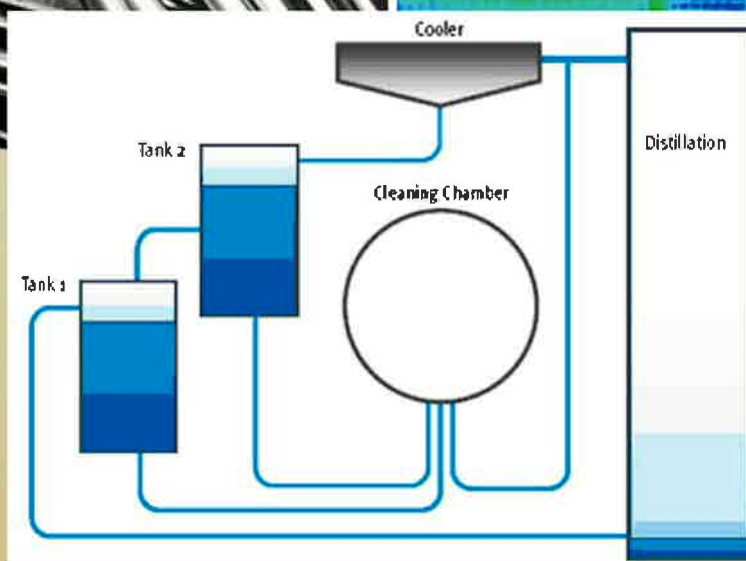
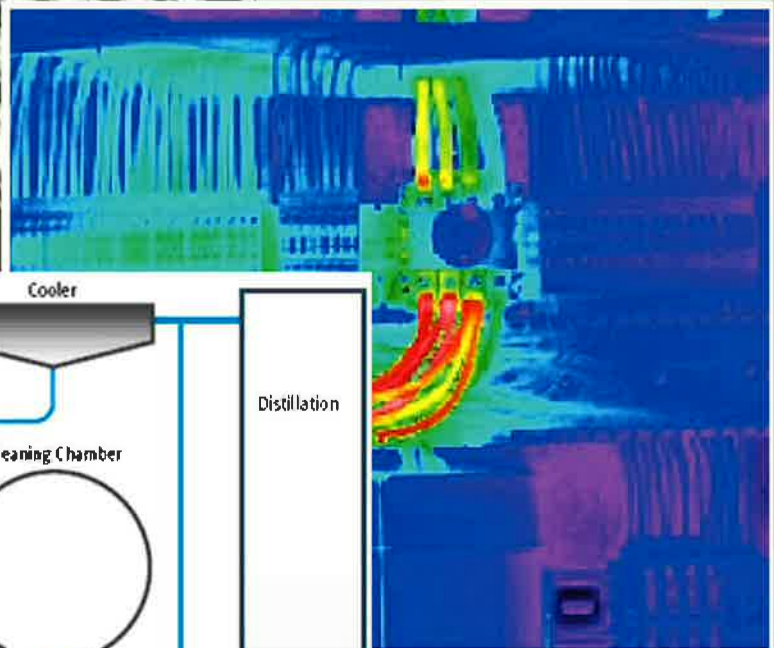
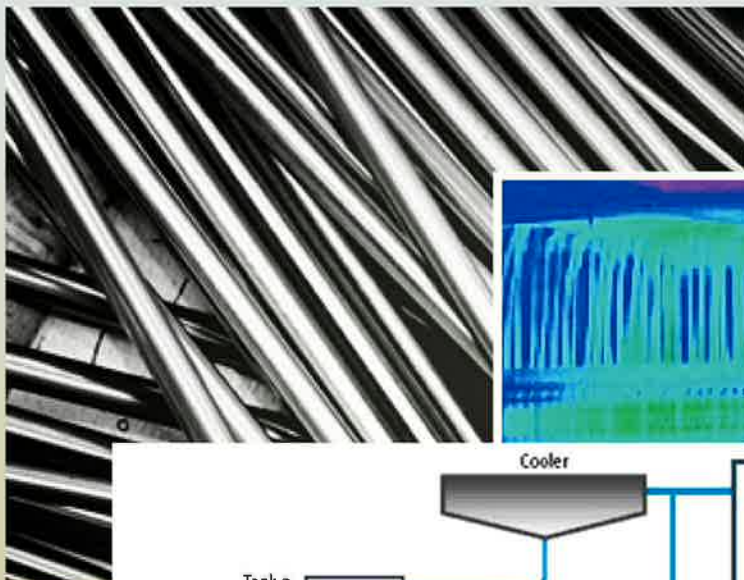


Il trattamento delle superfici metalliche



A cura di Pasquale Saggese



INDICE DEI CAPITOLI

Cap. I - <i>Metalli e loro Lavorazioni</i>	pag. 1
Cap. II - <i>La Detergenza</i>	pag. 32
Cap. III - <i>Il Decapaggio</i>	pag. 62
Cap. IV - <i>La Passivazione</i>	pag. 76
Cap. V - <i>La Verniciatura</i>	pag. 90
Cap. VI - <i>La Lubrificazione</i>	pag. 111
Cap. VII - <i>Il Trattamento delle Acque (1)</i>	pag. 125
Cap. VIII - <i>Il Trattamento delle Acque (2)</i>	pag. 146
Cap. IX - <i>Trattamenti diversi (cenni)</i>	pag. 171



CAPITOLO PRIMO

Metalli e loro Lavorazioni

1.1 Natura della superficie da trattare; 1.2 La lavorazione dei metalli: generalità; 1.3 Lavorazioni meccaniche per asportazione di truciolo; 1.4 Lavorazioni meccaniche per deformazione plastica; 1.5 Trattamenti termici; 1.6 Trattamenti di rivestimento; 1.7 Prove di laboratorio per individuare il prodotto migliore.

1.1 Natura della superficie da trattare

Nell'industria meccanica e metalmeccanica, i materiali con cui si ha più spesso a che fare sono:

- acciaio al carbonio (ferro);
- ghisa
- acciaio inossidabile;
- alluminio e sue leghe (es. zama);
- rame sue leghe (es. ottone);
- zinco (più comunemente ferro zincato).

Nel ciclo di produzione di un manufatto, sulle sue superfici metalliche sono eseguite delle lavorazioni meccaniche, dei trattamenti termici e dei trattamenti con prodotti chimici. Esempi di trattamento sono il lavaggio, il decapaggio, la passivazione, la fosfatazione, la mordenzatura e la sverniciatura. Sarà compito dei capitoli successivi esaminare nel dettaglio questi argomenti. Per intanto, ci limiteremo a fornire informazioni generali riguardo i materiali di cui nella lista.

1.5.1 ACCIAIO AL CARBONIO

E' comunemente chiamato ferro, ma si tratta più propriamente di una lega di ferro e carbonio. Tale materiale è sicuramente il più utilizzato nei più disparati settori, grazie al suo costo ridotto come materia prima ed alla sua elevata lavorabilità. Manufatti in ferro possono essere mobili metallici, veicoli industriali, macchine agricole, ventilatori, radiatori, etc. Gli acciai sono leghe sempre plastiche a caldo, cioè fucina-bili, a differenza delle ghise. In base al tasso di carbonio, gli acciai si dividono in:

- acciai a bassa percentuale di carbonio;
- acciai a media percentuale di carbonio;
- acciai ad alta percentuale di carbonio.



Immagine 1: tondini di ferro

Oltre al carbonio possono essere presenti degli ulteriori elementi alliganti aggiunti per lo più sotto forma di ferroleghe.

1.5.2 ACCIAIO INOSSIDABILE

Immagine 2: barre in acciaio inox

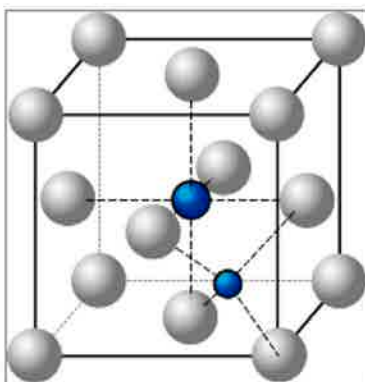


Gli acciai inox (o acciai inossidabili) sono costituiti da una lega ferro-carbonio contenente altri elementi metallici in lega, quali cromo, nichel, molibdeno, etc. Essi uniscono alle proprietà meccaniche tipiche degli acciai al carbonio caratteristiche peculiari di resistenza alla corrosione.

Tali materiali devono la loro capacità di resistere alla corrosione alla presenza degli elementi leganti, principalmente del cromo, in grado di passivarsi, cioè di ricoprirsi di uno strato di ossidi invisibile, di spessore pari a pochi strati atomici ($3-5 \times 10^{-7}$ mm), che protegge il metallo

sottostante dall'azione degli agenti chimici esterni.

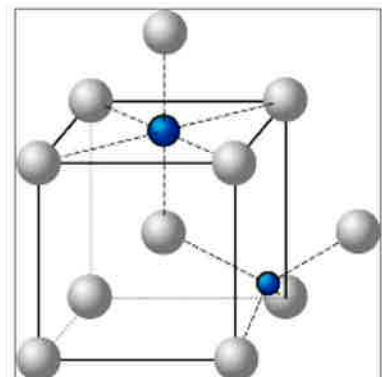
La famiglia degli acciai inox ha la caratteristica comune di avere un contenuto massimo di carbonio dell'1,2% e un valore minimo di cromo pari all'11-12%. Se la percentuale dei leganti è elevata, non si parla più di acciai inox bensì di leghe inox austenitiche.



Struttura cristallina dell'austenite: il ferro (in grigio) è disposto secondo un reticolo cubico a facce centrate, mentre il carbonio (in azzurro) è presente come elemento interstiziale.

Quando gli acciai inossidabili sono composti da una lega di ferro, cromo e nichel sono acciai austenitici (1); quando sono composti da una lega di soli ferro e cromo sono ferritici (2) oppure martensitici (3).

1) *L'austenite è una soluzione solida primaria di tipo interstiziale di carbonio nel ferro, che presenta un reticolo cubico a facce centrate. Nelle leghe senza nichel è stabile solo ad alta temperatura (sopra i 723° C) A seconda della modalità di raffreddamento, l'austenite si trasforma in perlite, bainite o martensite. Questa trasformazione ha un'importanza chiave nella tempratura dell'acciaio.* 2) *La ferrite è una soluzione solida interstiziale costituita da carbonio solubilizzato in un reticolo cubico a corpo centrato di ferro.* 3) *Si tratta dell'acciaio temprato, cioè di acciaio austenitico portato bruscamente da una temperatura di 900-700° a quella ambiente. Si origina così un reticolo tetragonale a corpo centrato piuttosto tensionato.*



Struttura cristallina della ferrite: il ferro (in grigio) è disposto secondo un reticolo cubico a corpo centrato, mentre il carbonio (in azzurro) è presente come difetto interstiziale.

sforma in perlite, bainite o martensite. Questa trasformazione

ha un'importanza chiave nella tempratura dell'acciaio. 2) La ferrite è una soluzione solida interstiziale costituita da carbonio solubilizzato in un reticolo cubico a corpo centrato di ferro.

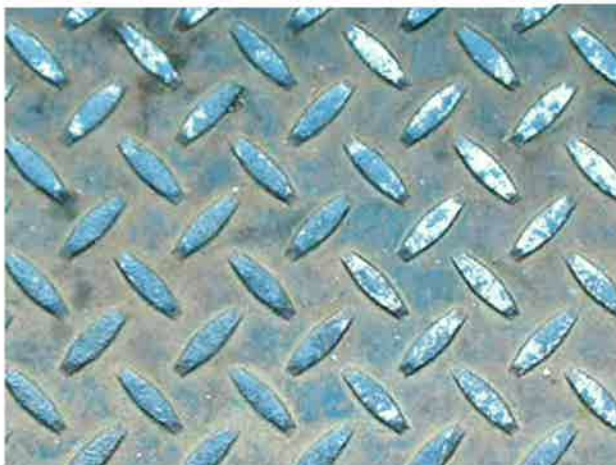
3) Si tratta dell'acciaio temprato, cioè di acciaio austenitico portato bruscamente da una temperatura di 900-700° a quella ambiente. Si origina così un reticolo tetragonale a corpo centrato piuttosto tensionato.

Gli acciai austeno-ferritici (duplex), presentano una struttura mista di austenite e di ferrite..

1.5.3 ALLUMINIO E SUE LEGHE

L'alluminio è uno dei materiali più diffusi nell'industria grazie alla leggerezza, alla sua elevata durata e resistenza agli agenti atmosferici. L'alluminio è un metallo con aspetto grigio argento, a causa del leggero strato di ossidazione che si forma rapidamente quando è esposto all'aria e che previene la corrosione (passivazione). Ha un peso specifico di circa un terzo dell'acciaio, o del rame.

Immagine 3: pedana in lega di alluminio



Pochi elementi in natura si prestano a costituire un numero così elevato di leghe come l'alluminio. Per migliorare le caratteristiche meccaniche, vi si aggiungono determinati quantitativi di elementi alliganti. Quando si combina con altri elementi, le caratteristiche di questo metallo, tenero e duttile allo stato puro, cambiano radicalmente.

Normalmente, nel settore degli estrusi per l'edilizia (serramenti), vengono utilizzate leghe di alluminio con una purezza molto elevata. Nel settore degli accessori per l'edilizia, invece, sono utilizzate leghe di alluminio con

una purezza minore e contenenti elevate percentuali di silicio (leghe per pressofusione, utilizzate per le maniglie), rame o zinco e magnesio (zama, utilizzate per alcune parti accessorie del serramento).

1.5.4 RAME SUE LEGHE

Immagine 4: rame da riciclo



Il rame è un metallo rosato o rossastro, di conducibilità elettrica e termica elevatissime, superate solo da quelle dell'argento; è molto resistente alla corrosione (per via di una patina aderente che si forma spontaneamente sulla superficie, prima di colore bruno e poi di colore verde o verde-azzurro) e non è magnetico. È facilmente lavorabile, estremamente duttile e malleabile, ma non è idoneo a lavorazioni con asportazione di truciolo perché ha una consistenza piuttosto pastosa; può essere facilmente riciclato e i suoi rottami hanno un alto valore di recupero; si combina con altri metalli a formare numerose leghe (si calcola che se ne usino almeno 400), le più comuni sono il bronzo e l'ottone;

tra le altre, anche il cupronichel e i cuprallumini (detti anche bronzi all'alluminio). I suoi impieghi possono essere per motori elettrici, rubinetti in ottone e per campane di bronzo.

Gli ottoni sono leghe di rame (Cu) e zinco (Zn). Ha un campo di applicazione vastissimo, che spazia dalle apparecchiature elettriche agli strumenti musicali. Riguardo l'ambito di nostro interesse, esso è utilizzato per produrre bulloni, viti, ingranaggi, minuterie metalliche.

1.5.5 FERRO ZINCATO

È diffusissimo nel settore dell'industria meccanica e nell'edilizia. La zincatura è il processo con cui viene applicato un rivestimento di zinco su un manufatto metallico, generalmente di acciaio, per proteggerlo dalla corrosione, ambientale e galvanica qualsivoglia: lo zinco ha un potenziale più elettronegativo (è meno nobile) dell'acciaio. Il processo di zincatura può avvenire secondo queste metodologie:

- zincatura a caldo: si intende generalmente l'immersione in zinco fuso tenuto mediamente alla temperatura di 455 °C; in questa fase lo zinco, oltre a ricoprire l'acciaio, ne entra anche in lega con lo strato superficiale, conferendo resistenza meccanica e il giusto grip al materiale trattato;
- zincatura a caldo continua;
- zincatura elettrolitica: il materiale è immerso in una soluzione elettrolitica contenente sali di zinco. Viene infine creato un passaggio di corrente tra il pezzo e la soluzione che fa depositare lo zinco metallico sulla superficie del pezzo stesso;
- zincatura a freddo;
- zincatura a spruzzo: consiste nello spruzzare lo zinco fuso, finemente polverizzato, sulla superficie dell'acciaio preventivamente sabbiato a metallo bianco.

Immagine 5: serranda in acciaio zincato



Gli impianti che effettuano i trattamenti a caldo sono detti zincherie mentre quelli galvanici sono detti zincature.

1.2 La lavorazione dei metalli: generalità

Nella categoria "lavorazione dei metalli" (in inglese metalworking) ricadono tutti quei processi di lavorazione finalizzati a creare singoli particolari in metallo oppure assemblati metallici più o meno complessi. La categoria comprende una vasta gamma di lavori, che spaziano dalla costruzione di navi e ponti alla produzione di viti. Di conseguenza, comprende una gamma altrettanto ampia di competenze, processi e strumenti.

I moderni processi di lavorazione dei metalli, sebbene siano diversificati e specializzati, possono essere classificati a seconda che prevedano o meno l'asportazione di materiale sotto forma di residuo: il truciolo. Questo residuo può essere continuo o discontinuo, soprattutto a dipendenza del tipo di materiale impiegato.

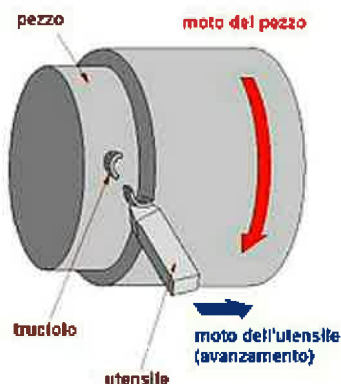
Le operazioni che non prevedono la formazione di truciolo implicano la deformazione plastica del metallo. Tale deformazione può essere effettuata a caldo oppure a freddo. Con i termini "a caldo" e "a freddo" non si allude alla temperatura assoluta dei metalli lavorati: allude invece al rapporto tra la temperatura a cui si sta effettuando una certa lavorazione e la temperatura di fusione del metallo considerato. Se questo rapporto è inferiore a 0,3 la lavorazione viene detta "a freddo", se è maggiore di 0,6 viene detta "a caldo"; se il rapporto ha valori intermedi si dice lavorazione "a tiepido". Ad esempio, la lavorazione del piombo a temperatura ambiente è considerata a caldo, mentre quella del ferro a 300° C è considerata a freddo.

Nei capitoli che seguono saranno descritte le lavorazioni meccaniche più diffuse, precisando per le varie tipologie i pretrattamenti ed i prodotti chimici ad essi collegati.

1.3 Lavorazioni meccaniche per asportazione di truciolo

1.3.1 TORNITURA

La tornitura è un processo di produzione industriale ottenuta per asportazione di truciolo. La tornitura viene definita da un moto rotatorio del pezzo e un moto per lo più rettilineo dell'utensile (nella fresatura e nella foratura l'utensile possiede invece un moto rotatorio). Il tagliente dell'utensile penetra nel materiale del pezzo e ne stacca la parte in eccesso (sovrametallo) formando così un truciolo. La macchina utensile usata per la tornitura è il tornio. Secondo la superficie che si vuole ottenere, la tornitura viene suddivisa in:



- tornitura piana (o sfacciatura): superfici piane perpendicolari all'asse di rotazione del pezzo;
- tornitura conica: superfici coniche;
- tornitura cilindrica: superfici cilindriche coassiali con l'asse di rotazione del pezzo;
- tornitura elicoidale: superfici elicoidali, p.e. l'esecuzione di filettature sul tornio;
- tornitura di forma (o profilatura): superfici di contorni complessi.

Secondo la posizione dell'utensile si distingue in:

- tornitura esterna: lavorazione della parte esterna del pezzo;
- tornitura interna: lavorazione della parte interna di un pezzo cavo.

Secondo il grado di finitura la lavorazione viene chiamata:

- sgrossatura: prime fasi di lavorazione
- finitura: ultime fasi di lavorazione

Se l'utensile penetra nel pezzo si ha la tornitura a tuffo e se l'utensile toglie il pezzo finito dal resto del materiale (barra non lavorata) si parla di troncatura. Qualche volta il pezzo si stacca troppo presto mantenendo un resto di materiale non tornito chiamato testimone.

Nella tornitura a copiare, un'attrezzatura con un tastatore viene fatta scorrere su una sagoma, trasmettendo il proprio moto all'utensile che in tal modo ne riproduce il profilo sul pezzo.

Nella tornitura con utensile di forma (o tornitura a profilo costante) viene utilizzato un utensile con un profilo sul tagliente che riproduce un negativo del proprio profilo sul pezzo.

Il pezzo può anche essere fissato in modo eccentrico per tornire parti eccentriche, ad esempio le superfici cilindriche di un albero a gomito.



Immagine 6: esempio di tornio

1.3.2 FRESATURA

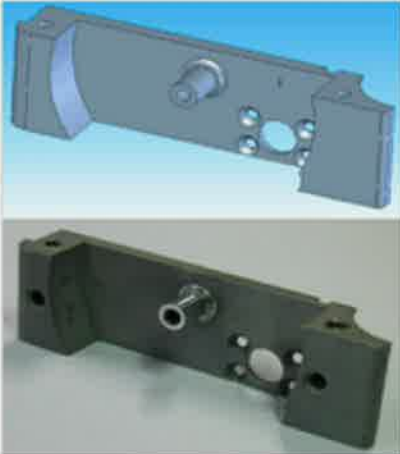


Immagine 7: particolare fresato

La fresatura è una lavorazione meccanica a freddo per asportazione di truciolo, che permette di realizzare un pezzo finito, la cui forma è stata definita a progetto, partendo da un pezzo grezzo di metallo e asportando il materiale in eccesso, che è detto sovrametallo. Per poter realizzare il pezzo finito è necessario che questo possa essere iscritto nel pezzo di partenza da cui verrà asportato il sovrametallo. La lavorazione viene effettuata mediante utensili detti frese, montate su macchine utensili quali fresatrici o fresalesatrici. La fresatura, a differenza di altre lavorazioni più semplici, richiede la rotazione dell'utensile e la traslazione del pezzo: i taglienti della fresa, ruotando, asportano metallo dal pezzo quando questo viene a trovarsi in interferenza con la fresa a causa della traslazione

del banco su cui il pezzo è ancorato.

