.1	3.58	3.58
Spessore 7 (µm)	3.1	3.63	3.62
Spessore 8 (µm)	3.2	3.6	3.65
Spessore 9 (µm)	2.97	3.59	3.68
Spessore 10 (µm)	3.15	3.58	3.58
Spessore 11 (µm)	2.92	3.66	3.75
Spessore 12 (µm)	3.08	3.53	3.74
Spessore 13 (µm)	3.32	3.73	3.6
Spessore 14 (µm)	3.13	3.58	3.66
Spessore 15 (µm)	3.17	3.66	3.59
Spessore 16 (µm)	3.06	3.46	3.59
Spessore 17 (µm)	2.85	3.59	3.42
Spessore 18 (µm)	3	3.68	3.77
Spessore min (µm)	2.84	3.46	3.58
Spessore max (µm)	3.32	3.73	3.77
Spessore med (µm)	3.07	3.61	3.62
T finale (°C)	74.1	76.8	72.8
pH finale	4.31	4.23	4.31
%P min (m/m)	11.4	9.5	9.1
%P min (m/m)	11.8	9.2	9
%P MAX (m/m)	11.2	9.2	8.8
%P MAX (m/m)	11.5	9.3	8.9
NiCl iniziale(g/l)	305	405	505
NaH₂PO₂-iniziale(g/l)	500	500	500
Ni residuo (g/l)	0.05	1.21	1.48
P residuo (g/l)	1.38	1.15	1.2
Aspetto visivo	Lucido, cdf	Lucido, cdf chiara	Lucido, cdf

(a)

T_{ideale iniziale} (°C)	76-78		
pH_{ideale iniziale}	4.75		
T_{reale iniziale} (°C)	77	77.3	76.9
pH_{reale iniziale}	4.75	4.75	4.74
N° heatsink	18		
Spessore 1 (µm)	3.18	3.66	3.73
Spessore 2 (µm)	3.39	3.52	3.7
Spessore 3 (µm)	3.31	3.72	3.44
Spessore 4 (µm)	3.08	3.6	3.49
Spessore 5 (µm)	3.29	3.62	3.39
Spessore 6 (µm)	3.32	3.58	3.34
Spessore 7 (µm)	3.12	3.63	3.55
Spessore 8 (µm)	3.26	3.6	3.37
Spessore 9 (µm)	3.22	3.59	3.59
Spessore 10 (µm)	3.18	3.58	3.52
Spessore 11 (µm)	3.32	3.66	3.44
Spessore 12 (µm)	3.28	3.53	3.55
Spessore 13 (µm)	3.32	3.73	3.69
Spessore 14 (µm)	3.17	3.58	3.54
Spessore 15 (µm)	3.31	3.66	3.49
Spessore 16 (µm)	3.25	3.46	3.84
Spessore 17 (µm)	3.18	3.59	3.59
Spessore 18 (µm)	3.31	3.68	3.56
Spessore min (µm)	3.08	3.46	3.34
Spessore max (µm)	3.39	3.73	3.84
Spessore med (µm)	3.25	3.61	3.55
T_{finale} (°C)	75.9	76.8	75.3
pH_{finale}	4.28	4.23	4.2
%P min (m/m)	8.3	9.5	9.9
%P min (m/m)	8.4	9.2	9.4
%P MAX (m/m)	8.4	9.2	9.9
%P MAX (m/m)	8.3	9.3	9.6
NiCl iniziale(g/l)	405	405	405
NaH2PO2-iniziale(g/l)	400	500	600
Ni residuo (g/l)	1.34	1.21	1.19
P residuo (g/l)	0.03	1.15	1.35
Aspetto visivo	Lucido, cdf chiara	Lucido cdf chiara	Lucido, cdf

(b)

Tabella E Schede operative delle prove a variazione incrociata di temperatura iniziale e pH iniziale del bagno.

(a) Intervallo termico 76-78°C. (b) Intervallo termico 80-82°C.