Il ciclo lavorativo prevede normalmente una prima fase di sgrossatura, in cui l'asportazione viene fatta nel modo più rapido e quindi più economico possibile, lasciando un sufficiente sovrametallo per la successiva fase di finitura. In questa fase si asportano le ultime parti eccedenti per raggiungere le dimensioni previste, ottenendo una superficie più liscia. La finitura, che consiste in una asportazione limitata di metallo, consente di rispettare il progetto per quanto riguarda le tolleranze delle dimensioni e il grado di rugosità delle superfici.

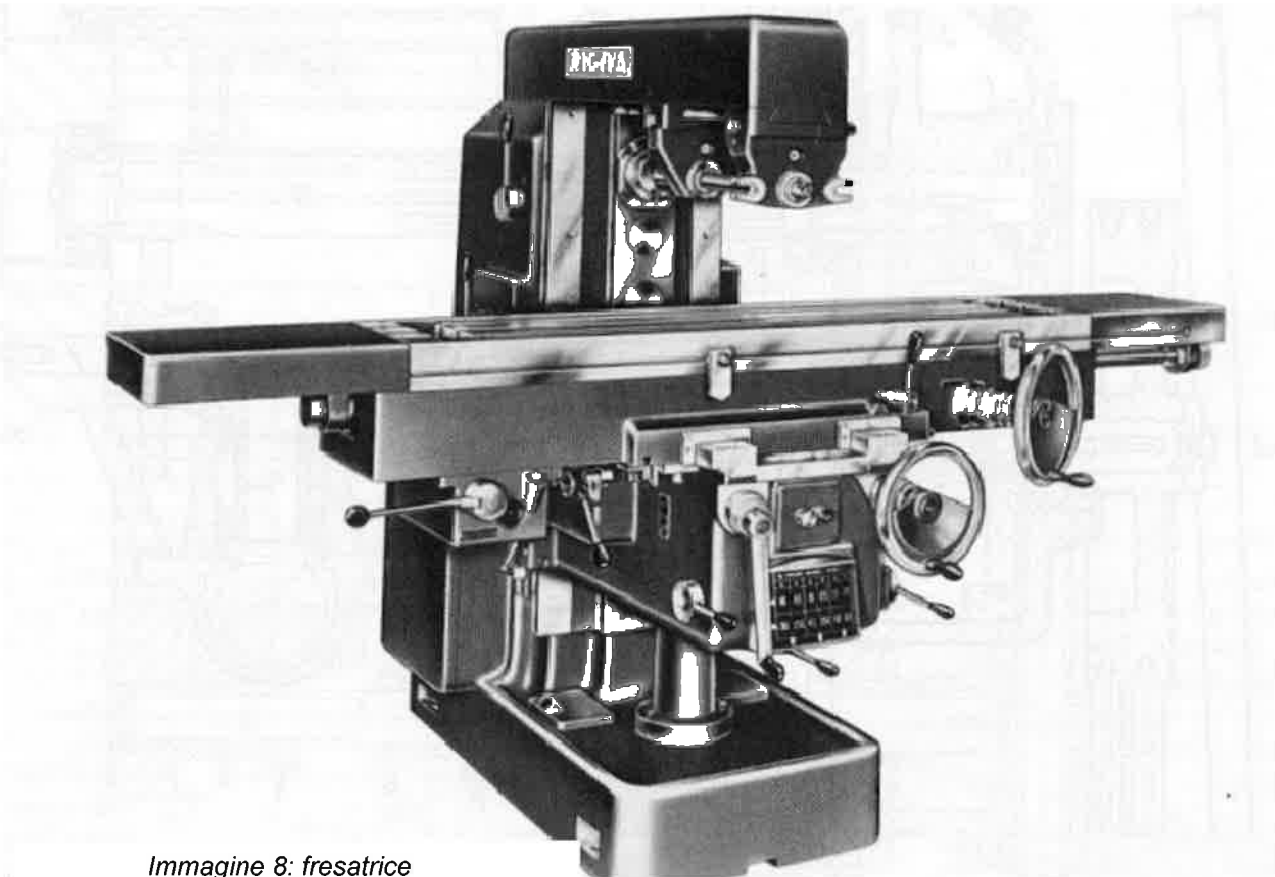


Immagine 8: fresatrice

1.3.3 ALESATURA E BROCCIATURA



Immagine 9: alesatrice per cilindri

L'alesatura è una lavorazione meccanica per correggere lievemente l'assialità e il diametro dei fori (chiamato alesaggio), precedentemente realizzati con il trapano. Si esegue a mano, con gli alesatori montati sul giramaschi, oppure a macchina con l'alesatrice.

Il moto rotatorio dell'alesatore aumenta il diametro del foro e lo porta pian piano al valore corretto, eventualmente variando la posizione dell'asse. Per alesare fori cilindrici e conici, all'utensile viene impresso un moto di traslazione parallela all'asse. L'alesatura è un'operazione di finitura leggera, che viene eseguita utilizzando un utensile multitagliente in grado di lavorare fori con un'elevata precisione. Inoltre si ottengono ottime finiture superficiali e tolleranze dimensionali strette, ottenute con un'elevata velocità d'avanzamento, ma questa lavorazione deve essere eseguita con un foro prelaborato entro limiti stretti, dato che la profondità del taglio radiale dell'utensile deve essere piccola. L'alesatrice è una macchina utensile che viene utilizzata per eseguire dei fori per cui è richiesta una particolare precisione (nell'ordine del centesimo di millimetro). Essa garantisce la dimensione, la coassialità e la concentricità

entro tolleranze molto ristrette.

La brocciatrice, o spinatrice, è una macchina utensile che lavora per asportazione di truciolo, realizzando la lavorazione tramite un utensile detto broccia o spina, costituito da una serie di taglienti che rimuovono progressivamente il materiale dalla superficie del pezzo. E' un tipo particolare di alesatura.



Immagine 10: spine per brocciatura

Le brocciatrici servono a realizzare fori di geometria fissata a partire da fori preesistenti, a profilare fori non circolari variamente sagomati e per realizzare scanalature per sedi di chiavette, dentature interne o simili. La broccia è fornita di più serie di denti di sporgenza crescente, in modo da asportare progressivamente il materiale dalla superficie interna del

foro iniziale e realizzare la geometria finale desiderata. È ovviamente necessario che il foro iniziale abbia una dimensione tale da consentire l'inserimento della parte iniziale dell'utensile. Si possono realizzare fori sagomati nelle geometrie più disparate, quali fori scanalati, rigati, quadrati, esagonali, eccetera. Il moto di lavoro è fornito alla broccia per trazione o compressione, mentre il pezzo è opportunamente fissato al banco della macchina.

1.3.4 RETTIFICA

La rettifica serve per portare un qualsiasi componente nello stato di forma o superficie ottimale di progetto; questa operazione segue infatti la sgrossatura. Mentre la sgrossatura toglie il grosso dei residui, la rettifica fa sì che tutti i residui o il materiale in eccesso ven-

gano eliminati garantendo alla superficie lavorata un alto grado di finitura. È un'operazione costosa, quindi va eseguita solo dove è necessario un alto grado di finitura (come ad esempio le sedi di cuscinetti e profili di ingranaggi). La rettificatrice ha come utensile una mola a grana fine ed estremamente dura. Difatti, la rettifica altro non è che un'abrasione superficiale di precisione.

La rettifica dei denti degli ingranaggi è un processo di finitura che avviene dopo il trattamento termico degli stessi. Con questo procedimento si riesce a portare il dente ad una condizione di profilo ottimale, cioè ad evolvente, annullando le inevitabili deformazioni subite dall'ingranaggio dopo il trattamento termico che determinerebbero un funzionamento rumoroso e un dente soggetto più facilmente alla rottura.

In genere si asporta uno strato proporzionale alla grandezza del dente. Allo scopo si adottano mole formate da agglomerati durissimi e con inclusioni vetrose. Il profilo della mola viene rinnovato ciclicamente durante la lavorazione mediante un rullo diamantatore che ne ripristina la condizione ottimale.

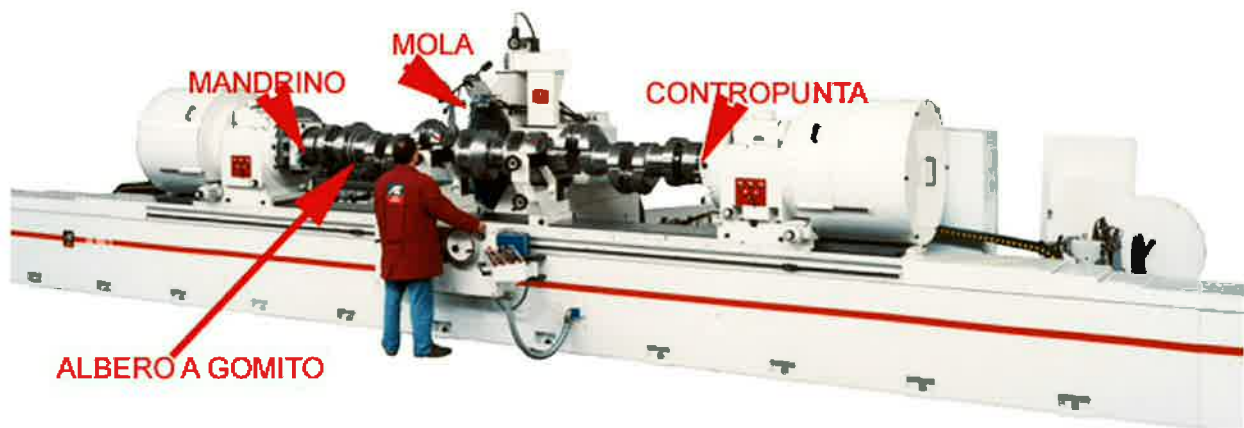


Immagine 11: rettificatrice al lavoro su un albero di trasmissione

1.3.5 TAGLIO

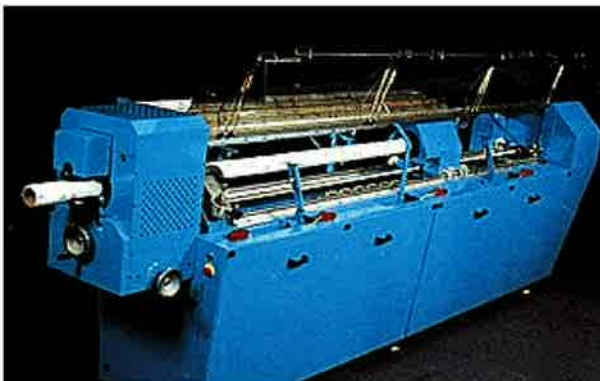


Immagine 12: tranciatrice industriale

Si tratta di una categoria molto allargata, che comprende varie tipologie metodologiche, tutte ovviamente finalizzate al taglio dei metalli.

Si differenzia da quelle lavorazioni meccaniche da cui si possono ottenere innumerevoli tipologie di lavorato pur utilizzando una sola tipologia di macchinario, come ad esempio la fresatura oppure la tornitura. Inoltre si differenzia da quelle lavorazioni meccaniche che utilizzano una sola tipologia di macchinario e da cui si può ottenere una sola tipologia di lavorato, come ad esempio l'alesatura o la rettifica. Il taglio invece appartiene a quella cate-

goria di lavorazioni (come ad esempio lo stampaggio o la saldatura) che possono essere effettuate in vari modi diversi. Vediamo i principali:

- La trancitura consente, tramite l'utilizzo di un punzone e di una matrice, di ottenere sulla lamiera fori o pezzi pieni di forma anche complessa in tempi brevi e con costi

molto contenuti. Per ogni lavorazione si produce uno o più pezzi finiti e uno sfrido (materiale di scarto). Analizzando le varie fasi del processo, prima il punzone si abbassa fino al contatto con la lamiera che in una prima fase si deforma e si inflette iniziando a penetrare nella matrice. Al raggiungimento della tensione di rottura a taglio del materiale, si genera una frattura e avviene la separazione del materiale. L'utilizzo di un prelamiera in questa lavorazione evita che la lamiera si infletta verso l'alto (nella fase di estrazione dei punzoni dal nastro) e previene la formazione di bordi irregolari e taglienti. Infine una volta separato il tranciato, il punzone provvede alla sua espulsione fino alla zona sformata della matrice (angoli di sformo). Dopodiché si ha la caduta libera e raccolta del tranciato. La tranciatura, esercitando una deformazione plastica sul metallo è una via di mezzo tra le lavorazioni meccaniche per asportazione e quelle per deformazione.

- Il taglio laser è tipicamente utilizzato per applicazioni di produzione industriale. Il laser ad alta potenza è governato da un computer. Il metallo si scioglie fino a bruciare e vaporizzarsi, oppure viene soffiato via da un getto di gas, lasciando un bordo con una alta qualità di finitura superficiale. Taglio laser industriali sono usati per tagliare fogli metallici, così come materiali strutturali e tubazioni. Specchi o fibre ottiche vengono utilizzati per dirigere la luce coerente ad una lente che concentra la luce sulla zona di lavoro. A seconda dello spessore del materiale, sono possibili tagli di larghezza pari a 0,004 in (0,1016 millimetri). Quando non si deve tagliare a partire dal bordo, occorre fare un

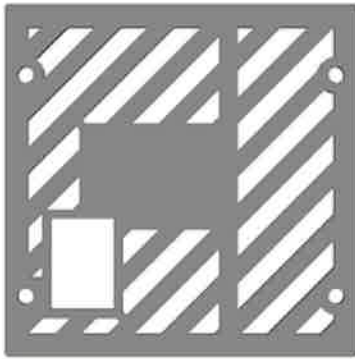


Immagine 13: Lastra di acciaio tagliata a laser

foro prima di ogni taglio, da cui lavorare a mo' di traforo. La foratura è prodotta da un potente fascio laser pulsato che agisce lentamente nel materiale: circa 5-15 secondi per 1 / 2 pollici di spessore (13 mm) in acciaio inox , per esempio;

- Il taglio al plasma è un procedimento utilizzato per tagliare l'acciaio ed altri metalli (e talvolta altri materiali) utilizzando una torcia al plasma. Un gas viene soffiato ad alta velocità da un ugello, contemporaneamente attraverso questo gas si instaura un arco elettrico tra un elettrodo e la superficie da tagliare, che trasforma il gas in plasma. Il plasma trasferisce calore al materiale metallico fino a portarlo alla temperatura di fusione e rompere così la continuità del metallo. Il risultato è assai simile al taglio di un foglio di burro con un sottile getto di aria calda. L'energia cinetica del gas espelle il metallo fuso dalla zona di taglio permettendo così il procedere dell'operazione. Il plasma è un mezzo efficace di taglio sia per lamiere sottili che spesse;
- L'ossitaglio è un procedimento per il taglio delle lamiere o dei profilati metallici che utilizza la fiamma ossiacetilenica ed un getto di ossigeno puro. Si basa sul principio che i materiali ferrosi portati ad incandescenza bruciano se si trovano in un'atmosfera di ossigeno. Si effettua attraverso l'uso di uno speciale cannello dal quale escono due flussi di gas concentrici: un getto esterno che serve per arroventare il metallo e un getto centrale di ossigeno sotto pressione che realizza il taglio mediante un processo di combustione e di fusione del metallo. Per iniziare il taglio, si riscalda dapprima con la sola fiamma il punto d'inizio sino a portarlo ad incandescenza; si apre quindi il getto d'ossigeno e si rimane ancora fermi finché il non si è perforato tutto lo spessore della lamiera; si può quindi iniziare il movimento di avvanza-

mento per proseguire nel taglio. L'ossitaglio con il cannello manovrato a mano viene utilizzato nel lavoro di demolizione di grosse strutture metalliche, quali ponti, tralicci, serbatoi, eccetera.

La lavorazione fotochimica o fotoincisione è un processo che utilizza sostanze chimiche per sciogliere il metallo in maniera precisa e controllata, con lo scopo di creare dei solchi, dei tagli, dei fori o figure complesse su lastre di spessore sufficientemente piccolo (da 0.2 a 2 mm). Tale processo offre un'alternativa economica ad altre tecniche affini, quali ad esempio la punzonatura, il taglio laser o quello al plasma.

Le attrezzature per effettuare la fotoincisione sono relativamente poco costose e questo rende conveniente produrre piccoli od anche piccolissimi lotti. Ciò fa sì che tale tecnica sia molto usata nel contesto della prototipazione; nondimeno essa si presta ad essere molto elastica nella grande produzione.

La fotoincisione può essere eseguita su un ampio range di metalli e leghe, tra cui l'acciaio inossidabile, l'alluminio, il titanio, l'ottone, il rame, l'argento, il berillo ed il molibdeno, ma anche su altre sostanze. Ricordiamo a questo proposito il suo utilizzo nella produzione di timbri in gomma.

Il processo inizia con la pulizia chimica del materiale, per evitare che lo sporco eventuale schermi o comunque interferisca con le delicate operazioni successive. A questo punto si applica un rivestimento, resistente agli acidi ma sensibile agli ultravioletti, su entrambe le superfici della lastra. Si accende una lampada UV a monte di una maschera col disegno da trasferire sul metallo. Il rivestimento sensibile reagisce all'esposizione ultravioletta, attuando il processo chimico per cui i contorni della maschera sono stabilmente (e fedelmente) riportati sulla lastra, previo sviluppo fotografico, risciacquo e successiva asciugatura. Laddove il rivestimento ha reagito con gli ultravioletti, è venuta meno la resistenza agli acidi. La successiva immersione in un bagno di acidi forti determina quindi la corrosione controllata in corrispondenza delle zone esposte: quelle non più protette dal rivestimento.

La composizione chimica del bagno di acido varia a seconda della natura del metallo da trattare:

Per l'alluminio:

- idrossido di sodio.

Per gli acciai

- acido cloridrico e acido nitrico;
- cloruro ferrico per acciai inossidabili;
- Nital (una miscela di acido nitrico ed etanolo, metanolo o alcool denaturato per sciogliere gli acciai dolci. Una soluzione al 2% di Nital è un reagente comune per tali acciai).

Per il rame:

- cloruro rameico;
- cloruro ferrico;
- persolfato di ammonio;
- ammoniacca;
- acido nitrico;

- acido cloridrico e perossido di idrogeno.

Per la silice:

- acido fluoridrico (HF), particolarmente efficiente per il biossido di silicio. È tuttavia molto pericoloso.

1.3.6 PRODUZIONE INGRANAGGI

La produzione degli ingranaggi non è propriamente una lavorazione meccanica, in quanto i denti degli ingranaggi possono essere ottenuti attraverso differenti modalità: queste sì lavorazioni meccaniche propriamente dette. Le suddette modalità possono prevedere asportazione di truciolo oppure no. Esempio di questa categoria è la rullatura, la quale incrudisce il metallo, producendo ingranaggi particolarmente resistenti. Tuttavia, focalizzeremo la nostra attenzione sulle lavorazioni che prevedano il taglio.

La dentatrice è la macchina utensile preposta al taglio delle ruote dentate. Fino agli anni settanta, data la scarsa complessità delle ruote dentate, venivano utilizzate le dentatrici a taglio diretto. La richiesta di denti a profilo speciale ha reso sempre più diffusa la dentatrice a taglio per involuppo. C'è poi la dentatrice a caldo.

- Dentatrice a taglio diretto: la ruota da dentare è tenuta immobile sul divisore universale di una fresatrice. L'utensile scava lo spazio tra un dente e l'altro. L'utensile che scava lo spazio può anche essere una limatrice a moto alternativo. Possono essere ottenute ruote coniche e cilindriche a denti dritti o, con altri accorgimenti, ruote cilindriche a denti elicoidali;
- Dentatrice a taglio per involuppo: in questa macchina, sia l'utensile sia la ruota sono in movimento. L'utensile ha la forma generatrice del dente. Il moto, sia alternativo che rotatorio, è correlato al moto della ruota: la forma del dente risulta determinata dalle successive posizioni raggiunte dalla generatrice rispetto alla generata. A seconda del tipo di ingranaggio, esistono varie tipologie di dentatrici per involuppo:
 - a) Per le ruote cilindriche a denti dritti lo strumento più usato è il Maag a forma di cremagliera. Il moto dell'utensile è rettilineo, parallelo all'asse della ruota. Il moto relativo è assicurato dalla macchina, mediante rotazione della ruota accompagnata dalla traslazione del supporto in senso normale al moto dell'utensile;
 - b) L'utensile Fellows, a forma di pignone dentato, è utilizzato in modo simile e con gli stessi criteri. Il "creatore" è una fresa a vite senza fine in rotazione attorno ad un asse sghembo rispetto alla ruota in lavorazione e taglia per involuppo;



Immagine 14: Utensile per dentatrici Fellows

Le stesse macchine possono essere utilizzate per le ruote cilindriche a denti elicoidali, in quanto è sufficiente cambiare opportunamente le inclinazioni degli assi di movimento, predisponendo una diversa correlazione temporale;

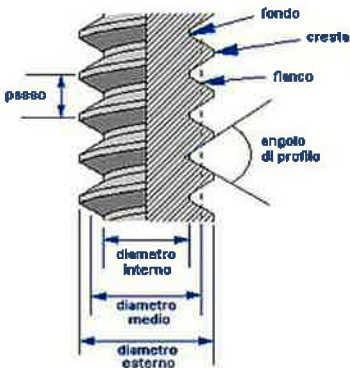
- c) Col sistema Gleason a due taglienti, possono essere prodotte ruote coniche. Ogni tagliente è modellato come uno dei fianchi di un dente. Ciascuno di essi lavora su una faccia del dente. Il moto di profilatura è affidato sia al pezzo che all'utensile;

- Dentatrice a caldo: nella dentatura a caldo, la ruota da dentare viene preventivamente riscaldata a più di 800° C, quindi viene premuta e fatta rotolare su una ruota generatrice mantenuta a bassa temperatura, secondo uno dei sistemi di generazione del profilo delle dentatrici a freddo. Questo sistema ha il vantaggio di non tagliare il materiale.



Immagine 15: dentatrice Gleason

1.3.7 FILETTATURA E MASCHIATURA



Come nel caso della produzione di ingranaggi, non si tratta di una vera e propria lavorazione meccanica, ma di un insieme di lavorazioni meccaniche “prestate” alla creazione di un filetto. Alcune lavorano per asportazione, altre per deformazione.

Il filetto ha l'aspetto di un solco ad andamento elicoidale, inciso su una superficie cilindrica (o conica). Effettuando una sezione longitudinale il suo profilo presenta di solito un andamento approssimativamente triangolare, con un'alternanza di apici esterni (chiamati creste) e apici interni (chiamati fondi). Quando la filettatura è realizzata sulla superficie esterna di un pezzo (es. un gambo, un cilindro, un'asta, ecc.) questa viene chiamata vite; meno banalmente, quando la filettatura è realizzata su una superficie interna (es. un foro, una cavità, ecc.) viene chiamata madrevite.

La filettatura di viti può essere ottenuta tramite diversi processi di lavorazione:

- pressofusione;
- stampaggio;
- rullatura (ricalcatura);
- con filiera senza asportazione di truciolo;
- con filiera con asportazione di truciolo;
- al tornio;
- con maschio.

L'operazione di filettatura viene normalmente eseguita forzando l'avvitamento d'utensili filettati (con o senza asportazione di truciolo) sulla superficie cilindrica da lavorare.

Gli utensili destinati alla realizzazione di filettature esterne (le viti) vengono chiamati filiere. La filiera a scatto lavora senza asportazione di truciolo. E' composta da pettini taglienti mobili radiali o tangenziali o circolari, montati su un meccanismo a scatto in grado di allontanarli e disimpegnare il pezzo in lavorazione. Ogni pettine è un piccolo utensile in acciaio rapido con denti uguali e allineati, con angoli di spoglia adatti al materiale. I pettini circolari sono detti rulli e la filettatura operata con filiera a rulli si chiama rullatura.



Immagine 16: filiera a scatto

Le filiere da macchina sono quasi sempre a scatto.

La classica filiera tonda lavora per asportazione di truciolo; è costituita da un anello cilindrico in acciaio in cui è ricavato il filetto tagliente in grado d'incidere il metallo della superficie esterna della barra e creare così il filetto ad elica della vite. Il truciolo prodotto dal taglio viene scaricato dalle gole longitudinali sulle cui cuspidi sono ricavati i taglienti paralleli all'asse, di solito in numero di tre o di quattro o anche di più nel caso di filiere grandi.



Immagine 17: filiera tonda

La filettatura di una vite può essere eseguita anche attraverso l'incisione diretta del pezzo da lavorare, tramite un tornio. L'uso di questa macchina utensile permette anche di realizzare filettature speciali (ad esempio filettature non normate o a passo variabile) oppure di lavorare

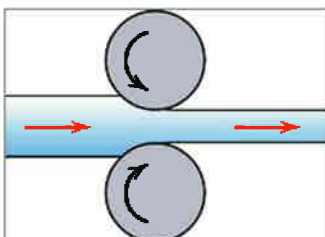


Immagine 18: maschio

pezzi di grandi dimensioni.

Gli utensili destinati alla realizzazione di filettature interne (le madreviti) vengono chiamati maschi. Il maschio è un utensile per filettare che può adoperarsi a mano, con il giramaschi, oppure a macchina, montato sul portamaschi. Intaglia filetti femmina all'interno dei fori per le madreviti e i dadi. La filettatura operata con il maschio si chiama maschiatura. È costituito da una barra cilindrica in acciaio su cui è ricavata l'elica tagliente in grado d'incidere il metallo della superficie del foro e creare così la madrevite. Il truciolo prodotto dal taglio viene scaricato dalle gole longitudinali che frammezzano l'elica, di solito in numero di tre o di quattro, o anche di più nel caso di maschi molto grandi.

1.4 Lavorazioni meccaniche per deformazione plastica



1.4.1 LAMINAZIONE

Per laminazione si intende il processo meccanico utilizzato per far diminuire la dimensione meno significativa in una lamina o in un albero, solitamente lo spessore. Questo procedimento avviene mediante cilindri contrapposti che ruotando su sé stessi imprimono nel materiale la forma desiderata.

Il processo comprende solitamente più passaggi, in ognuno dei quali i rulli sono posizionati più vicini tra loro; questo è indispensabile per ridurre le forze di attrito che si vengono a generare nella lavorazione, e che se troppo elevate compromettono il risultato e dissipano troppa energia. Esistono diverse tipologie di laminazione:

- laminazione a caldo;
- laminazione a freddo;
- laminazione di forma.

Solitamente, esistono diverse fasi di lavorazione dal prodotto di fonderia al prodotto finito, passando da una prima fase di sbazzatura dei semilavorati, un'intermedia laminazione di semifinitura e infine l'ultima lavorazione di finitura.

Nella laminazione a caldo il materiale subisce un minore incrudimento (5), dovuto alla maggiore velocità di ricristallizzazione della struttura, con conseguente minore lavoro e spesa di energia. Al contrario, per la presenza di fenomeni di ritiro, la lavorazione tende ad essere meno precisa e con una finitura superficiale minore.

(5) *L'incrudimento è un fenomeno metallurgico per cui un materiale metallico risulta rafforzato in seguito ad una deformazione plastica a freddo.*

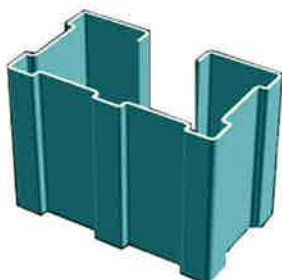
Esempi di realizzazioni attraverso laminazione a caldo sono:

- nastri di lamiera;
- binari ferroviari;
- travi "ad I" di piccole dimensioni;
- tubi senza saldatura (i rulli favoriscono la formazione di una spaccatura entro la sezione del massello, facilitando il lavoro di una spina che genera il lume);
- anelli.

La lavorazione a freddo incrudisce il materiale, aumentando la sua resistenza ma con maggiore lavoro e dispendio energetico. Si riescono però ad ottenere pezzi più rifiniti e precisi. Le realizzazioni attraverso laminazione a freddo sono:

- tubi senza saldatura;
- scatolati (tubi a sezione quadrata);
- trafilati in genere.

1.4.2 PIEGATURA



La piegatura è una lavorazione meccanica con la quale si deforma un determinato oggetto applicandogli delle forze. Insieme al taglio ed allo stampaggio, la piegatura è una delle lavorazioni applicabili alla lamiera per ottenere semilavorati piani.

La piegatura viene utilizzata per ottenere determinate forme, ma anche per conseguire un irrigidimento della struttura. In ambito industriale è ottenuta tramite un'apposita macchina detta piegatrice o pressopiegatrice, ma la prima tecnica di piegatura sfrut-



Immagine 19: laminato a caldo (su) e a freddo (giù)



tava incudine e martello.

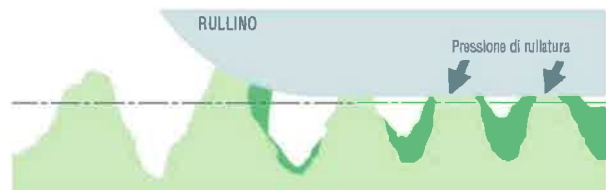
La profilatura a rulli, la tecnica di piegatura più diffusa, è un'operazione continua nella quale un nastro di lamiera viene deformato a freddo da una serie di rulli coniugati, disposti in tandem, fino ad ottenere la sezione desiderata. Questo procedimento è ideale per la produzione di tubi e di profilati di grande lunghezza (teoricamente infinita) o in grande quantità, abbattendo notevolmente tempi e costi di lavorazione. I campi d'impiego dei profilati a freddo sono vastissimi. Solo per citarne alcuni: coperture edili, capannoni in ferro, telai e contro-telai per porte blindate, porte taglia-fuoco e a scomparsa, portoni industriali, ancoraggio prefabbricati in c.a., costruzione di box e monoblocchi prefabbricati, frigoriferi e forni industriali, impianti per l'industria alimentare, grigliati metallici, telai per macchine agricole, serre, scaffalature e contenitori metallici, linee di trasporto aeree e a rulli, impianti di smaltatura ceramica, supporti per pareti ventilate, condizionamento, settore auto, ecc. La profilatura a rulli può essere condotta anche a caldo.



Immagine 20: profilatrice a rulli

1.4.3 RULLATURA

Per rullatura si intende un metodo di superfinitura superficiale mediante il quale, senza asportazione di truciolo, per semplice deformazione plastica, si ottiene una superficie perfettamente levigata. Dei rullini conici, tenuti in guida da una gabbia, forzati contro la superficie da rullare, creano una pressione che genera deformazione plastica. Ogni pezzo meccanico, lavorato d'utensile per asportazione di truciolo, lascia una superficie che, vista in sezione, si presenta come una successione più o meno regolare di creste. Ora il rullatore, per mezzo dei suoi rullini, esercitando una pressione sulla superficie del pezzo crea un appiattimento delle creste ed un riempimento degli avvallamenti. La superficie che si ottiene ne risulta speculare con un incremento di durezza e di densità. Può avere come scopo anche la realizzazione di una filettatura più resistente rispetto a quella ottenuta per tornitura,



grazie ad un maggior incrudimento del materiale. Tale lavorazione si presta quindi alla produzione di viti ed ingranaggi.

I rulli comprimono il metallo oltre al suo limite di elasticità, con una forza che si misura in decine di tonnellate, causando una deformazione permanente della superficie del pezzo.

Dal momento che durante la rullatura non operano sforzi di taglio o di forte attrito fra il pezzo in lavorazione e l'utensile, non si sviluppano temperature elevate che potrebbero portare alla degradazione del metallo trattato che mantiene quindi intatte le sue proprietà; normalmente è sufficiente una minima lubrificazione del pezzo ma nel caso di forti pressioni o velocità elevate è comunque necessario provvedere a un corretto raffreddamento.



Immagine 21: macchina per rullatura

mente è sufficiente una minima lubrificazione del pezzo ma nel caso di forti pressioni o velocità elevate è comunque necessario provvedere a un corretto raffreddamento.

Il processo avviene quindi per deformazione plastica a freddo, senza asportazione di trucioli di materiale, permettendo di ottenere delle superfici estremamente lisce, con una finitura pari o maggiore a quella raggiungibile grazie al processo di rettifica.



Immagine 22: utensili per rullatura di precisione

Questo tipo di lavorazione migliora anche le caratteristiche meccaniche dei pezzi lavorati, perché porta a un riorientamento degli elementi cristallini che compongono lo strato superficiale del pezzo: le "fibre" del metallo si allineano nella direzione di rullatura, rendendo le superfici dei pezzi trattati più omogenee e resistenti alle rotture, all'abrasione ed alla corrosione.

In ultimo occorre ricordare che la rullatura è il sistema col quale sono raddrizzati tubi e profili, operazione necessaria dopo la profilatura, la quale solitamente genera particolari storti.

1.4.4 TRAFILATURA

Il processo di trafilatura è un processo di formatura che induce un cambiamento nella forma del materiale grezzo di partenza attraverso la deformazione plastica dovuta all'azione di forze impresse da attrezzature e matrici. La trafilatura realizza in continuo lunghi fili o barre, con una sezione circolare oppure a profilo complesso con 3 o più lati. Le sue origini risalgono all'XI secolo e la sua continua evoluzione ha portato ad oltrepassare i limiti dimensionali progressivamente raggiunti.

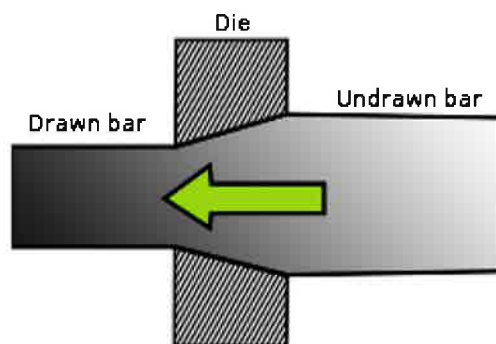


Immagine 23: banco di trafilatura



Nella lavorazione di trafilatura il filo (ma anche profili e tubi) subisce dei passaggi forzati attraverso delle matrici (filiere) con dei fori di diametro progressivamente decrescente che ne riducono la sezione.

Il volume del filo rimane costante dal momento che la trafilatura è un processo senza asportazione di materiale; con la riduzione diametrica si ottiene l'incremento della sua lunghezza. Il filo da lavorare viene fatto passare attraverso la prima filiera dopo aver subito una riduzione all'estremità da infilare.

la trafilatura è simile all'estrusione a differenza che nell'estrusione il pezzo in lavorazione è sottoposto a forze di compressione mentre nella trafilatura a forze di trazione. I fili metallici sono ampiamente impiegati nella

realizzazione di tessiture e funi strutturali, cavi elettrici e componenti elettronici, attrezzature mediche, strumenti musicali, prodotti orafi, materiale edile, componenti metallici per i più svariati settori (automobili, giocattoli, giardinaggio, ecc.).

Nel macromondo le funi ottenute da più fili intrecciati o attorcigliati sono utilizzate nelle tensostrutture, negli ascensori, nelle reti da pesca, nel sollevamento speciale nei porti e nei cantieri, ecc. Con i macro fili singoli si realizzano molle e ganci, viti, recinzioni, cesti, armature per cemento, fibre per il calcestruzzo, fili per il taglio del marmo, per gli impianti

elettrici, ecc. Nel micromondo i microfilari sono impiegati nel campo dell'elettronica, dei componenti IT (Information Technology), dei micro sistemi elettro-meccanici (MEMS), ma anche in campo medico, automobilistico, delle telecomunicazioni e della radiofonia; vengono utilizzati sotto forma di molle di contatto, spirali, viti, mandrini, punzoni, fili elettrici, schermature, cavi di segnale per allarmi. I microfilari a profilo complesso divengono micro aste, mandrini, viti, punzoni.

I fili metallici sono prevalentemente in rame, in leghe di rame, in acciaio, in leghe di nichel, in alluminio e spesso sono rivestiti.

1.4.5 ESTRUSIONE

L'estrusione è un processo di produzione industriale di deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione costante (ad esempio tubi, barre, profilati, lastre). Consiste essenzialmente nel forzare per compressione il materiale, allo stato pastoso, attraverso una sagoma (matrice o filiera) che riproduce la forma esterna del pezzo che si vuole ottenere.

L'estrusione può avvenire secondo due metodologie:

- estrusione diretta;
- estrusione inversa.

Nel caso dell'estrusione diretta, il materiale viene compresso da una parte dal pistone e fuoriesce dalla parte opposta, dove è posizionata la matrice. In altre parole la direzione di efflusso del materiale è concorde al

moto del pistone. Nel caso dell'estrusione inversa invece la matrice è solidale al pistone, il quale presenta una cavità centrale in modo da permettere l'uscita del prodotto estruso, in direzione opposta al moto del pistone.

Nell'estrusione inversa si ha il vantaggio di avere minori forze di attrito, ma le pressioni che possono essere esercitate dall'azione del pistone sono minori rispetto al caso dell'estrusione diretta.

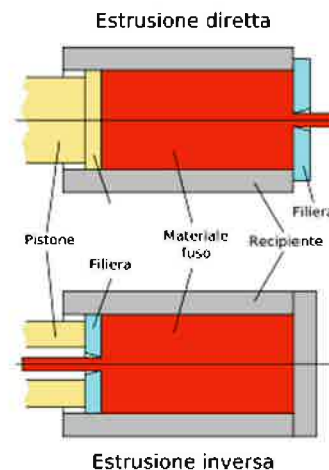


Immagine 24: particolari estrusi



1.4.6 STAMPAGGIO E IMBUTITURA

Lo stampaggio è un nome collettivo per vari processi di produzione industriale eterogenei che hanno in comune il fatto di usare come utensile una forma permanente detta stampo. Esistono due tipologie di stampaggio, le quali a loro volta si dividono in sottocategorie.

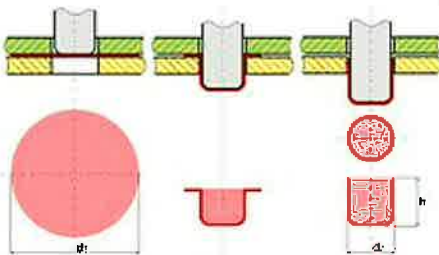
- trasformazione plastica di pezzi metallici, lavorati tramite pressione applicata dagli utensili di una pressa:
 - 1) trasformazione di pezzi a sezione varia: forgiatura a stampo;
 - 2) trasformazione di pezzi a sezione bassa:



Immagine 25: portiera di auto stampata

stampaggio vero e proprio di lamiere. Si utilizzano presse ad azione verticale, che a seconda del metodo con cui viene generata la forza applicata possono essere meccaniche, idrauliche o idroformatrici. Le presse per lamiera trovano grande applicazione nell'industria automobilistica ma anche nella produzione di elettrodomestici. A seconda delle caratteristiche e delle dimensioni del pezzo da produrre, variano le dimensioni del piano di lavoro e la forza massima applicabile dalla pressa. Nel caso siano necessarie più operazioni per completare il prodotto partendo da un foglio di lamiera di forma regolare e piatto, è possibile disporre più presse in linea e tra esse dei manipolatori o dei robot che trasportino il pezzo da un'operazione all'altra. Se invece il pezzo è piccolo, è possibile effettuare per esso più operazioni con una sola pressa;

- formatura di materiale metallico o materia plastica liquidi con riempimento dell'utensile aiutato da forze varie:
 - 1) formatura di pezzi tubolari con riempimento dello stampo aiutato da forza centrifuga: stampaggio rotazionale;
 - 2) formatura di particolari a geometria complessa con riempimento dello stampo aiutato da una forza di iniezione: pressofusione. La forma, cioè lo stampo, è costituita da due semi-stampi generalmente di acciaio o ghisa, per cui i metalli utilizzati nel processo saranno tutti i materiali che fondono a temperature minori, come leghe di alluminio, zinco o magnesio. La pressione di iniezione del metallo fuso può variare dai 2 ai 150 MPa a seconda dei casi: la pressione viene mantenuta per tutta la durata del processo fino ad avvenuta solidificazione, mentre delle presse idrauliche garantiscono la chiusura dello stampo anche ad elevate pressioni di esercizio. A garantire il raffreddamento del pezzo, vi è un sistema di circolazione di liquido all'interno dello stampo. Una volta solidificato e raffreddato il pezzo, le presse aprono i due stampi in modo che esso possa essere prelevato.



L'imbutitura è un processo tecnologico attraverso il quale una lamiera viene deformata plasticamente ed assume una forma scatolare, cilindrica o a coppa. Consente di realizzare oggetti aventi profonde cavità come ad esempio lattine metalliche, pentole e altri contenitori.

Tali operazioni vengono effettuate attraverso l'uso di un punzone che spinge la lamiera, eventualmente fissata con un premilamiera, all'interno di una matrice. Se lo

spessore della lamiera finale è troppo piccolo rispetto al diametro del disco di partenza allora bisognerà procedere per imbutiture successive. Se non si procede in questo modo si potrebbero formare grinze ed increspature dovute alle notevoli tensioni di compressione.



1.4.7 FORGIATURA

La forgiatura o fucinatura è un processo di produzione industriale di trasformazione per deformazione plastica di pezzi metallici a sezione varia, solitamente portati ad alta temperatura (superiore alla temperatura di ricristallizzazione) e lavorati quindi con ripetuti colpi di un maglio o una pressa per forgiatura, che cambiano permanentemente la forma del pezzo, senza portarlo a rottura.

Immagine 26: pezzo arroventato da forgiare

Una variante della forgiatura è la forgiatura a stampo chiuso, già citata nel paragrafo dedicato allo stampaggio. Consiste nella trasformazione di pezzi mediante una pressa, il cui utensile è costituito da due stampi che, oltre a modificare metallurgicamente la lega in lavorazione, imprime una geometria al pezzo lavorato, determinata dalla forma degli stampi stessi.