T_{ideale iniziale} (°C)	76-78				
pH_{ideale iniziale}	4.25	4.50	4.75	5.00	5.25
T_{reale iniziale} (°C)	76.9	77.8	78	77	77.5
pH_{reale iniziale}	4.26	4.49	4.75	5.02	5.26
N° heatsink	18				
Spessore 1 (µm)	2.74	2.91	3.48	3.77	4.02
Spessore 2 (µm)	2.56	2.98	3.3	4.11	4.25
Spessore 3 (µm)	2.7	3.02	3.39	4.16	4.33
Spessore 4 (µm)	2.61	2.85	3.38	4	4.38
Spessore 5 (µm)	2.59	2.74	3.44	3.68	4.17
Spessore 6 (µm)	2.72	2.9	3.32	3.96	4.18
Spessore 7 (µm)	2.42	3.1	3.35	4	4.13
Spessore 8 (µm)	2.7	3.07	3.44	4.05	4.21
Spessore 9 (µm)	2.56	2.64	3.43	4	4.01
Spessore 10 (µm)	2.68	2.95	3.31	4.09	4.38
Spessore 11 (µm)	2.67	2.91	3.45	4.22	4.1
Spessore 12 (µm)	2.69	2.87	3.37	3.74	4.18
Spessore 13 (µm)	2.62	2.81	3.4	3.8	4.24
Spessore 14 (µm)	2.67	3.09	3.25	3.91	4.04
Spessore 15 (µm)	2.49	2.68	3.46	4.21	4.14
Spessore 16 (µm)	2.63	2.85	3.34	4.01	4.38
Spessore 17 (µm)	2.67	2.84	3.32	4.04	4.39
Spessore 18 (µm)	2.65	2.76	3.43	3.72	4.23
Spessore min (µm)	2.42	2.64	3.25	3.68	4.01
Spessore max (µm)	2.74	3.1	3.48	4.22	4.39
Spessore med (µm)	2.63	2.89	3.38	3.97	4.21
T_{finale} (°C)	74.5	75.1	74	75.2	74.8
pH_{finale}	4.06	4.13	4.36	4.77	4.75
%P min (m/m)	10.1	9.8	9.3	9.2	8.1
%P min (m/m)	10.3	9.6	9.3	9	8.1
%P MAX (m/m)	9.9	9.7	9.3	9.2	7.8
%P MAX (m/m)	10.1	9.6	9.6	9.2	7.7

(a)

T_{ideale iniziale} (°C)	80-82				
pH_{ideale iniziale}	4.25	4.50	4.75	5.00	5.25
T_{reale iniziale} (°C)	80.7	80.9	80.9	80.9	80.7
pH_{reale iniziale}	4.25	4.51	4.76	4.99	5.25
N° heatsink	18				
Spessore 1 (µm)	2.85	3.37	4.01	4.64	4.73
Spessore 2 (µm)	3.03	3.46	4.19	4.31	4.4
Spessore 3 (µm)	2.99	3.34	4.14	4.2	4.19
Spessore 4 (µm)	3.1	3.38	4.12	3.96	4.35
Spessore 5 (µm)	3.02	3.31	4.01	4.7	4.53
Spessore 6 (µm)	3.07	3.13	3.95	4.66	4.64
Spessore 7 (µm)	3.09	3.37	4.06	4	4.34
Spessore 8 (µm)	3.1	3.37	3.69	4.2	4.28
Spessore 9 (µm)	3.07	3.42	4.11	4.17	4.07
Spessore 10(µm)	3.01	3.22	4.11	4.3	4.4
Spessore 11 (µm)	2.96	3.39	3.89	4.7	4.42
Spessore 12 (µm)	3.00	3.27	4.06	4.17	4.54
Spessore 13 (µm)	3.06	3.28	3.96	4.65	4.38
Spessore 14 (µm)	3.06	3.04	3.8	4.31	4.46
Spessore 15 (µm)	3.00	3.45	4.05	4.7	4.58
Spessore 16 (µm)	2.95	3.16	3.95	4.67	4.45
Spessore 17 (µm)	2.98	3.31	4.11	4.58	4.21
Spessore 18 (µm)	3.03	3.28	4.04	4	4.23
Spessore min (µm)	2.85	3.04	3.69	3.96	4.07
Spessore max (µm)	3.1	3.46	4.19	4.67	4.73
Spessore med (µm)	3.02	3.31	4.01	4.38	4.40
T_{finale} (°C)	77.5	78	77.2	77	77.2
pH_{finale}	3.98	4.07	4.15	4.17	4.51
%P min (m/m)	10	10.2	9.5	9	8.9
%P min (m/m)	10.2	10.3	9.9	9.2	9.1
%P MAX (m/m)	10.3	10.4	10.2	10.2	10
%P MAX (m/m)	10.4	10.5	10.5	10.3	10.6