1.5 Trattamenti termici

1.5.1 SALDATURA



Immagine 27: saldatura ad arco elettrico a macchina

La saldatura è un procedimento che permette il collegamento permanente di parti solide tra loro e che realizza la continuità del materiale ove essa venga applicata. La saldatura nella sua accezione più comune presuppone l'apporto di calore localizzato tale da permettere la fusione del materiale. Tale materiale può essere il materiale componente le parti stesse che vengono unite, ma può essere anche un materiale estraneo ad esse, detto materiale di apporto: nel primo caso si parla di saldatura auto-

gena nel secondo di saldatura eterogena o brasatura. La saldatura realizza un collegamento permanente che si differenzia da altri collegamenti permanenti (ad esempio chiodatura o incollatura) che non realizzano la continuità del materiale. Con alcuni processi di saldatura autogena, qualora eseguita correttamente e secondo certi principi, viene garantita anche una continuità quasi totale nelle caratteristiche stesse del materiale delle parti unite.

Ogni tipo di saldatura avviene mediante procedimenti differenti e macchinari specifici. Si può comunque descrivere un procedimento generico che accomuna i diversi processi di saldatura.

Per realizzare una saldatura di due parti è necessario anzitutto preparare i due lembi del giunto mediante quella che viene definita cianfrinatura. Quindi il giunto viene scaldato a diverse temperature a seconda del processo impiegato.

Nel caso della saldatura autogena, il giunto viene riscaldato fino a fondere, unendo così i lembi col materiale stesso. Il calore necessario all'attuazione del processo viene ottenuto con diversi sistemi:

- una fiamma prodotta per combustione di un gas con aria o ossigeno;
- un arco elettrico che viene formato tra due elettrodi (uno di essi può essere il pezzo stesso);
- resistenza elettrica ottenuta per effetto Joule al passaggio di una corrente attraverso i pezzi da saldare;
- laser ad elevata potenza o altri sistemi di apporto di energia non da fiamma;
- saldatura ossiacetilenica.

Per ottenere una saldatura resistente, tecnicamente buona ed esente da imperfezioni, la zona di fusione deve essere protetta da fenomeni di ossidazione ed il metallo fuso deve essere depurato da scorie. Per evitare l'ossidazione, la saldatura deve avvenire quindi in atmosfera il più possibile priva di ossigeno (inerte): a tale scopo nella zona in prossimità della saldatura devono essere aggiunte sostanze come gas, borace, silicati e carbonati, che creino una "nube protettiva" nei pressi del bagno di fusione e che permettano l'espulsione delle scorie. Nella saldatura ossiacetilenica si produce un'atmosfera riducente, mentre la saldatura ad arco viene effettuata nell'atmosfera prodotta dalla combustione del rivestimento dell'elettrodo o sotto flusso di gas.

Il metallo di apporto può essere in forma di barrette o di filo continuo, che vengono avvicinate alla zona di fusione (saldatura a fiamma e saldatura TIG, in inglese tungsten inert gas) o costituire il vero e proprio elettrodo che si fonde a causa dell'arco elettrico che esso stesso provoca.

I prodotti chimici, nel settore, trovano diverse applicazioni. In fase di saldatura vengono proposti prodotti distaccanti antigoccia anche in formato aerosol. Per la rimozione degli ossidi che si formano nei cordoni di saldatura, e per l'omogeneizzazione delle saldature, vengono proposti decapanti per applicazioni a pennello, a spruzzo ed a immersione (per maggiori dettagli si vada al capitolo dedicato), per la finitura superficiale sono consigliati prodotti che sgrassano e rinvigoriscono le superfici o ancora prodotti "antifinger" che preservano le superfici dei manufatti dallo sporco e dalla formazione di macchie (esempio tipico per contatto con la pelle dell'uomo).

1.5.3 TEMpra

Il trattamento di tempra o tempera in generale consiste nel brusco raffreddamento di un materiale dopo averlo portato ad alta temperatura. Questo processo è molto comune per i metalli, ma è utilizzato ad esempio anche per il vetro.

L'elevata velocità di raffreddamento inibisce l'azione diffusiva del carbonio atta al ripristino dell'equilibrio. Un monocristallo così trattato ha resistenza meccanica maggiore rispetto al monocristallo raffreddato lentamente.

Relativamente a tutti gli acciai non-inox ed ad alcuni inox (che non abbiano nichel tra i leganti), a temperatura ambiente sarebbe stabile la struttura perlitica: un miscuglio di ferro alfa e cementite (Fe_3C). Un raffreddamento eccessivamente rapido, però, fa sì che la massa metallica "non riesca" ad arrangiarsi nella struttura di equilibrio, andando invece a formare una struttura simile a quella austenitica, ma altamente tensionata a causa delle sue condizioni di non-equilibrio: la martensite, appunto. Le sue notevoli deformazioni reticolari, che ostacolano il movimento delle dislocazioni, sono la causa prima dell'indurimento.

Esistono diverse tipologie di tempra, che hanno in comune il repentino abbassamento della temperatura, ma che hanno esiti molto diversi l'uno

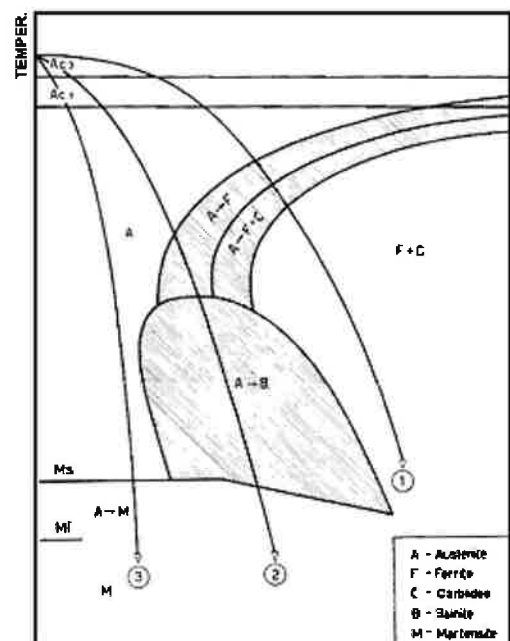


Grafico 1: curve di raffreddamento

dall'altro. Vediamo le principali:

- tempra propriamente detta: comprende un riscaldamento per consentire l'austenitizzazione, seguito da un raffreddamento sufficientemente rapido da permettere la trasformazione in martensite. Per poter realizzare una tempra perfetta (o ideale o completa), cioè con una struttura martensitica al 100%, è necessario che la velocità di raffreddamento sia superiore a quella critica tipica per ogni acciaio. Riferendoci al diagramma del grafico 1 sarà perciò necessario che la curva di raffreddamento del pezzo non intersechi la curva CCT di inizio trasformazione tanto nel campo perlitico che in quello bainitico (curva 3). Qualora non si verifichi questa condizione, quando cioè la curva di raffreddamento interseca la curva di inizio trasformazione o nella zona perlitica (curva 1) o in quella bainitica (curva 2) od in ambedue, avremo una tempra incompleta: la quota di martensite si riduce per lasciar posto a strutture per lo più miste a perlite o bainite. Nella pratica industriale sono ammesse al centro dei pezzi anche tempre incomplete con tenori di martensite in determinate percentuali.

Gli acciai al carbonio presentano una velocità critica di tempra molto elevata; questa velocità si riduce per la presenza di elementi leganti in modo più o meno marcato a seconda delle percentuali e della natura di essi. In relazione al tipo di acciaio ed alle dimensioni dei pezzi da temprare, verrà scelto il mezzo di spegnimento più adatto: acqua, olio od aria;

- tempra scalare martensitica: questo trattamento ha lo scopo di annullare gli inconvenienti della tempra convenzionale, che sviluppa pericolose tensioni interne nel raffreddamento brusco nei bagni di tempra; queste tensioni possono facilmente provocare scarti per cricche e deformazioni soprattutto nei pezzi di forma complessa e con forti variazioni di sezione. Nella tempra scalare martensitica si riscalda alla consueta temperatura di tempra; si raffredda con sufficiente velocità per non incontrare il gomito del campo perlitico né quello del campo bainitico fino ad una temperatura di pochi gradi (circa 10 °C) superiore a quella di inizio trasformazione della martensite (M_s , vedi grafico 1) e si mantiene il pezzo per il tempo strettamente necessario ad uniformare la temperatura in tutti i suoi punti. Quindi si raffredda in aria calma. Nel caso di pezzi di grosse dimensioni, è necessario adottare temperature di spegnimento inferiori ad M_s per facilitare il raffreddamento al nucleo. Si ottiene in tal modo una struttura martensitica quasi del tutto priva di tensioni interne. Per lo spegnimento si usano bagni di sali a basso punto di fusione od anche bagni d'olio ad alto punto di infiammabilità. Alla tempra scalare segue un normale rinvenimento per ottenere le caratteristiche richieste;
- solubilizzazione (tempra degli acciai austenitici): questo trattamento, chiamato anche tempra di solubilizzazione, ha in comune con la tempra soltanto la velocità di raffreddamento, ma non gli effetti di indurimento che essa provoca negli acciai temprabili; ricordiamo infatti che i punti di trasformazione degli



Immagine 28: impianto di solubilizzazione per tubi

acciai austenitici si trovano al di sotto della temperatura ambiente. Esso consiste in un riscaldamento a temperatura in genere compresa fra i 1000 e i 1100° C, con una permanenza a questa temperatura sufficiente per eliminare le alterazioni strutturali provocate dalle lavorazioni precedenti e per realizzare una solubilizzazione possibilmente completa dei carburi nell'austenite; il raffreddamento successivo, in aria o acqua, deve essere sufficientemente rapido da impedire la riprecipitazione dei carburi che, in un raffreddamento lento, avviene in genere nell'intervallo fra i 450 e gli 850 °C circa. Con tale trattamento si ottiene il massimo addolcimento degli acciai inossidabili austenitici;

- bonifica isotermica: (austertempering): questo trattamento si esegue con riscaldamento alla normale temperatura di tempra seguito da rapido spegnimento in bagno di sali a temperatura sopra M_s di circa 10°-30°, fino a completa trasformazione dell'austenite. La struttura ottenuta è la bainite, molto resistente e tenace. La bonifica isotermica consiste in un trattamento unico in quanto il rinvenimento si può di regola tralasciare e presenta il vantaggio di non dar luogo a deformazioni e spaccature tensionali, come può avvenire nella tempra convenzionale. Una seria limitazione di questo trattamento, però, è dovuta alla sua scarsa penetrazione.



Immagine 29: bullone a occhio in acciaio da bonifica (sorbitico)

1.5.4 RINVENIMENTO

Allo stato temprato l'acciaio presenta una elevata durezza e basse caratteristiche di tenacità. È necessario quindi ricorrere ad un successivo trattamento che ne modifichi, più o meno profondamente, la struttura martensitica di tempra annullandone le tensioni e la fragilità. Questo trattamento, denominato rinvenimento, comprende un riscaldamento ad una temperatura inferiore ad AC1 (vedi grafico 1), un mantenimento per un certo tempo a questa temperatura ed infine un raffreddamento in un mezzo appropriato fino a temperatura ambiente. Il rinvenimento deve essere eseguito immediatamente dopo la tempra, per evitare il pericolo di cricche causa l'elevato stato tensionale in cui si trovano i pezzi temprati. La temperatura di rinvenimento va scelta in modo da ottenere il miglior compromesso tra le caratteristiche di durezza e di tenacità. E noto infatti che con l'aumentare della temperatura si ha un progressivo incremento della tenacità, dell'allungamento e della contrazione e, corrispondentemente, una diminuzione della durezza, della resistenza a trazione e dello

snervamento. Quando la temperatura di rinvenimento è intorno ai 600° C, il trattamento che ne deriva (tempra e rinvenimento) viene chiamato bonifica e permette di conferire all'acciaio (appunto, da bonifica) un buon compromesso tra tenacità e resistenza. La struttura che ne deriva è anche detta sorbite (perlite non lamellare, bensì globulare).



Immagine 30: camme in acciaio da cementazione

La permanenza alla temperatura di rinvenimento viene stabilita in base alle dimensioni dei pezzi ed al tipo di forno impiegato; essa dovrebbe essere non inferiore alle 2 ore.

15.5. CEMENTAZIONE

La carbocementazione o più semplicemente cementazione, ha lo scopo di ottenere un prodotto che, dopo i successivi trattamenti termici, presenti uno strato superficiale durissimo e resistente all'usura, unitamente ad un cuore tenace. Essa consiste nella carburazione superficiale di acciai a basso tenore di carbonio, ottenuta mediante lungo mantenimento ad alta temperatura in un mezzo capace di cedere tale elemento, detta appunto cemento, il quale può essere liquido o solido. Il cemento solido è una sostanza composta all'85% da carbone vegetale ed al 15% di carbonato di bario e agenti catalizzatori. Dopo la tempra, alla superficie del pezzo cementato si avrà la struttura e la durezza propria degli acciai con circa 1% di carbonio temprati, mentre al cuore, a basso tenore di carbonio e perciò poco sensibile all'effetto indurente della tempra, si avrà duttilità e tenacità, non disgiunte (specie nel caso degli acciai legati) da una considerevole resistenza.

Gli acciai detti appunto da "cementazione" sono dunque caratterizzati da un basso tenore di carbonio, di norma non superiore a ~0,25 %; ciò li distingue nettamente dagli acciai "da bonifica" a tenore di carbonio più elevato. Il trattamento più indicato per conferire al pezzo cementato le migliori caratteristiche sia al cuore che in pelle è quello che si basa sulla doppia tempra. La prima tempra, da temperatura più alta, rigenera la struttura della parte interna mentre la parte esterna viene ad essere temprata da una temperatura più elevata di quella che le compete. Con la seconda tempra, da temperatura più bassa, il nucleo risulta meno efficacemente temprato mentre nella parte esterna si sviluppa la massima durezza.

Normalmente si preferisce un trattamento più economico costituito dalla tempra unica, che presenta anche il vantaggio di evitare eccessive deformazioni dei pezzi. Questo trattamento esige che l'acciaio abbia un grano austenitico fine (grano controllato). Con la tempra unica il pezzo cementato viene temprato direttamente dalla temperatura di cementazione, previo raffreddamento fino alla temperatura di tempra propria dello strato cementato, con sosta a questa temperatura per consentire una migliore diffusione del carbonio (tempra diretta). Dopo la tempra occorre eseguire un rinvenimento di distensione nell'intervallo 150° - 200 °C tenendo presente che questo trattamento provoca una lieve diminuzione della durezza.

1.5.6 RICOTTURA

Lo scopo della ricottura è quello di addolcire l'acciaio per renderlo atto alle lavorazioni meccaniche e/o plastiche, di eliminare le tensioni residue e di distruggere gli effetti di una deformazione plastica, di una saldatura o di un trattamento termico precedente. Esistono vari cicli di ricottura la cui scelta viene fatta in relazione alla durezza ed alle strutture necessarie per un determinato tipo di lavorazione. Si utilizza anche su rame per prepararlo alle fasi successive della lavorazione, rendendo il materiale più dolce e più omogeneo. I cicli più usati sono:



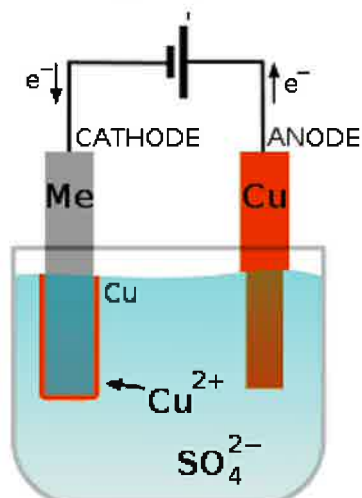
Immagine 31: forno elettrico per la ricottura dell'acciaio

- **Ricottura subcritica:** comprende un riscaldamento alla temperatura alla quale inizia la formazione di austenite (Ac1, vedi grafico 1), un mantenimento adeguato a questa temperatura ed infine un raffreddamento a piacere anche in aria libera. Questo trattamento, che per la sua economicità è il più diffuso per gli acciai da costruzione, viene eseguito sia per addolcire l'acciaio che per eliminare tensioni residue ed effetti di deformazione plastica. La struttura ottenuta è prevalentemente costituita da forme perlitiche globulari molto fini, non sempre ben risolte. Appartiene a questa classe la cosiddetta ricottura di lavorabilità che viene normalmente eseguita ad una temperatura di ca. 50 °C al di sotto del punto Ac1 in modo da addolcire il materiale senza modificarne sostanzialmente la struttura.
- **Ricottura isoterma:** comprende un riscaldamento superiore alla temperatura alla quale inizia la formazione di austenite (Ac1, vedi grafico 1), seguito da un raffreddamento ad una velocità relativamente elevata, fino ad una conveniente temperatura del campo perlitico. Ivi si si permane per il tempo sufficiente a completare la trasformazione. Il raffreddamento finale fino a temperatura ambiente può essere condotto velocemente con notevole guadagno di tempo.

Le trasformazioni in corrispondenza del gomito perlitico avvengono in tempi relativamente brevi e le strutture risultano a perlite lamellare a blocchi più o meno compatti (ricottura isoterma). Questo stato strutturale è particolarmente indicato per ottenere, nel caso di lavorazioni meccaniche particolarmente impegnative, sensibili miglioramenti di lavorabilità all'utensile. Questo processo produce come effetto non desiderato l'ossidazione delle superfici ed una conseguente patina nera, la quale dovrà poi essere trattata con soluzioni decapanti.

1.6 Trattamenti di rivestimento

In questa categoria si intende raggruppare i principali processi di rivestimento di una superficie (di metallo o lega, di vetro, di legno oppure di materie plastiche) con uno strato aderente di metallo, di semimetallo, di sale metallico di ossido oppure di resine. Può essere realizzata per immersione, a spruzzo, per via elettrochimica oppure per via evaporativa. Lo scopo dell'operazione può essere la protezione di un metallo contro la corrosione (zincatura, ramatura, alluminatura, ecc.), la protezione contro l'usura, il conferimento o il miglioramento di caratteristiche elettriche superficiali, il conferimento di caratteristiche riflettenti, il raggiungimento di un effetto decorativo, ecc.



1.6.1 GALVANOSTEGIA

La galvanostegia è una tecnica, usata per di più in ambito industriale, che permette di ricoprire un metallo non prezioso con uno prezioso o più nobile (o passivabile) sfruttando la deposizione elettrolitica. Questo processo viene solitamente sfruttato per proteggere strutture metalliche dalla corrosione, ma può anche avere scopo decorativo.

Di seguito viene riportata la normale procedura per svolgere un trattamento di galvanostegia.

In una vasca, che costituisce il cosiddetto *bagno galvanico*, contenente una soluzione acquosa del sale del metallo da depositare, sono immersi due elettrodi: il catodo è costituito

dall'oggetto da ricoprire, mentre l'anodo può essere costituito dal metallo che deve essere depositato, da un altro metallo inerte o da grafite. A questi due elettrodi viene imposta una differenza di potenziale mediante un generatore di corrente. In tali condizioni i cationi del metallo da depositare si muoveranno verso il catodo (caricato negativamente), mentre gli anioni si muoveranno verso l'anodo (caricato positivamente).

Ai due elettrodi si hanno i seguenti fenomeni:

- acquisto di elettroni al catodo (riduzione);
- produzione di elettroni all'anodo (ossidazione).

Sul catodo si depositano quindi i cationi, che acquistano elettroni all'anodo e si trasformano in atomi metallici. In tal modo il catodo viene lentamente ricoperto da un sottile strato metallico mentre l'anodo, quando è *sacrificale*, viene lentamente consumato rilasciando ioni in soluzione. In relazione allo strato metallico che si intende depositare, che solitamente è di decine di micron o meno, per un determinato valore di densità di corrente (espressa in A/dm^2) alla quale lavora il bagno e conoscendo la velocità di deposizione, basta impostare il tempo necessario per formare un deposito dello spessore desiderato. Alcuni bagni, come quelli utilizzati per il deposito di metalli nobili quali l'argento o l'oro, utilizzano anche una soluzione di ioni cianuro e per tale motivo sono detti bagni al cianuro. Questo tipo di bagni richiede, per legge, operatori abilitati all'utilizzo del cianuro, abilitazione riconosciuta tramite concessione di un patentino rinnovabile. Rodio, nichel, rame, cromo e zinco sono altri metalli che vengono comunemente utilizzati in galvanostegia.

1.6.2 RICOPRIMENTI CHIMICI

Operazioni di rivestimento con uno strato di metallo più nobile, quale rame, argento e nichel possono anche non richiedere il passaggio di corrente. In questi casi si parla di metallizzazione per riduzione chimica. Con questo sistema si possono ricoprire superfici metalliche con strati di stagno, di palladio ed anche di oro, sebbene le già citate ramature, argentature e nichelature siano molto più diffuse. Il procedimento chimico per immersione è applicabile tanto agli oggetti di ghisa e di ferro che a quelli formati con lamine di acciaio, ma anche ai particolari in rame e sue leghe, in plastica o anche in vetro.

La ramatura chimica si usa spesso per proteggere gli oggetti di ferro o d'acciaio contro la ruggine o per dar loro l'aspetto del rame, senza però assicurare un deposito durevole né di perfetta aderenza, cosa che si ottiene bene soltanto con la ramatura galvanica.

Dopo gli opportuni pretrattamenti (sgrassatura ed eventuale decapaggio), si immerge il particolare in una soluzione satura di solfato di rame, diluita con la metà del suo volume d'acqua acidulata con acido solforico. Lo si lascia immerso per circa un minuto, quindi lo si risciacqua rapidamente immergendolo in acqua bollente.

Nel caso che si desideri un rivestimento lucido, occorre che la superficie del particolare sia stata preventivamente sottoposta alla lucidatura.

Quando il rivestimento di rame risulta opaco, di colore scuro e si lascia facilmente distaccare dalla superficie dell'oggetto estratto dal bagno, è indizio che la soluzione non contiene quantità sufficiente di acido solforico. Se il colore è normale, ma non è sufficientemente lucido e si scaglia, o gli oggetti sono rimasti troppo a lungo nella soluzione o essa contiene troppo solfato di rame. Quando gli oggetti da trattare non fissano il rame o non si riesce a rivestirne completamente la superficie, vuol dire che vi è poco rame nella soluzione e che si deve aggiungere solfato di rame. Se la superficie di ferro o di acciaio è ricoperta convenientemente di un rivestimento riducente, ma questo facilmente si sfoglia o si squama, si

può concludere che la superficie del metallo, prima della ramatura, non era perfettamente pulita.

L'argentatura chimica riguarda solitamente particolari in rame o sue leghe (ottone e bronzo). Il sale utilizzato in questa lavorazione, omologo al solfato di rame in uso nella ramatura chimica, è il nitrato di argento. In alternativa al mero utilizzo del sale, si possono fare bagni al cianuro, analoghi a quelli visti per la galvanostegia. In questo caso si fa sciogliere un'opportuna quantità di argento metallico in acido nitrico caldo; questa soluzione è poi additivata con il cianuro di potassio (anch'esso precedentemente dissolto in acqua). Il pezzo viene quindi immerso in questa soluzione di risulta.

La nichelatura chimica è eseguibile su materiali diversi (metallo, vetro, plastica) e si differenzia dalla elettrolitica perché il riporto di nichel segue esattamente la geometria del pezzo.

Per questo su pezzi meccanici che richiedono una precisione estrema, la nichelatura chimica è ampiamente preferita a quella elettrolitica.

1.6.3 DEPOSIZIONE FISICA DA VAPORE (PVD)

La deposizione fisica da vapore o *Physical Vapor Deposition*, spesso abbreviata in PVD, è un metodo comune per la deposizione di sottili strati sottovuoto. E' una tecnica molto diffusa per la fabbricazione di dispositivi elettronici.

Una deposizione viene definita atomica quando sul substrato (il pezzo da rivestire, metallico, plastico o di vetro qualsivoglia) la crescita del film (detto anche overlayer) avviene atomo per atomo. Lo strato risultante può essere

cristallino oppure amorfo, più o meno compatto, puro o impuro, sottile o spesso. Solitamente si definisce film sottile quello il cui spessore è dell'ordine di qualche micron; in questo caso le proprietà chimiche e fisiche dell'overlayer sono influenzate dal substrato.

I processi di Physical Vapor Deposition (PVD) sono processi di deposizione atomica nei quali il materiale viene fatto evaporare da una sorgente solida o liquida e trasportato fino al substrato su cui condenserà, attraverso un ambiente sottovuoto o riempito con del plasma. Generalmente il PVD viene utilizzato:

- per creare rivestimenti di poche decine o centinaia di nanometri;
- per generare sottili multilayer;
- per produrre film composti da leghe a percentuale variabile (graded composition deposit);

Le forme del substrato possono variare da piatte a molto complesse (ad esempio oggetti di decoro o utensili). Il rate (velocità) di crescita del deposito varia a seconda dei casi da 0.1 a 10 nm al secondo.

Il PVD può essere usato non soltanto per creare film elementari, ma anche composti attraverso le cosiddette deposizioni reattive: in tali processi i composti si formano attraverso una reazione chimica che avviene tra materiale che andiamo ad evaporare e l'ambiente

gassoso creato in camera: ad esempio, si immette di azoto, se si vogliono creare dei nitruri, od ossigeno, nel caso si vogliono depositare ossidi.

Per evaporare del materiale da una fase condensata è necessario fornirgli energia. Se la forma di energia è il calore, assume un'importanza notevole la pressione di vapore saturo del materiale: essa dipende dalla temperatura e aumenta fortemente all'aumentare di quest'ultima. Per ogni sostanza, a meno di reazioni chimiche, vi è una temperatura in cui la

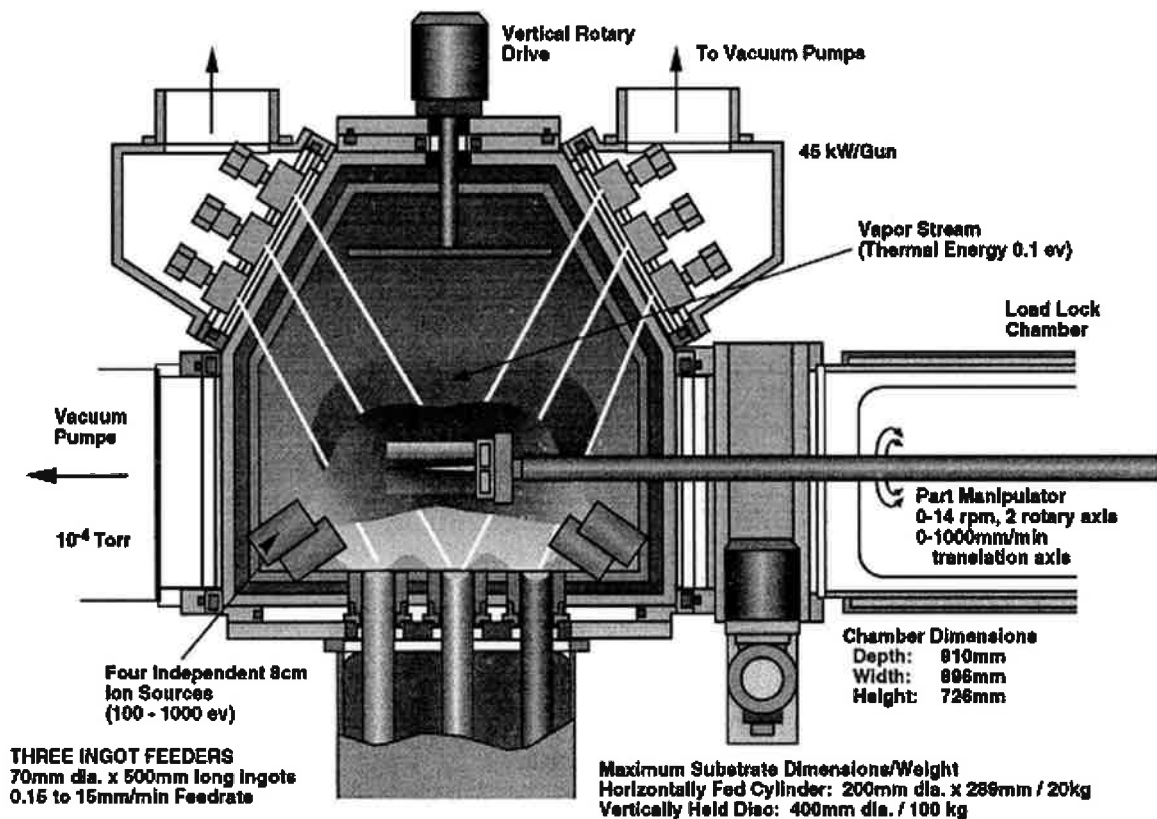


Immagine 34: impianto di metallizzazione con sistema di cannone elettronico

pressione di vapore saturo diventa abbastanza elevata ed il materiale viene disperso nella camera da vuoto con la necessaria efficacia.

I sistemi di evaporazione principali sono:

- l'evaporazione termica: nella forma più semplice, una corrente di notevole intensità attraversa un crogiolo metallico ad elevata temperatura di fusione, ad esempio in tungsteno o in molibdeno. In alternativa, il crogiolo è in materiale ceramico ed è riscaldato radiativamente o mediante un filo metallico ivi immerso.

Solitamente la fase di rivestimento avviene ad una pressione tra i 10^{-2} Pa e i 10^{-6} Pa, a seconda del livello di contaminazione da gas ambientale tollerato. In assenza di collisioni, le particelle viaggiano secondo una traiettoria diritta tra sorgente e substrato (*line-of-sight*). In generale, l'area complessiva di vaporizzazione, durante l'evaporazione termica, è piccola.

La camera di deposizione (e conseguentemente la distanza tra sorgente e substrato) è relativamente grande; ciò minimizza il riscaldamento radiale dalla sorgente stessa, e permette inoltre il movimento della struttura che regge il substrato durante la deposizione. Difetti di questo metodo sono spesso dovuti alla contaminazione del crogiolo riscaldato, inoltre la piccola dimensione dei crogiolo limita la quantità totale

di film da evaporare. I materiali evaporati vengono depositati non uniformemente se il substrato ha una superficie scabra, come spesso avviene nei circuiti integrati. Infatti il materiale depositato aderisce al substrato principalmente da una singola direzione (angolo di vista del crogiolo), le sporgenze quindi impediscono al materiale evaporato di ricoprire alcune aree, con un effetto ombra. Per questo negli impianti più avanzati, i substrati sono fatti ruotare con un movimento planetario attorno alla normale al crogiolo, in maniera da ricoprire in maniera uniforme le strutture sottostanti e garantire una maggiore omogeneità nel film;

- il cannone elettronico: un filamento caldo genera un grande flusso di elettroni, quantizzabile fino a qualche Ampère. Il fascio viene accelerato, quindi è deviato di 270° mediante un opportuno campo magnetico, in maniera da evitare che il filamento emettitore sia esposto al materiale da evaporare. Gli elettroni incidenti dissipano la loro energia cinetica nel materiale e ne provocano il riscaldamento e la successiva evaporazione. Il crogiolo in cui è contenuto il materiale da evaporare è in genere di grafite. A sua volta il crogiolo di grafite è contenuto in un dissipatore di calore di rame.

Con questa tecnica si riescono a raggiungere maggiori velocità di crescita, inoltre i film sono meno contaminati che nel caso della evaporazione termica. Infatti il materiale da evaporare fonde localmente e i crogioli si mantengono ad una temperatura relativamente bassa. Il vero svantaggio di questa tecnica è nei raggi X prodotti dal fascio di elettroni incidenti, che possono danneggiare parti di dispositivi eventualmente presenti nei substrati;

- lo sputtering è un processo PVD in cui il materiale viene vaporizzato non termicamente, bensì mediante il processo della polverizzazione catodica o sputtering fisico, appunto. Gli atomi superficiali del materiale da vaporizzare vengono fisicamente estratti dalla superficie solida grazie all'energia trasferita loro da un bombardamento di particelle atomiche. Si tratta solitamente di ioni creati da plasma a bassa pressione (inferiore a 0.1 Pa); in questo caso le particelle estratte soffrono di poche collisioni fra la sorgente e il substrato. In alternativa, il plasma può essere ad alta pressione (fra i 0.5 e i 3 Pa); in questo caso il bombardamento del materiale è preceduto dal "raffreddamento" delle particelle nella fase gassosa. Il plasma può sia essere confinato in prossimità del target, sia riempire l'intera regione fra la sorgente e il substrato. Esso può essere costituito da gas inerte (solitamente Argon) oppure da azoto o ossigeno, nel caso dello sputtering reattivo; la presenza del plasma attiva chimicamente tali gas creando così in fase vapore composti con il materiale evaporato dal target.

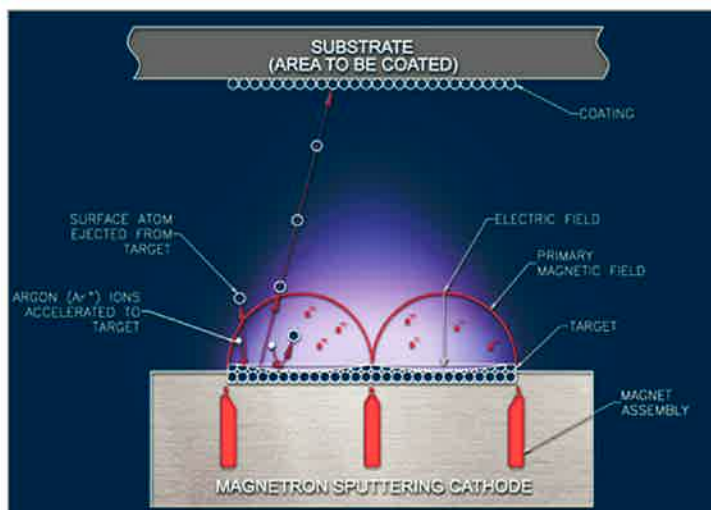


Immagine 35: schema di funzionamento dello sputtering

- La deposizione con arco utilizza un arco ad alta corrente e bassa tensione per vaporizzare un catodo costituito dal materiale che si vuole depositare. Il movimento

dell'arco può essere casuale o direzionato. Le particelle così emesse sono fortemente ionizzate e tipicamente il substrato è posto sotto una tensione di bias per poter così attrarre più facilmente gli ioni. La deposizione vapore ad arco può essere effettuata con diverse tecniche:

- *vacuum arc* (arco in condizione di vuoto);
 - *anodic arc* (arco anodico);
 - *cathodic arc* (arco catodico);
 - *plasma duct* (plasma in condotto/tubo): la presenza di un campo magnetico spinge gli elettroni a mantenere una carica volumetrica neutra nel plasma.
- La *pulsed laser deposition*, in cui un laser ad alta potenza vaporizza il materiale dal target.

Il PVD, come si è detto, può creare una grande varietà di rivestimenti: da semplici deposizioni metalliche a leghe, a composti conduttivi o isolanti. Questa grande flessibilità può essere considerata per certe applicazioni un limite, per altre un grosso vantaggio. La *Physical Vapor Deposition* soffre di un grado di precisione non elevatissimo rispetto ad altre tecniche di deposizione; in altri campi applicativi, al contrario, la possibilità di avere depositi di natura differente dal materiale di partenza porta ad enormi vantaggi, sia a scopo decorativo per la grandissima gamma di colori ottenibili, sia a livello funzionale per le caratteristiche chimico-fisiche del film stesso.

1.6.4 DEPOSIZIONE CHIMICA DA VAPORE (CVD)

La deposizione chimica da vapore (in inglese *Chemical Vapor Deposition* o CVD) è una tecnica di sintesi che permette di ottenere su supporto solido un deposito a partire da un precursore molecolare, introdotto in forma gassosa e che si decompone sulla superficie del substrato. Il trasporto del precursore avviene mediante l'uso di un gas di trasporto (ossigeno, argon, idrogeno, azoto, etc.), grazie al quale vengono poi allontanati dal sistema anche i prodotti di decomposizione gassosi.

Le caratteristiche principali del precursore consistono in un'alta tensione di vapore ed una buona stabilità termica, tale da evitare la decomposizione durante la fase di trasporto. In aggiunta esso deve essere anche facilmente reperibile ed economico, nonché non presentare particolari problemi ambientali. La scelta del precursore viene effettuata, naturalmente, in previsione del materiale finale che si vuole ottenere, e rappresenta a tutt'oggi uno dei campi di ricerca più rilevanti. I principali vantaggi che si hanno nell'uso del processo del CVD si distinguono nell'alta velocità di deposizione, nell'omogeneità e nella purezza dello strato distribuito sul supporto. Lavorando in condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico, esso inoltre permette di ottenere dei depositi con caratteristiche difficilmente ottenibili per altre vie sintetiche.

Gli svantaggi di questa tecnica sono nell'utilizzo di complessi apparati strumentali, controllo del processo e dalla sviluppo di opportuni precursori molecolari con le caratteristiche già descritte.

Le tipologie più comuni di reazioni coinvolte nella tecnica del CVD sono:

- pirolisi-decomposizione termica: ad esempio, per produrre uno strato di silicio dal silano, a 650 °C;
- riduzione (spesso in H₂): ad esempio, per produrre uno strato di tungsteno dall'esafluoruro di tungsteno, a 300 °C;

- ossidazione (spesso in O₂): ad esempio, per produrre uno strato di silice dal silano, a 450 °C;
- formazione di un composto: per produrre film resistenti all'usura (ad esempio in nitruro di boro), a 1100 °C.

Riguardo i metalli, argomento primario di discussione in questo contesto, occorre dire che sono scarsamente depositati mediante CVD. Riguardo il rame, ad esempio, esistono e sono stati utilizzati vari precursori, ma nonostante questo la tecnica è pochissimo usata, preferendo di gran lunga la deposizione galvanica.

Anche l'alluminio può essere depositato mediante CVD. I precursori sono stati individuati, sebbene sia solitamente preferita la deposizione mediante PVD.

Riguardo invece il molibdeno, il tantalio, il titanio, il nichel ed il già citato tungsteno, le cose sono ben diverse: per questi metalli di transizione, la tecnica di deposizione mediante CVD frequentemente utilizzata.

Il range di tipologie con cui si realizza la CVD è davvero grande: i suddetti processi possono differire sulla base delle reazioni chimiche in gioco e delle condizioni (come ad esempio la pressione, le caratteristiche fisiche del vapore, l'utilizzo o meno di plasma oppure le modalità di deposizione) a cui il processo è fatto avvenire. Caso particolare di CVD è la PECVD, acronimo per Plasma Enhanced Chemical Vapor deposition, cioè "deposizione chimica da vapore migliorata col plasma".



Immagine 36: impianto per PECVD

Il plasma è un gas ionizzato, prodotto mediante scariche elettriche di corrente alternata oppure continua. L'elettricità ionizza le molecole (o anche gli atomi, nel caso dei gas nobili) che costituiscono la specie chimica sollecitata, generando appunto il plasma. Nel caso della PECVD, la ionizzazione non è mai totale, ma interessa una percentuale di molecole in un range che va da valori infinitesimali fino al 5 od anche il 10% (nel caso dei plasma induttivi ad alta densità). Di solito, però, la frazione di molecole ionizzate è tenuta molto bassa. Il vantaggio è che il numero di elettroni che si liberano nella reazione è esso stesso molto basso, rispetto al numero di molecole di gas neutro; questo fa sì che gli elettroni possano essere tenuti ad elevate temperature (decine di migliaia di gradi centigradi) senza surriscaldare le molecole neutre, che rimangono a temperatura ambiente. Questi elettroni ad alta energia possono indurre molti processi, difficilmente verificabili a basse temperature, come appunto la dissociazione di precursori molecolari nella CVD.

Queste deposizioni sono abitualmente

condotte a pressioni bassissime, dell'ordine di pochi torr ed anche inferiori, sebbene alcune varianti debbano richiedere pressione atmosferica.

Un altro beneficio della deposizione al plasma sta nel fatto che gli elettroni sono molto più mobili degli ioni. Conseguentemente, il plasma di solito è più positivo di ogni altro oggetto con cui è in contatto. Si genera una differenza di potenziale tra esso e la superficie di contatto che a sua volta determina un energico bombardamento di ioni. Esso ha il vantaggio di aumentare la densità dello strato depositato, nonché di rimuovere i contaminanti, migliorandone le proprietà elettriche e meccaniche.

La deposizione al plasma è molto vantaggiosa, in quanto detiene il primato di velocità di deposizione (quando confrontata con le altre deposizioni) senza per questo perdere in qualità, espressa come la mancanza di rugosità o di difetti.

1.6.5 RIVESTIMENTO PER IMMERSIONE O A SPRUZZO (CENNI)

La metallizzazione per immersione si ottiene immergendo il pezzo da metallizzare, previa preparazione delle superfici, in un bagno fuso del metallo di rivestimento.

La metallizzazione a spruzzo consiste nel proiettare contro la superficie da trattare il metallo fuso sotto forma di goccioline, a opera di una pistola di metallizzazione che può essere a fiamma ossiacetilenica, all'arco elettrico o all'arco-plasma. Nel tipo a fiamma ossiacetilenica il metallo di rivestimento, in forma di filo o di polvere, viene fuso e proiettato dalla fiamma stessa contro la superficie da ricoprire; in quella all'arco elettrico il metallo è fuso dall'arco ed è spruzzato mediante aria o gas inerte compresso; nella pistola all'arco-plasma, utilizzata soprattutto per ricoprimenti con metalli refrattari, il metallo è iniettato nella torcia sotto forma di polvere ed è fuso e spruzzato da un getto di plasma

NOTA: Resterebbe ora di parlare del sistema di rivestimento dei metalli (e non solo di quelli) in assoluto più diffuso. Si tratta della verniciatura. D'altronde la vastità dell'argomento e l'elevato numero di cose da dire riguardo i trattamenti di pre- e post verniciatura solo tali da indurci a dedicarvi un intero capitolo, il quale verrà trattato più avanti. Analogamente, nel capitolo dedicato alla passivazione introdurremo la conversione superficiale dei metalli e le tecniche correlate, quali ad esempio l'ossidazione anodica o la fosfatazione, non trattate in questo capitolo.

1.7 Prove di laboratorio per individuare il prodotto migliore

La tecnologia che sta alle spalle delle lavorazioni viste sin ora è un ambito tutt'altro che statico. L'elevata vivacità della ricerca ingegneristica è data (tra l'altro) dalle differenti e sempre crescenti necessità di customizzare i cicli di lavorazione sulla base di esigenze pratiche viepiù variegata. Ne consegue che l'industria chimica, fornitrice di innumerevoli prodotti indispensabili per gran parte delle suddette lavorazioni (o per operazioni ad esse precedenti o successive) deve tenere il passo. E' quindi condizione, se non imprescindibile, almeno necessaria per stare al passo coi tempi, che un'azienda produttrice di prodotti chimici si riveli elastica e sappia fornire prodotti specifici a specifiche esigenze.

Vediamo ora nel dettaglio come si esprime e come viene regolato il processo di customizzazione da parte di Condoroil Chemicals.