(b)

Bibliografia

1. Federico Werth (1900). *Galvanizzazione pulitura e verniciatura dei metalli e galvanoplastica in generale*, Ulrico Hoepli- Manuali Hoepli, Milano.
2. Eugenio Bertorelle (1977). *Trattato di galvanotecnica II*. Hoepli editore.
3. P. Canu (2011), *Appunti dalle lezioni di Ingegneria delle Reazioni Chimiche*.
4. P. Canu (2003), *Cinetica chimica per l'ingegneria*.
5. L. Conte (2011), *Appunti dalle lezioni di Strumentazione analitica e di processo*.
6. P. Forzatti, L. Lietti (2001), *Strumentazione industriale chimica vol.2.*, Cusl, Milano.
7. Buondi, Pasqualetto, Rosin, *Procedure analitiche per bagni galvanici*, Molex Zetronic, Padova.
8. Buondi, Pasqualetto, Rosin, *Procedure di controllo per finiture galvaniche*, Molex Zetronic, Padova.
9. R. Martucci, *Valutazione del processo di nichelatura chimica di particolari metallici*, Padova.
10. Diego Colombo, *Nichelatura chimica*, Università di Trento.

Siti web

<http://www.ing.unitn.it> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.famarnichel.it> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.technonichel.com> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.molex.com> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.nicasil.it> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.atotech.com> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.chimica-cannizzaro.it> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.simarsrl.com> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.chem4tech.it> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://www.avvitoservice.com> (ultimo accesso: 28/10/2011)

http://www.galenotech.org/cinetica_5.html (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://itchiavari.org/chimica/materiali/titolazione> (ultimo accesso: 28/10/2011)

<http://molecularstation.com> (ultimo accesso: 28/10/2011)

Ringraziamenti

Al termine della presente Tesi desidero rivolgere un sincero ringraziamento a tutti coloro che, in momenti diversi e in vari modi, mi hanno dimostrato il loro prezioso aiuto nella realizzazione di questo lavoro.

Innanzitutto un sincero ringraziamento al Prof. Fabrizio Bezzo, relatore di Tesi, per la disponibilità dimostrata e per i puntuali consigli tecnici che mi ha offerto.

Merita un ringraziamento particolare il Dott. Roberto Martucci, correlatore e tutor aziendale, per la sua costante presenza durante il tirocinio in Azienda e per l'immediata disponibilità a qualsiasi richiesta durante la stesura della Tesi.

Doveroso è esprimere la mia gratitudine a Rudy, Marco e Carlo, presenze fondamentali durante il periodo di tirocinio in Molex. Grazie per la pazienza quotidianamente dimostratami, per la sempre pronta collaborazione, per gli indispensabili insegnamenti e i gli immancabili suggerimenti.

Un grazie a tutto lo Staff Molex per aver contribuito nel rendere l'esperienza del tirocinio un'opportunità di crescita e di stimolo all'acquisizione di nuove competenze, in un clima accogliente e piacevole.

Desidero ringraziare di cuore i miei genitori per il costante supporto, per la disponibilità e le affettuose attenzioni che mi hanno dimostrato, soprattutto quest'anno, sopportando sempre pazientemente la mia tensione.

Grazie a mia sorella Elisa che spero mi perdoni per non esserle riuscita a dare, in questo periodo, tutto il tempo e le attenzioni che avrei voluto.

E infine il ringraziamento più speciale a Federico che, con le sue "iniezioni di fiducia" e il suo sorriso, mi è sempre stato vicino trasmettendomi entusiasmo e grinta. Grazie per avermi tranquillizzata, sopportata ed esserci stato sempre, senza esitazione, in ogni situazione avessi bisogno. Grazie.