1.7.1 DESCRIZIONE DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA

L'attività di ricerca condotta presso i laboratori dell'azienda è strettamente correlata al servizio di assistenza ai clienti (SAC) e all'analisi delle necessità di mercato. Le richieste provenienti dai clienti vengono in primo luogo analizzate da SAC al quale spetta il compito di suggerire gli opportuni "aggiustamenti" della formulazione dei prodotti o delle condizioni operative per venire incontro a specifiche necessità.

Qualora non vi siano prodotti in grado di soddisfare le richieste di un cliente, il laboratorio ha il compito di aprire le procedure per una nuova ricerca tramite le opportune prove sperimentali. L'idea per un nuovo prodotto può essere suggerita anche da commerciali e direzione sulla base di analisi di mercato.

Il laboratorio convoca una riunione preliminare con i tecnici del laboratorio e i responsabili delle funzioni eventualmente interessate, durante la quale vengono forniti i dati e i requisiti di base relativi al nuovo progetto. Durante tale riunione tecnica vengono stilati anche i tempi previsti e successivamente quelli effettivi, ed infine le competenze per ogni fase della pianificazione. Sulla base del modulo di pianificazione progettuale ogni operatore svolge il compito assegnatogli secondo le competenze riportate nel modulo stesso.

Al termine di ogni fase è previsto un riesame in cui vengono valutati i risultati fino a qui ottenuti e contemporaneamente viene approvata la fase successiva delle prove. Ogni operatore coinvolto nella ricerca ha il compito di consegnare ogni risultato, assieme ad eventuali report strumentali ottenuti con la strumentazione.

Una volta terminata l'attività di ricerca sul prodotto da utilizzare, vengono effettuate delle prove sui particolari da trattare.

Nel caso in cui la richiesta della ricerca sia stata effettuata da un cliente, l'approvazione finale del prodotto spetta al cliente stesso, al quale viene inviato un campione per eseguire prove. Nel caso in cui invece la ricerca sorga per esigenze interne (eventualità legata ad un fisiologico processo di aggiornamento dei prodotti già in listino), l'approvazione finale dei preparati viene effettuata dalla direzione in seguito al buon esito di più prove sperimentali condotte in fase industriale.

Nel caso invece di formulazioni che abbiano una semplicità tale da non richiedere l'apertura di una ricerca o di formulazioni già presenti nel bagaglio tecnico della ditta Condoroil Chemical si procede direttamente con le prove sperimentali.

* * *

CAPITOLO SECONDO

La Detergenza

2.1 Cosa si intende per pulitura chimica; 2.2 Natura dello sporco; 2.3 Tipologia di prodotto; 2.4 Tipologia di impianto; 2.5 Tipi di trattamento; 2.6 Trattamento soluzioni esauste.

2.1 Cosa si intende per pulitura chimica

Nel nostro campo di interesse, per pulitura chimica si intende la rimozione dei materiali estranei raccolti nelle precedenti lavorazioni dal metallo, per renderlo adatto alle successive. Il risultato di questa operazione non dipende solo dalla tipologia delle soluzioni adottate ma anche dalle modalità di lavaggio.

La sgrassatura è un procedimento di pulitura chimica dove vengono finalizzate la disgregazione, la scompattatura e la modificazione delle molecole oleose e grasse presenti sulla superficie di un materiale.

Tale processo chimico-fisico si distingue dal normale lavaggio dato che si prefigge di cambiare totalmente lo stato degli oli leggeri o pesanti, sintetici o naturali, raffinati o grezzi tal quali. Viene realizzato con l'ausilio di opportuni agenti sgrassanti spesso disciolti in soluzioni contenute in apposite vasche o bagni.

Nell'industria, lo sgrassatura rappresenta di sovente un comune pretrattamento al quale si fanno seguire ulteriori lavorazioni come ad esempio il decapaggio, la passivazione, la deposizione galvanica, oppure la verniciatura. Si effettua anche nell'ambito dell'ordinaria manutenzione meccanica dei macchinari e degli utensili e sul pezzo finito.

Una buona azione sgrassante implica la solubilizzazione e la rimozione della superficie di quelle sostanze organiche che per loro natura non hanno affinità con l'acqua, che non vi si sciolgono nemmeno a caldo.

2.2 Natura dello sporco

In una produzione industriale, dicevamo, i pezzi grezzi che provengono dalle lavorazioni meccaniche possono essere contaminati da materiali estranei raccolti durante il ciclo lavorativo, lo stoccaggio, il trasporto e la manipolazione. Le tipologie di sporco più comuni sono:

- lubrificanti da lavorazioni meccaniche;
- oli e saponi da trafilatura o stampaggio;
- agenti protettivi anti corrosivi;
- agenti per burattatura, pulitura, lucidatura e lappatura;
- oli da tempra e rinvenimento;
- flussanti di brasatura;
- fosfatanti, sali non reattivi;
- incrostazioni;
- ossidazioni;
- grassi bruciati e residui carboniosi;
- impronte digitali;
- impronte di guanti;
- residui di colle (epossidiche, siliconiche, poliuretaniche, viniliche);

- morchie;
- inchiostri di stampigliatura.

Dal punto di vista chimico, gli sporchi possono essere suddivisi in tre categorie:

- organici: sono tipicamente i lubrificanti utilizzati nelle lavorazioni meccaniche, nelle operazioni di trafilatura e stampaggio, nei processi di lucidatura e come protettori. Possono essere derivati del petrolio o sintetici. Fanno parte di questa categoria anche i residui di sapone, olio, grasso e cera (Immagine 1), la cui rimozione è definita sgrassatura, ed anche le resine;
- inorganici: si tratta spesso dei residui salini e metallici, spesso provenienti dalle precedenti lavorazioni, trattenuti sul pezzo dai contaminanti organici. Questi ultimi possono essere rimossi con il lavaggio. Anche i residui silicici fanno parte della categoria, sebbene non tutti i prodotti siano capaci di rimuoverli;
- misti: impronte di guanti sporchi, flussanti di brasatura, oli bruciati (Immagine 3).

Normalmente la rimozione non è una operazione semplice, perché lo sporco ha composizioni non sempre definite e costanti. In particolare ha molta influenza il periodo di invecchiamento dello sporco a contatto con il pezzo. Tempi lunghi di contatto comportano maggior difficoltà per l'intervento di reazioni fra metallo e sporco, specialmente nel caso di sostanze organiche che possono subire ossidazione. E' quindi importante ridurre al minimo il tempo di permanenza dei pezzi allo stato non deterso.



Immagine 1: molla sporca di grasso



Immagine 2: metallo imbrattato di silicone



Immagine 3: testata di un motore incrostata

2.3 Tipologia di prodotto

Premessa: l'impatto ambientale. Mentre in passato gli sforzi dei produttori di formulati chimici e di tecnologie di lavaggio erano volti principalmente a ridurre i tempi di lavoro, e quindi ad aumentare la produttività delle linee, oggi il cardine fondamentale dello sviluppo è diventato il fattore ambientale. Un prodotto sgrassante deve quindi possedere nuovi requisiti legati ad un basso impatto ambientale e questo ha determinato nell'ultimo decennio un calo dell'impiego di solventi clorurati, considerati per anni il prodotto sgrassante per eccellenza, a favore di prodotti alternativi. In linea generale perciò le caratteristiche ideali di una soluzione per la sgrassatura dei metalli devono soddisfare i seguenti requisiti principali:

- possedere una elevata capacità di rimozione nei confronti dello sporco presente sui particolari da sgrassare;
- possedere un elevato potere penetrante per la pulizia di piccole cavità e interstizi del materiale da sgrassare;
- possedere un'inerzia chimica nei confronti del metallo base, che non deve venire intaccato o alterato;
- essere facilmente rigenerabile e quindi riciclabile;
- produrre residui facilmente smaltibili;
- evitare problemi di tossicità o pericolosità verso l'operatore;
- rispettare i precisi vincoli posti dalle normative vigenti in fatto di emissioni.

Si è voluto, di proposito, sostituire la dicitura "facilmente depurabile" con "facilmente rigenerabile" in quanto è questa la direzione che occorrerà percorrere nel prossimo futuro.

Fatta questa premessa, è possibile suddividere le famiglie dei prodotti generalmente impiegati nel lavaggio industriale in quattro gruppi principali:

- prodotti pulenti a base acquosa;
- solventi idrocarburici;
- solventi clorurati;
- solventi ossigenati;
- emulsioni detergenti.

2.3.1 PRODOTTI PULENTI A BASE ACQUOSA

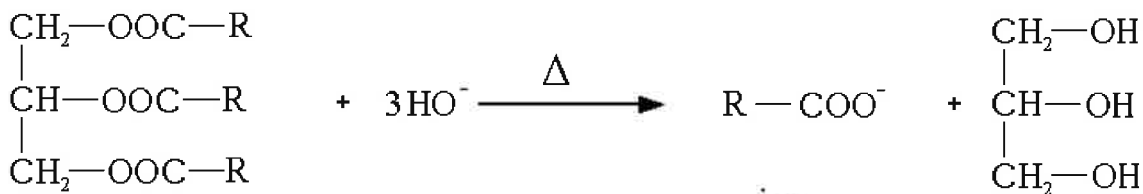
I prodotti a base acquosa possono essere divisi, in base al pH (1), in alcalini, neutri ed acidi. Possono essere additivati con ad esempio peptizzanti e sequestranti.

(1) Il pH è una scala di misura dell'acidità o della basicità di una soluzione. Il termine *p* (operatore) simboleggia due operazioni matematiche da effettuare sulla concentrazione idrogenionica $[H^+]$, cioè dei protoni liberi in soluzione. Le due operazioni sono il logaritmo in base 10 della concentrazione molare espressa in moli/litro e quindi il cambio di segno del risultato. Pertanto, si definisce in maniera rigorosa come:

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] = \log_{10} \frac{1}{[H_3O^+]}$$

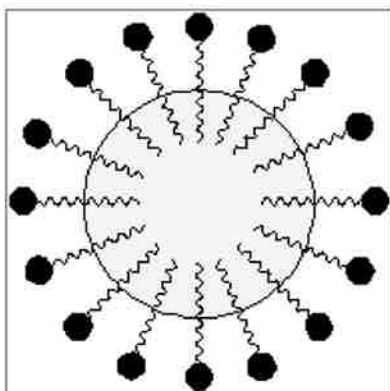
Gli sgrassanti alcalini esplicano la loro azione pulente soprattutto tramite la saponificazione (2) degli oli e dei grassi componenti lo sporco; solo secondariamente utilizzano varie azioni di tensione superficiale (sono additivati con tensioattivi) per operare il distacco dallo sporco. Tra i principi attivi, citiamo la soda caustica, i bicarbonati e varie miscele di sali alcalini (fosfati, silicati e carbonati).

(2) Per saponificazione si intende l'idrolisi di un estere in condizioni basiche; provoca la formazione di un alcool e del sale dell'acido corrispondente:



I prodotti di saponificazione sono solubili in acqua e vengono quindi facilmente rimossi.

Gli sgrassanti neutri rimuovono lo sporco dalla superficie tramite opportuni tensioattivi (3) che abbiano una più alta affinità per il substrato di quanto ne possieda la sporco: il loro elevato potere emulsionante, unitamente all'azione peptizzante (cioè di disperdere i contaminanti colloidali) di alcuni sali, ad esempio alcuni fosfati e borati, evita che l'olio asportato dai pezzi si separi e si porti in superficie, sporcando nuovamente i particolari quando questi vengono estratti dal bagno.



Schema di una micella di tensioattivo. Le molecole di tensioattivo sono situate all'interfaccia delle due fasi, la cui interfaccia è schematizzata con una circonferenza. La fase oleosa (ad esempio una goccia di olio) è rappresentata dal cerchio grigio, circondato dalle molecole di tensioattivo, a loro volta circondate dalla fase acquosa (in bianco).

(3) I tensioattivi o surfactanti (talvolta chiamati anche surfatanti) sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi. In genere sono composti organici con un gruppo polare ed un gruppo non polare (ovvero sono anfifilici).

In genere una molecola di tensioattivo viene schematizzata da una "testa" idrofila a cui è legata una "coda" idrofoba.

Numerosi tensioattivi, superata la concentrazione micellare critica (cmc, "critical micellar concentration"), si organizzano in aggregati supramolecolari, chiamati micelle.

Infine gli sgrassanti acidi sono utilizzati nei casi in cui si debba rimuovere, oltre all'olio, anche residui inorganici: anche questi devono possedere un elevato potere emulsionante e peptizzante. Sono costituiti da miscele di sali inorganici (ad esempio l'acido fosforico H_3PO_4 , altri fosfati acidi o l'acido ammidosolfonico o solfammino $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) oppure organici (ad esempio l'acido lattico $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, tartarico $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e citrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Il loro pH oscilla tra 2.0 e 5.0. Sotto il 2.0 si parla di

sgrassanti decapanti.

Per poter sostenere il confronto con i solventi clorurati, questi i prodotti acquosi devono per prima cosa permettere di sgrassare il materiale metallico con la loro stessa efficacia. A tal fine, risultano di fondamentale importanza due tipologie di ricerca: una volta alla formulazione di prodotti più efficaci, facilmente rigenerabili, poco pericolosi per l'operatore, impiegabili con varie soluzioni impiantistiche ed utilizzabili per il maggior numero possibile di materiali metallici; l'altra tesa allo studio di un'impiantistica relativa sia all'operazione di sgrassatura vera e propria che alla rigenerazione dei bagni esausti ed al recupero delle acque di lavaggio, che permetta di superare i problemi tradizionali legati all'uso dei prodotti a base acquosa.

2.3.2 SOLVENTI IDROCARBURICI

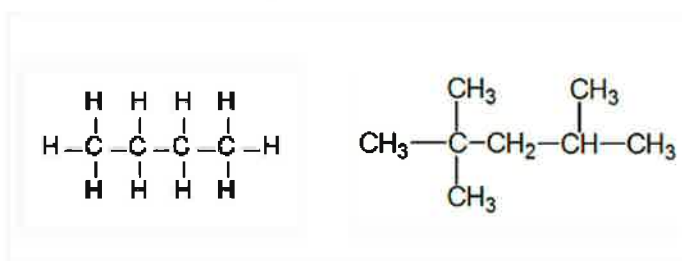
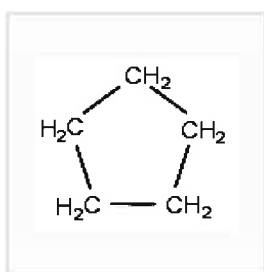
Siamo anche qui di fronte ad una classe chimica molto vasta: anche limitando la nostra attenzione ai bassi pesi molecolari, quelli potenzialmente utilizzabili per lo sgrassatura, comprende migliaia di prodotti. Vi compaiono gas (ad esempio il metano che utilizziamo per il riscaldamento), miscele liquide (anche le benzine per l'autotrazione), essenze (come l'1-eptino, che conferisce il caratteristico odore alle viole), e infiniti altri.

Dal punto di vista dell'origine, è possibile dividere questa classe in:

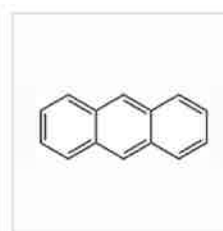
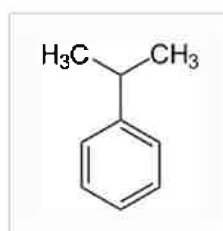
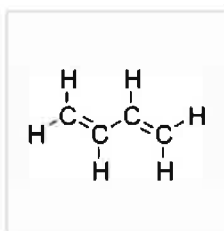
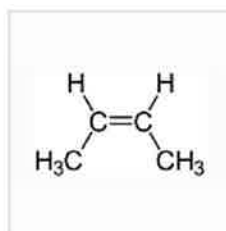
- origine organica naturale vegetale, sia fossile che non (es: distillati del carbone, estratti terpenici di piante fresche);
- origine organica naturale animale fossile (derivati dal petrolio greggio raramente raffinati);
- derivazione sintetica (sostanze appositamente "assemblate" dall'uomo).

Da un punto di vista chimico possiamo invece distinguere:

- prodotti saturi
 - ↓
 - ciclici (C_nH_{2n})
 - ↓
 - a catena aperta (C_nH_{2n+2})



- prodotti insaturi
 - ↓
 - Non aromatici
 - ↓
 - Aromatici (4)



olefine

aperti

ciclici

mononucleati

polinucleati

(4) Sono definiti come composti aromatici o areni (simbolo Ar-H) tutti i composti organici che contengono uno o più anelli aromatici nella loro struttura; la presenza di tali anelli conferisce loro reattività particolari, molto diverse da quelle dei composti alifatici aventi peso molecolare e gruppi funzionali simili.

Considerazioni tossicologiche portano ad escludere assolutamente l'impiego di aromatici polinucleari, di comprovata azione cancerogena; in realtà il loro alto peso molecolare (sono sempre solidi) ne precluderebbe comunque l'uso nel lavaggio.

In seguito all'alta reattività chimica anche i composti olefinici sono improponibili (darebbero luogo a reazioni nel bagno di sgrassatura, sia ad opera della luce, del calore o di eventuali tracce di metalli, reagendo principalmente tra di loro per dare molecole più complesse).

I solventi aromatici mononucleari (si ricordi lo xilene, il toluene. ecc.) vengono ampiamente utilizzati ad esempio nella preparazione di vernici. Il loro vantaggio risiede principalmente nell'alta affinità per le resine normalmente impiegate in tale industria. In realtà però, nel caso dello sgrassatura (dove ciò che importa è il potere solvente nei confronti di oli e grassi) non si hanno particolari vantaggi rispetto ai prodotti saturi. Inoltre, l'odore dei prodotti aromatici è pronunciato e dal punto di vista ecologico non danno mediamente grosse garanzie.

Ad oggi quindi i prodotti idrocarburici più promettenti per lo sgrassatura industriale risultano essere quelli alifatici saturi, più comunemente noti come paraffine. Ne esistono, come si è detto, sia di origine organica (animale, fossile o vegetale) che sintetica. Le prime, derivando da semplice distillazione, sono meno costose, ma danno minori garanzie di costanza di qualità. I prodotti di sintesi sono ormai reperibili sul mercato a prezzi ragionevoli e con qualità e prestazioni elevatissime.

Si tratta di molecole tra le meno reattive che esistano (dal latino "*parvum affinum*" ossia poco affine), e quindi più sicure biologicamente. Per inciso, anche i perfluorocarburi condividono questa inerzia chimica, ma sfortunatamente le radiazioni solari non sono in grado di fotolizzarli (distruggerli) prima che raggiungano l'ozono, compromettendolo.

Sono praticamente insolubili in acqua (non possedendo gruppi funzionali che diano una certa polarità alla molecola), il che impedisce che giungano a contatto con organismi viventi per essere assorbiti.

Sono meno volatili degli altri prodotti in commercio, e quindi meno soggetti ad essere "perduti" in atmosfera. Inoltre i prodotti di degradazione in atmosfera non sono tossici ma, anzi molto simili a quelli che si formano per vie biologiche (es. CO₂ e metano).

I migliori tra i nuovi fluidi idrocarburici a prestazione, ottenuti per via sintetica totale o parziale e non per semplice frazionamento, presentano le seguenti caratteristiche chimico-fisiche:

- stretto intervallo di distillazione;
- assenza di composti aromatici, sia mono- che polinucleati;
- assenza di prodotti alogenati, sia cloro- che fluoroderivati;
- assenza di zolfo e i suoi derivati;
- residuo secco in misurabile;
- totale insolubilità in acqua;
- densità inferiore a quella dell'acqua;
- acidità non misurabile;
- struttura molecolare di massima affinità alle sostanze grasse;
- gamma di velocità di evaporazione assai diversificata.

Come tutte le "medaglie", anche quella degli idrocarburi ha il suo "rovescio" (in questo caso più d'uno): per la loro natura, e a differenza dei composti alogenati, gli idrocarburi possiedono infatti un ben definito punto di infiammabilità, che ne rende costoso e complesso l'impiego.

I composti più appetibili per un loro eventuale impiego sono quelli a catena più corta, che però devono essere conteggiati come COV.

Dal punto di vista impiantistico (lavaggio, riciclo, abbattimento), diversi produttori sono già in grado di gestire i nuovi cicli basati su questi fluidi combustibili. E' doveroso ricordare che in questo settore l'Italia è tecnologicamente all'avanguardia. Il tipo di equipaggiamento in dotazione alle lavatrici varia a seconda del grado di infiammabilità e può, in casi estremi, arrivare all'allestimento completamente antideflagrante. Importantissima è la collaborazione tra i produttori di fluidi e di impianti. I primi contribuiscono con l'esperienza relativa al comportamento termodinamico dei prodotti, mentre i secondi applicano le più moderne metodologie di sicurezza nel creare equipaggiamenti che lavorino in condizioni di tranquillità per l'utente.

2.3.3 SOLVENTI CLORURATI

L'impiego di solventi clorurati ha avuto in passato un forte sviluppo in relazione ai molteplici aspetti positivi derivanti dalle caratteristiche di detti solventi.

Questi, infatti, oltre a soddisfare pressoché tutti i requisiti precedentemente indicati come basilari per un prodotto sgrassante, presentano altri numerosi vantaggi che ne rendono molto attraente e semplice l'impiego. In particolare si ricorda l'elevato potere pulente che si esplica mediante solubilizzazione degli oli, dei grassi e delle resine presenti sulle superfici da trattare. Accanto a questa possibilità pressoché totale d'impiego da sottolineare che il ciclo di lavoro consta di un'unica operazione, nella quale si realizza tanto la pulizia quanto l'asciugatura dei pezzi, rendendo non necessari bagni di risciacquo e forni di asciugatura addizionali.

Inoltre, i solventi clorurati sono disponibili con un elevato grado di purezza, non sono infiammabili, hanno un basso calore specifico e di evaporazione ed hanno raggiunto una discreta stabilità con l'aggiunta di particolari additivi.

Le sostanze comunemente impiegate sono idrocarburi ad uno o due atomi di carbonio, saturi od insaturi, parzialmente o totalmente clorurati. In particolare, valutando i consumi sia italiani che europei di questi solventi, tre prodotti risultano essere maggiormente impiegati:

- 1,1,1, tricloroetano;
- tricloroetilene;
- percloroetilene.

Si tratta di sostanze delle quali negli ultimi anni si è molto parlato, sia per le loro intrinseche caratteristiche di tossicità, sia per il loro impatto sull'ambiente.

E sono proprio questi aspetti che costituiscono, come vedremo, una seria limitazione all'impiego futuro dei solventi clorurati.

Relativamente agli aspetti tossicologici è noto che questi composti organici hanno carattere lipofilo e pertanto, nel caso vengano inalati, passano nel sangue distribuendosi preferenzialmente nel tessuto nervoso ed adiposo; inoltre il loro contatto con l'uomo e gli animali, può avvenire anche attraverso la cute (soprattutto nel caso del percloroetilene) e l'apparato respiratorio, depressivi per il sistema nervoso centrale e alternanti della funzionalità epatica; su alcune specie animali, infine, sono state evidenziate possibilità di azione cancerogena.

Per ciò che riguarda invece la potenziale pericolosità ambientale dei solventi clorurati, ricordiamo che si tratta di sostanze non biodegradabili e scarsamente o modestamente accumulabili nell'ambiente, i cui effetti negativi si possono risentire a livello atmosferico e idrico. Le concentrazioni rilevate nell'atmosfera al suolo sono molto variabili, a seconda del

grado di industrializzazione delle varie zone di rilevamento, mentre quelle relative alla trospfera evidenziano una leggera crescita anno dopo anno.

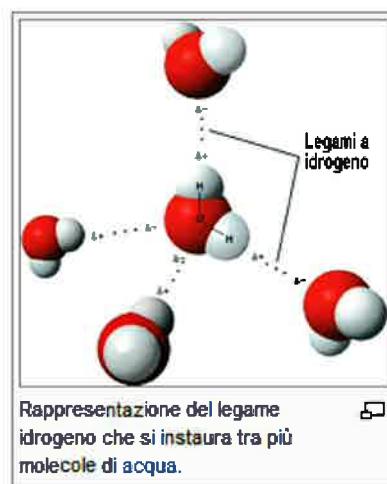
Questo inquinamento dell'aria, oltre che essere pericoloso per la salute, in caso di elevate concentrazioni locali (quali si possono riscontrare all'interno o nelle immediate vicinanze di impianti inadeguati o male gestiti), si ritiene possa contribuire alla distruzione dell'ozono atmosferico ed al fenomeno delle piogge acide.

2.3.4 SOLVENTI OSSIGENATI

Alcune sostanze appartenenti a tale gruppo sono note ed utilizzate dall'industria da lungo tempo. Si pensi ad esempio agli alcoli leggeri, al mel-etil chetone, all'acetone ai glicoli e così via. Si tratta di una classe di prodotti molto ampia e "chimicamente promettente", nel senso della quantità di molecole differenti che è possibile concepire e costruire.

E' necessario però (purtroppo ancora) considerare alcuni limiti specifici di tali prodotti:

- il naso umano è estremamente sensibile ai gruppi funzionali contenenti ossigeno. In pratica nella maggior parte dei casi l'odore del prodotto è percepibile dall'uomo anche in concentrazioni piccolissime. Naturalmente l'odore non è necessariamente legato a reali controindicazioni biologiche (sono noti veleni dall'aroma soave come pure prodotti innocui ma repellenti), ma dal punto di vista industriale il comfort degli operatori non può essere posto in secondo piano. Il lavorare in ambienti "odorosi" in maniera persistente può davvero risultare insopportabile;
- molti dei gruppi funzionali ossigenati (alcolico, glicolico, acido, aldeidico, lattonico, epossidico ecc.) possiedono una rilevante attività biologica. Quindi le indagini preliminari all'utilizzo massivo di tali sostanze nell'industria dovranno essere Molto severe, onde evitare di incorrere in problemi maggiori di quelli noti per i clorurati;
- alcuni degli ossigenati più promettenti (speciali glicoli ecc.) hanno la caratteristica che i gruppi idrossilici (-OH) della molecola tendono a formare tra di loro il cosiddetto "legame a ponte di idrogeno" (5), che conferisce una bassa volatilità. Ciò è un difetto nel caso del lavaggio, mentre risulta utilissimo in altre applicazioni (anticongelanti, lavorazioni termiche su metalli ecc.). La ricerca è comunque in corso, si vedrà in futuro.



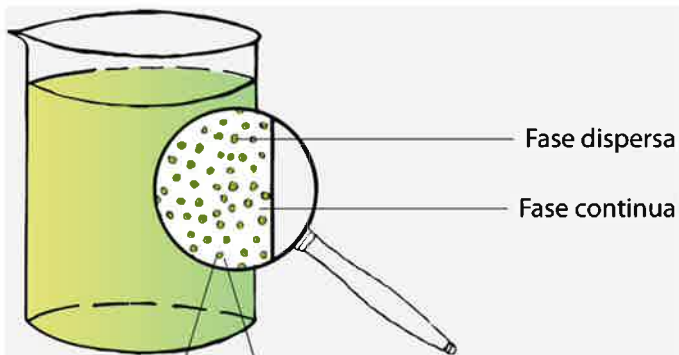
(5) Il legame a idrogeno si forma quando la parziale carica positiva dell'idrogeno viene in contatto con un doppietto elettronico di un gruppo funzionale di un'altra molecola, il quale lega l'H (che viene definito accettore; il gruppo dove è legato l'H viene detto donatore).

Ad esempio nel radicale idrossile OH e nell'anione idrossido OH⁻ è presente una parziale carica negativa sull'O e una equivalente positiva sull'H, quindi tali composti si polarizzano parzialmente (dipolo permanente).

2.3.5 EMULSIONI PULENTI

In alcuni casi risulta conveniente additivare i solventi con composti e tensioattivi in modo tale da renderli emulsionabili in acqua. Gli utilizzi di tali formulati sono fondamentalmente due:

- formazione di un'emulsione (6);
- utilizzo del prodotto tal quale con possibilità di successivo risciacquo con acqua.



La formazione di un'emulsione pulente consente di ridurre il costo della soluzione di lavoro e di sfruttare sia la capacità dei solventi di rimuovere la componente organica sia la capacità dell'acqua di rimuovere componenti inorganici.

L'uso di un prodotto tal quale risciacquabile consente invece di utilizzare un solvente anche molto carico di sporco avendo la garanzia di poter rimuovere

successivamente l'emulsione contaminata che viene a prodursi (tipica applicazione è il lavaggio dei motori nelle officine meccaniche di manutenzione).

(6) L'emulsione è una dispersione, più o meno stabile, di un fluido sotto forma di minutissime goccioline o bollicine (fase dispersa) in un altro fluido non miscibile (fase continua o fase disperdente o veicolo).

2.4 Tipologia di impianto

L'impiantistica intrinseca nell'operazione di lavaggio migliora e potenzia il processo mediante lo sviluppo di un'azione meccanica sul pezzo. La stretta collaborazione che si è instaurata negli ultimi anni tra aziende di ingegneria e aziende chimiche ha consentito di sinergizzare gli sforzi, migliorando le prestazioni dei macchinari con i prodotti studiati ad hoc, quali prodotti non eccessivamente schiumogeni, formulati che propaghino in modo ottimale (senza cioè assorbire parte della loro potenza) gli ultrasuoni, ecc.

Gli impianti di lavaggio possono essere classificati in molti modi differenti. A seconda della complessità del ciclo di lavaggio/sgrassatura, si dividono in:

- impianti monostadio, che non prevede un risciacquo;
- impianti multistadio. Alla sgrassatura può seguire la fase di risciacquo: l'agente di lavaggio residuo viene allontanato dalla superficie del particolare, unitamente al contaminante in esso disperso. Si utilizza un altro liquido pulito, il quale può essere del nuovo agente di lavaggio, oppure semplice acqua, magari demineralizzata;

Certi impianti possono annoverare cicli molto complessi, che prevedono fasi di decapaggio, fosfatazione, passivazione o applicazione di un protettivo.

A seconda della natura del prodotto, possono essere suddivisi in:

- impianti a soluzione acquosa;
- impianti a solvente paraffinico;
- impianti a solvente clorurato.

A seconda della tipologia di lavaggio, possono essere classificati in:

- impianti a spruzzo;
- impianti a immersione;
- impianti idrocinetici;
- impianti a ultrasuoni;

- impianti di sgrassatura elettrolitico.

Il mondo delle macchine di lavaggio, e soprattutto degli impianti, è quindi molto articolato: come vedremo poi, all'interno delle differenti tipologie di sgrassatura esistono molte varianti standard.

Come se non bastasse, la customizzazione offerta dalle aziende produttrici è tale da offrire un numero ancor più grande di varianti personalizzate.

Vediamo nel dettaglio le singole tipologie di lavaggio e le principali varianti standard.

2.4.1 LAVAGGIO A SPRUZZO

Il lavaggio a spruzzo utilizza generalmente una soluzione acquosa con prodotto alcalino. La soluzione viene nebulizzata ad una certa pressione direttamente sulla superficie da pulire; nei lavaggi standard la pressione si aggira tra i 2 e gli 8 bar, ma per determinati lavaggi si può arrivare anche a pressioni comprese tra i 20 ed i 25 bar. Le contaminazioni sono rimosse:

- meccanicamente, tramite l'azione del getto;
- chimicamente, per l'effetto dell'agente chimico.

La forma, la disposizione degli ugelli e l'intensità dello spruzzo hanno un'influenza decisiva sulla qualità del lavaggio.

Per assicurare il lavaggio su tutte le superfici del pezzo potrebbe essere necessario muovere gli ugelli, o più frequentemente il pezzo, durante il ciclo.

Le varianti più diffuse sono:

- 1) impianto a tunnel;
- 2) impianto a cabina con cestello fisso;
- 3) impianto a cabina con cestello rotante;
- 4) a coclea.

1) L'impianto a tunnel è il più tradizionale degli impianti di lavaggio ed è indicato per la pulizia e il trattamento chimico in genere di particolari dalle forme semplici (superfici piate, assenza di anfratti critici) per cui non sia necessario prevedere un preciso posizionamento nelle zone attive. Durante il ciclo di lavaggio, il trasporto dei pezzi può avvenire:

- su nastro. I manufatti vengono caricati su di un tappeto mobile (a maglia grecata o traversini) responsabile del trasporto dei pezzi attraverso i diversi stadi di trattamento. Nelle zone di spruzzo i manufatti vengono investiti dai getti pulenti, quindi transitano attraverso il forno di asciugatura per uscire infine nella zona di scarico. Lo sviluppo è tipicamente in linea.

Sono impianti di semplice utilizzo per il lavaggio di particolari che non possono ruotare e che, per loro stessa configurazione, vengono lavati in tutte le cavità, alloggiando i medesimi direttamente sopra un nastro trasportatore.

Quest'ultimo avanza all'interno del tunnel e convoglia i pezzi attraverso tutte le fasi del trattamento previste -tra le quali spruzzaggio dei pezzi da tutti i lati e loro asciugatura- sino all'uscita dove potranno essere ripresi dall'operatore o da un asservimento automatico.

L'utilizzo di questi impianti è particolarmente indicato per il lavaggio di casalinghi (pentole - padelle), particolari pressofusi (carter, volani, calotte motore, corpi pompa, etc.), particolari automotive, ingranaggi, meccanica di precisione e per tutte quelle applicazioni dove la tipologia dell'impianto stesso sia applicabile;



Immagine 4: alcuni esempi di impianti a nastro

- a catena. Ne esistono di due tipi:

1. a catena aerea: i manufatti vengono caricati su bilancelle ancorate ad una catena responsabile del trasporto dei pezzi attraverso i diversi stadi di trattamento. Nelle zone di spruzzo i manufatti vengono investiti dai getti pulenti, quindi transitano attraverso il forno di asciugatura per uscire infine nella zona di scarico.

A seconda delle necessità del cliente in termini di ciclo e produzione, il tunnel viene dimensionato su misura in modo da garantire una massima efficienza e ridotti consumi. Essendo lo sviluppo del trasportatore necessariamente ad anello chiuso, carico e scarico possono indifferentemente trovarsi dislocati o concentrati in un'unica stazione;

2. a catena appoggiata. Sono impianti di lavaggio funzionanti con agenti chimici a base acquosa impiegabili quando vi sono particolari in grande serie che per la loro conformazione geometrica non possono essere trattati in impianti a coclea o a tappeto. In funzione della specifica necessità i particolari da trattare vengono sistemati in alloggiamenti che possono essere appesi (macchine a catena aerea) oppure appoggiati. Generalmente il particolare viene caricato e scaricato sempre nello stesso punto dall'operatore o dal manipolato-

re. I campi di applicazione di questa tipologia di impianti sono tra i più svariati; dall'automotive alla rubinetteria etc.



Immagine 5: impianto a catena aerea

Immagine 6: impianto a catena appoggiata

2) A seconda della fissità oppure orientabilità degli ugelli, gli impianti a cabina con cestello fisso si dividono in:

- lavatrici a cabina semplice (ad ugelli fissi): l'impianto a cabina è consigliato per il lavaggio interoperazionale di particolari vari qualora non sia necessario il raggiungimento di elevati standard di pulizia.

Generalmente i manufatti vengono allocati in cestelli e poi introdotti nella camera di lavoro, dove si procede al lavaggio per aspersione e quindi all'asciugatura. In taluni casi (tipicamente prima e dopo i trattamenti termici) possono essere previsti più stadi (ad esempio: lavaggio a spruzzo - lavaggio in immersione - risciacquo);

- impianti a lavaggio posizionato (ad ugelli orientabili): sono impianti di lavaggio funzionanti con prodotti a base acquosa, impiegabili quando vi sono particolari da trattare di forma complessa, pertanto difficili e delicati.

In queste lavatrici si sfrutta il posizionamento dell'ugello/i di spruzzatura allo scopo di garantire la pulizia specifica dell'area interessata; questo viene inoltre normalmente integrato con pressione elevata dell'acqua.

Queste tipologie di impianti sono oggi sempre più richieste in quanto facilmente interfacciabili con manipolatori o robot antropomorfi che, caricando e scaricando il pezzo sempre nello stesso punto, consentono l'impiego nelle isole di lavoro totalmente automatizzate.

I campi di applicazione di questa tipologia di impianti sono tra i più svariati; dall'automotive alla rubinetteria etc.

3) Anche gli impianti a cabina con cestello rotante si suddividono in due tipologie:

- lavatrici a cabina semplice: macchine di lavaggio di semplice costruzione, ideali per i reparti di manutenzione pezzi e per tutte le officine meccaniche che necessitino lo sgrassatura dei pezzi contaminati da olio, grasso, morchia e residui carboniosi. Il loro semplice utilizzo consiste nell'alloggiare i particolari da lavare all'interno di un cestello rotante dove i pezzi, durante la fase di lavaggio, vengono investiti da una soluzione sgrassante calda proiettata da ugelli di spruzzaggio di adeguata portata;



Immagine 7: cabina semplice



*Immagine 8: cabina a lavaggio
posizionato*

- sistema Rotojet: Sono impianti funzionanti con soluzioni acquose in grado di trattare particolari difficili da pulire, come ad esempio pezzi torniti con fori ciechi e filettati, minuterie tornite e/o stampate contaminate da olii minerali interi e sfridi metallici. Questa tipologia impiantistica sfrutta la rotazione del cestello sul proprio asse orizzontale dove i pezzi vengono investiti da getti (anche ad alta pressione) che, sfruttando la rotazione degli stessi, riesce a lavare le cavità nascoste. Tali macchine sono indicate anche per il lavaggio sottobattente e ad effetto idrocinetico.



Immagine 9: cab. semplice Immagine 10: cab. a sistema Rotojet

Esse garantiscono uno sgrassatura ed un'asciugatura di un cestello contenente particolari sporchi ogni 15 minuti, utilizzando come forza sgrassante prodotti a base acquosa.

4) Le lavatrici a coclea sono particolarmente indicate per il trattamento di minuterie metalliche alla rinfusa, in quanto la moderata velocità di rotazione della coclea consente ai particolari da lavare di essere continuamente in movimento sotto l'azione dei getti lavanti, garantendo pertanto un ottimo risultato di pulizia. Le macchine a coclea risultano di conseguenza la migliore soluzione tecnico-economica di lavaggio, a condizione che i pezzi possano continuamente toccarsi tra loro senza danneggiarsi.

Le lavatrici a coclea trovano il loro impiego ideale nel trattamento di bulloneria, fasteners in generale, rubinetteria, raccorderia etc.

Immagine 10: lavatrice a coclea



I prodotti da trattare vengono generalmente riversati su una tramoggia che parzializza il carico del macchinario. Il sistema di trasporto consiste in un tamburo spiralato che ruotando sul suo asse trascina i manufatti attraverso i diversi stadi di trattamento, i quali oltre alla spruzzatura possono prevedere anche l'immersione, per poi scaricarli su uno scivolo o direttamente in cesti.

Si tratta di un impianto estremamente affidabile e versatile, a uno o più stadi e non necessariamente a spruzzo: ne esistono infatti ad immersione.

2.4.2 LAVAGGIO A IMMERSIONE

I pezzi che presentano una geometria complessa come fori ciechi e/o rientranze (sottosquadra)

sono generalmente lavati ad immersione. A differenza del lavaggio a spruzzo, che viene utilizzato prevalentemente con delle soluzioni a base acquosa, il lavaggio ad immersione viene anche fatto con soluzione a solvente.

Una volta immerso il pezzo da lavare nella soluzione sgrassante, la contaminazione che aderisce alla superficie del pezzo viene rimossa principalmente per l'effetto chimico. Per incrementare l'effetto pulente, il pezzo viene fatto ruotare od oscillare nel bagno. A seconda delle applicazioni, l'azione pulente può essere supportata dall'impiego di ultrasuoni o del lavaggio idrocinetico: argomenti che saranno trattati in sezioni distinte e dedicate.

Sebbene questi impianti non siano diversificati come quelli a spruzzo, ne esistono di diverse tipologie. La prima l'abbiamo già incontrata: si tratta dell'impianto a coclea. Gli altri impianti possono essere suddivisi in:

- 1) vasche semplici;
- 2) Impianti a immersione con leggera agitazione;
- 3) Impianti a vasche in serie con traslatore automatico.

1) Come da definizione, si tratta di sistemi molto semplici: il particolare da lavare viene calato all'interno di una vasca riempita con l'agente chimico alla concentrazione d'uso, ed è ivi lasciato per un tempo opportuno. Generalmente le vasche sono dotate di un coperchio; possono essere anche attrezzate con termostato e resistenze, se utilizzate per i lavaggi a caldo.



Immagine 11: vasca semplice



Immagine 12: vasca termostata



Immagine 13: impianto a immersione con leggera agitazione

2) Gli impianti a immersione con leggera agitazione sono macchine che favoriscono un contatto efficace tra il prodotto ed il contaminante che riveste i pezzi da trattare, combinando il lavaggio ad immersione con un moto alternato verticale. Questo movimento è ottenuto grazie a un pistone posizionato dietro alla vasca: permette il rinnovo del liquido di contatto e favorisce il processo di profonda pulizia.

3) L'impianto ad immersione in vasche con traslatore automatico è la soluzione idonea per cicli di trattamento multistadio (fosfatatazione, attivazione, decapaggio, cromatazione, ecc.), che implicano cioè fasi successive alla sgrassatura.

I manufatti vengono posizionati in cesti per essere poi portati, per mezzo di un sistema di traslazione

automatico, nei diversi bagni di trattamento e quindi nella stazione di asciugatura. L'impianto può avere sviluppo in linea o carico e scarico concentrati nella stessa posizione. Sullo stesso impianto è possibile programmare cicli differenti a seconda dei manufatti da trattare.

2.4.3 Il LAVAGGIO IDROCIINETICO

L'impianto di lavaggio idrocinetico è ideale per la pulizia e lo sgrassatura di particolari di ridotte dimensioni dalle forme varie. Si tratta di un'evoluzione tecnologica del lavaggio per immersione.



Immagine 14: esempi di impianti a immersione dotati di traslatore



Immagine 15: macchina di lavaggio idrocinetico

I manufatti vengono posizionati in appositi cestelli e quindi introdotti in un tamburo rotante sul suo asse orizzontale all'interno di una cabina.

Nel lavaggio idrocinetico, il pezzo da lavare è inserito nella camera di lavoro; viene totalmente immerso dalla soluzione pulente e, generalmente, viene anche fatto ruotare. Nello stesso tempo, vengono iniettati dei getti della soluzione pulente che generano delle forti correnti e delle forti turbolenze all'interno del liquido. Quest'azione combinata lava energicamente il pezzo in tutte le sue parti e rimuove le particelle solide da fori ciechi, cavità e da tutte quelle zone altrimenti difficili da raggiungere.

Applicazioni tipiche sono il trattamento di elevate quantità di particolari torniti, inseriti in grossi cesti di contenimento ma è frequente anche il caso in cui sono inseriti direttamente pezzi anche di grandi dimensioni.

L'azione combinata del liquido così movimentato e della rotazione dei pezzi sul proprio asse favorisce il lavaggio da tutti i residui oleosi ma soprattutto da tutti i residui di lavorazione.

Il ciclo di lavaggio si basa su una fase a spruzzo ed una ad immersione con forte agitazione della soluzione pulente. Si combina in questo modo l'azione chimica del prodotto sgrassante con l'azione meccanica dei getti.

Segue un'eventuale fase di risciacquo e infine l'asciugatura ad aria o ad aria più vuota.

Segue un'eventuale fase di risciacquo e infine l'asciugatura ad aria o ad aria più vuota.

2.4.4 IL LAVAGGIO ULTRASONICO

Con gli impianti ad immersione in vasche con generatori d'ultrasuoni si possono raggiungere livelli di pulizia molto elevati. Il loro impiego trova un ampio utilizzo: per esempio nella

Immagine 16: macchina di lavaggio sonico



meccanica di precisione, nei componenti elettrici ed elettronici e prima di qualsiasi trattamento di elettrodeposizione.

Tale tipologia di lavaggio ha però un grosso limite: non funziona bene quando i particolari da pulire posseggono anfratti critici (canali lunghi e stretti, fori filettati, cavità difficilmente raggiungibili). Analogamente al lavaggio idrocinetico, quello sonico è un'evoluzione tec-

nologica del lavaggio per immersione.

I pezzi da pulire sono posizionati in cestelli ed inseriti in una soluzione pulente, investita dagli ultrasuoni emessi da un generatore posizionato lateralmente o sul fondo della camera di lavoro. L'azione pulente degli ultrasuoni è basata sul principio delle cavitazioni (7).

(7) Nel fluido irradiato dagli ultrasuoni le oscillazioni causano la formazione di microscopiche bolle che collassano quasi istantaneamente. L'effetto che si produce è quello di turbolenze localizzate che generano il distacco delle particelle contaminanti dal pezzo da lavare. Più bassa è la frequenza di emissione, più grande è la bolla di cavitazione e più grande è l'energia rilasciata.

Nel lavaggio ad immersione con ultrasuoni si sommano quindi due azioni pulenti: l'azione chimica sgrassante del bagno chimico e quella meccanica dell'onda ultrasonora.

Per migliorare l'azione pulente viene talvolta abilitata la rotazione dei cestelli nei bagni. L'impianto può avere sviluppo in linea o carico e scarico concentrati nella stessa posizione. Sullo stesso impianto è possibile programmare cicli differenti a seconda dei manufatti da trattare.

2.4.5 IMPIANTI DI SGRASSATURA ELETTROLITICO

La sgrassatura elettrolitica combina l'effetto chimico con quello meccanico dei gas che si sviluppano anodicamente o catodicamente.



Immagine 17: impianto di sgrassaggio elettrolitico

Le soluzioni sono generalmente a base di soda caustica. Lo sgrassatura elettrolitico può essere di tipo catodico (sviluppo di idrogeno gassoso) o di tipo anodico (sviluppo di ossigeno gassoso). Con lo sgrassatura catodico c'è il problema dell'invecchiamento delle soluzioni: i metalli che si sono accumulati in soluzione tendono a depositarsi sul catodo in forma incoerente, provocando annerimento dei pezzi: pertanto si utilizzano complessanti che rendono più difficile la loro deposizione. In altro problema molto importante che può verificarsi durante lo sgrassatura catodico è l'infragilimento da idrogeno. Anche in questo caso si può superare il problema effettuando una buona sgrassatura anodica, oppure mantenendo sufficientemente brevi i tempi del trattamento catodico. Lo sgrassatura elettrolitico anodico è usato principalmente dopo il trattamento catodico, per togliere eventuali residui, l'idrogeno intrappolato ed attivare il pezzo prima della deposizione. Tuttavia, un trattamento anodico troppo prolungato può provocare ossidazione dei pezzi. La sgrassatura anodica è sempre da preferire alla catodica. Tuttavia, per metalli facilmente attaccabili dalla soda caustica, quali zinco ed alluminio (metalli anfoteri), è preferibile effettuare un trattamento catodico. Nello sgrassatura elettrolitico, i parametri operativi importanti sono: temperatura, densità di corrente e tempo di trattamento, in funzione dei materiali trattati. La temperatura influisce sull'efficacia del trattamento, in quanto aumenta la conducibilità e l'effetto chimico sullo sporco. In molti casi, però, si lavora a temperatura ambiente (20-25°C). La densità di corrente è importante in relazione al tipo di metallo trattato. Su ferro su può lavorare ad alta densità, fino a 800-1000 A m⁻² (6-8 V). Su zinco e alluminio a 300-500 A m⁻² (5-6 V). I tempi di trattamento

che in questo caso si può superare il problema effettuando una buona sgrassatura anodica, oppure mantenendo sufficientemente brevi i tempi del trattamento catodico. Lo sgrassatura elettrolitico anodico è usato principalmente dopo il trattamento catodico, per togliere eventuali residui, l'idrogeno intrappolato ed attivare il pezzo prima della deposizione. Tuttavia, un trattamento anodico troppo prolungato può provocare ossidazione dei pezzi. La sgrassatura anodica è sempre da preferire alla catodica. Tuttavia, per metalli facilmente attaccabili dalla soda caustica, quali zinco ed alluminio (metalli anfoteri), è preferibile effettuare un trattamento catodico. Nello sgrassatura elettrolitico, i parametri operativi importanti sono: temperatura, densità di corrente e tempo di trattamento, in funzione dei materiali trattati. La temperatura influisce sull'efficacia del trattamento, in quanto aumenta la conducibilità e l'effetto chimico sullo sporco. In molti casi, però, si lavora a temperatura ambiente (20-25°C). La densità di corrente è importante in relazione al tipo di metallo trattato. Su ferro su può lavorare ad alta densità, fino a 800-1000 A m⁻² (6-8 V). Su zinco e alluminio a 300-500 A m⁻² (5-6 V). I tempi di trattamento

son opure molto importanti per avere buoni risultati. Una catodica su ferro richiede 2-3 minuti, con un minuto di anodica. Una catodica su ottone richiede un minuto, seguito da 20 secondi di anodica.

2.5 Tipi di trattamento

Le combinazioni possibili riguardo la detersione dei metalli sono tante. Le variabili principali sono sei e consistono nella:

- tipologia di prodotto sgrassante;
- tipologia dello sporco;
- grado di pulizia da raggiungere;
- tipologia del materiale da lavare;
- modalità di lavaggio/tipologia dell'impianto;
- temperatura di lavaggio.

Ovviamente non tutte le combinazioni tra questi parametri sono efficaci; alcune sono financo dannose. Ad esempio, sgrassanti troppo alcalini possono rovinare le superfici di alluminio, per natura anfifiliche, oppure detersioni troppo accurate possono rovinare le superfici ferrose: se troppo pulite, tendono ad ossidarsi con maggior facilità. In altri casi, impianti inadeguati possono mettere a repentaglio la salute degli operatori e/o inquinare l'ambiente. Compito di questo capitolo sarà individuare, per così dire, le "giuste combinazioni" tra i suddetti parametri per produrre un lavaggio efficace e non deleterio. Il bandolo da cui partiremo per dipanare la matassa saranno le diverse tipologie di prodotti pulenti, già descritte precedentemente, ma che stavolta tratteremo in maniera più approfondita, soprattutto dal punto di vista dell'efficacia e dell'applicabilità. Saranno analizzati i più diffusi.

2.5.1 SGRASSAGGI A BASE ACQUOSA

I prodotti a base acquosa si impiegano solitamente a concentrazioni variabili dal 2% al 5%, sebbene il range di possibilità spazi dal 0,5% fino al 15%.

Il lavaggio alcalino ha finalità sgrassanti: è quindi efficace su oli, grassi, e cere. E' efficace anche per rimuovere residui carboniosi, paste di lucidatura e morchie. Non è invece altrettanto efficace su colle, gomme, resine e siliconi, ma questo non sempre è un difetto, poiché preserva le eventuali superfici gommate o verniciate da sgradevoli intaccature. Di solito i bagni alcalini sono a caldo: da 30-50° a 60-80°, fino anche a 95°. L'alta temperatura difatti favorisce l'aggressione della componente alcalina sui grassi, come ben sanno i saponificatori. I prodotti alcalini possono essere utilizzati in tutte le tipologie di impianto, e cioè negli impianti:

- a spruzzo;
- a immersione;
- idrocinetici;
- a ultrasuoni;
- di sgrassatura elettrolitica.

La temperatura, nel processo di saponificazione gioca un ruolo fondamentale ed è per questo che solitamente si opera a temperature il più elevate possibile e comunque superiori ai 70/80°C. Il forte dispendio di energia correlato a queste temperature è comunque di solito largamente compensato dal basso prezzo del prodotto, costituito prevalentemente

da materie prime a buon mercato. Questo tipo di sgrassatura trova larga diffusione nel campo della pulitura dei metalli principalmente per tre motivi:

- la natura dello sporco è generalmente grassa e oleosa e quindi la sgrassatura alcalina permette un elevato grado di pulizia;
- l'attacco è generalizzato a tutti i tipi di grassi e di olii saponificabili e non esiste, come nel caso della detergenza con tensioattivi, un prodotto ideale diverso a seconda della lipofilità del grasso;
- il prodotto ha generalmente un costo contenuto.

La formulazione di uno sgrassante alcalino prevede principalmente una miscela di composti alcalini (soda caustica o sali) e di tensioattivi. La quantità dei tensioattivi varia indicativamente dal 5 al 15% per impianti a spruzzo; la loro natura invece dipende dal tipo di sporco in oggetto.

Vengono inoltre aggiunti diversi tipi di molecole organiche che agiscono come stabilizzanti della durezza dell'acqua, disperdenti, peptizzanti, antisedimentanti, inibitori di corrosione, sequestranti dei metalli pesanti.

Per quanto riguarda invece i composti alcalini, ricordiamo i principali e le loro caratteristiche più importanti:

- sodio idrossido, comunemente chiamato soda caustica o lisciva. Non è in senso assoluto un buon sgrassante, poiché ha uno scarso potere inibente e non possiede caratteristiche emulsionanti; trova tuttavia largo impiego per la sua forte azione saponificante ed il basso costo;
- potassio idrossido, chiamato anche potassa caustica, viene utilizzato in sostituzione della soda caustica solo quando necessario, dato il prezzo nettamente superiore. La caratteristica principale che lo distingue dalla soda caustica e, più generalmente la caratteristica che distingue i sali di potassio da quelli di sodio, è quella di formare saponi più molli e più solubili, nonché più facilmente risciacquabili;
- carbonati sodici: servono soprattutto come apporti di alcalinità a basso costo o come tamponi, possedendo scarse proprietà sgrassanti. Quando è necessario mantenere il pH a bassi valori di alcalinità, si usa il bicarbonato; in tal modo si possono preparare soluzioni sgrassanti per leghe leggere senza che ne derivi eccessiva corrosione;
- fosfati: oltre ai fosfati utilizzati per addolcire le acque quali il pirofosfato, il tripolifosfato e l'esametafosfato, vengono anche utilizzati il difosfato ed il trifosfato di sodio che forniscono, oltre ad una buona alcalinità, anche una certa azione tampone che assicura una riserva di alcalinità utile ad un prolungamento della vita del bagno ed al mantenimento dell'optimum di pH. Il potere sgrassante dei fosfati è minore rispetto a quello dei silicati; per contro, però, i fosfati hanno un forte potere peptizzante e riescono così a disperdere in forme colloidali anche agglomerati di grassi;
- silicati alcalini: quelli importanti nella sgrassatura sono l'ortosilicato di sodio ed il metasilicato di sodio che, oltre ad essere degli ottimi agenti tampone, in soluzione alcalina danno origine a composti colloidali praticamente insolubili che rimangono sospesi nel bagno per lungo tempo, esercitando una sorta di azione disperdente dei solidi. I silicati poi inibiscono l'attacco delle soluzioni fortemente alcaline su alluminio, zinco, ferro e ottone, diventando così componenti essenziali di certe formulazioni. Riducono inoltre la formazione di ruggine e l'imbrunimento del ferro durante

l'elettropulitura. D'altra parte essi posseggono anche dei difetti e sgrassanti esenti da silicati sono ad esempio preferiti quando il risciacquo risulta insufficiente o quando lo stadio successivo è particolarmente sensibile anche al più leggero residuo. La condizione risulta più stringente se lo stadio successivo è acido: in presenza di acidi forti l'acido silicico prodotto si deposita sul substrato sotto forma di films insolubili eliminabili solo con soluzioni fortemente alcaline bollenti o con acido fluoridrico. Naturalmente, se l'impiego di silicati risultasse necessario, si può ovviare a tutti i problemi assicurando un perfetto risciacquo prima del bagno successivo;

- borati: i borati alcalini usati nella sgrassatura sono il borace ed il metaborato di sodio. Il borace viene impiegato soprattutto come agente tampone e per la sgrassatura di leghe leggere.

Tra tutti i composti citati la soda e la potassa caustiche sono quelle che permettono di raggiungere il pH più elevato ma, contrariamente agli altri sali, sono incapaci di tamponare la soluzione.

Il lavaggio neutro: come accennato in precedenza, il componente principale di un bagno detergente è il tensioattivo. I tensioattivi sono caratterizzati dal fatto di essere adsorbiti a tutti i tipi di interfasi. Quando viene considerata l'azione detergente dei tensioattivi è importante il loro adsorbimento sul substrato e sullo sporco. Con l'adsorbimento sono alterate le proprietà meccaniche, elettriche e chimiche delle interfasi substrato-liquido e sporco-liquido. Queste alterazioni sono le condizioni più importanti per l'efficacia dei tensioattivi nel processo di pulitura. Il grado di adsorbimento dipende dal tipo e dalla concentrazione del tensioattivo, da altri materiali presenti in soluzione, dalla temperatura ed in particolar modo dal tipo di substrato e di sporco.



Immagine 18: un gerride che sfrutta la tensione superficiale per "pattinare" sull'acqua

I componenti di un formulato detergente si possono dividere in due gruppi fondamentali: sostanze tensioattive e sostanze complementari.

Le sostanze tensioattive sono gli agenti bagnanti: hanno la proprietà di ridurre la tensione superficiale dell'acqua (8).

(8) *La tensione superficiale è una particolare tensione meccanica che si sviluppa lungo la superficie di separazione (interfaccia) tra un fluido ed un materiale di un'altra natura, ad esempio un solido.*

Abbiamo già visto che in un tensioattivo la parte idrofoba della molecola è rappresentata da una catena idrocarburica, talvolta alogenata. La lunghezza media va da 10 a 20 atomi di carbonio. La parte idrofila solubilizzante è di natura diversa ed in base a questa in genere si fa una suddivisione primaria dei tensioattivi in quattro classi:

- tensioattivi anionici;
- tensioattivi non ionici;
- tensioattivi cationici;
- tensioattivi anfoteri.

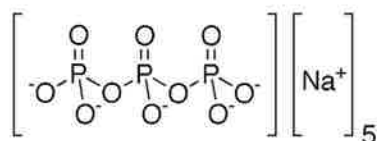
Delle quattro famiglie solo le prime due trovano largo impiego nelle formulazioni correnti. I tensioattivi cationici hanno infatti proprietà battericide e trovano impiego solo in particolari

usi, ad esempio in lavanderie di ospedale; i tensioattivi anfoteri invece non hanno usi pratici. I tensioattivi anionici attualmente impiegati sono principalmente alchilarilsolfonati e alchilsolfati. I non ionici sono essenzialmente alcoli o alchilfenoli etossilati, ammidi di acidi grassi, esteri. Impiegati in opportune miscele, essi danno luogo a fenomeni di sinergismo, con conseguente miglioramento delle proprietà detergenti, ed a proprietà speciali, così ad esempio le miscele cosiddette ternarie di saponi, alchilarilsolfonati e alcoli etossilati vengono impiegate nei formulati per lavatrici in quanto danno luogo ad un basso schiumeggiamento, condizione necessaria per un buon lavaggio meccanico.

Le sostanze complementari nei lavaggi neutri sono molto varie. Con l'intervento dei tensioattivi sintetici si è diffuso l'uso dei fosfati, in particolare del tripolifosfato, del pirofosfato e dell'esametafosfato, i quali hanno lo scopo principale di addolcire l'acqua usata nel lavaggio.

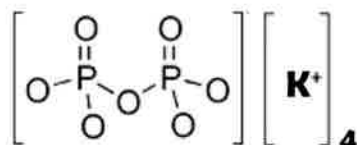
Un'altra loro proprietà è quella di essere buoni agenti di peptizzazione dello sporco, facilitandone la dispersione nel bagno detergente, per questo sono indicati generalmente sotto il nome di *builders*. Vediamone alcuni:

- Il trifosfato pentasodico o, più comunemente, tripolifosfato:



Ha buone proprietà sequestranti verso gli ioni calcio e magnesio ed è quindi un buon addolcente delle acque, ha buone proprietà peptizzanti dello sporco e protegge il substrato dalla rideposizione dello sporco allontanato nella fase di lavaggio. Esercita inoltre un'azione tamponante del pH della soluzione detergente a valori intorno a 10: valori che, per la maggior parte degli scopi, risultano ottimali. Ha infine un'azione sinergica con i tensioattivi. Se si aggiunge il fatto che il suo costo è relativamente modesto, risulta comprensibile come esso sia stato finora l'additivo più usato per i formulati granulari;

- il pirofosfato tetrapotassico:



Ha le stesse caratteristiche fondamentali del tripolifosfato, ma un costo alquanto superiore. Esso è comunque usato nelle formulazioni liquide, come sale potassico più solubile.

- Il silicato di sodio solubile è, insieme ai fosfati, un additivo fondamentale di alcune formulazioni detergenti. I silicati impiegati come builders hanno un rapporto SiO₂/NaO₂ compreso tra 0.5 e 4, a seconda del tipo di formulato; i tipi più comuni sono quelli con rapporto 2 e 1. Le principali proprietà dei silicati sono protezione dell'impianto di lavaggio dalla corrosione, effetto tampone sul pH delle soluzioni detergenti e azione peptizzante dello sporco; quest'ultima proprietà non è riconosciuta da tutti e la si può ritenere collegata allo stato fisico dei vari tipi di silicati nella soluzione detergente, in particolare all'esistenza di forme colloidali.

- In alcune formulazioni recenti, nello sforzo di abbassare il contenuto di fosforo, sono presenti quantità variabili di zeoliti; una menzione particolare meritano a tale proposito quelle di tipo A: silicoalluminati sodici. Hanno una capacità di legare il calcio a 20° C.
- La carbossimetilcellulosa viene spesso aggiunta nei formulati in quanto funziona da agente antiridepositante, soprattutto per effetto sterico.
- Gli idrotopi sono prodotti aventi affinità specifica per l'acqua e capaci di accrescere la solubilità di composti organici in acqua o in soluzioni saline. Gli idrotopi impiegati come additivi per formulazioni detergenti liquide favoriscono la solubilizzazione dei tensioattivi ed inoltre abbassano la viscosità del formulato stesso. Gli idrotopi oggi più diffusi sono costituiti da esteri fosforici o da derivati di acidi alchilbenzensolfonici o carbossilici.
- Il carbonato ed il bicarbonato di sodio nei formulati contenenti tensioattivi sintetici e pilifisfati hanno posizione intermedia tra quella di builders veri e propri e quella di riempitivi.
- Il solfato di sodio e gli altri sali neutri che entrano a far parte dei formulati granulari si possono considerare come riempitivi che, insieme agli altri sali, migliorano l'aspetto dei granuli di detersivo.

I detergenti attengono prevalentemente al lavaggio per immersione, oppure a spruzzo, più raramente a quello idrocinetico.

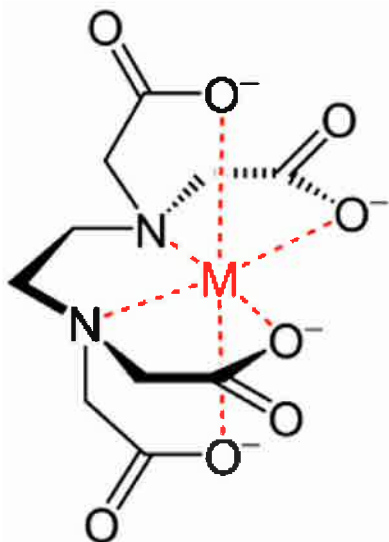
La pulitura acida: nei casi in cui si debba rimuovere polvere metallica, ruggine, sali e residuo dei flussanti della saldatura e della brasatura, risultano a volte convenienti formulazioni acide che, opportunamente additivate con tensioattivi non ionici, permettono anche la rimozione di tracce di olii inevitabilmente presenti. Gli acidi impiegati sono essenzialmente gli stessi destinati al decapaggio, dato che queste due operazioni vengono spesso attuate contemporaneamente. Opportuni inibitori di decapaggio provvedono a confinare entro i limiti voluti l'attacco del metallo. Per esaltare invece il potere sgrassante, oltre ai tensioattivi non ionici, si possono aggiungere dei solventi stabili agli acidi, quali ad esempio glicolietere.

I detergenti attengono prevalentemente al lavaggio per immersione, oppure a spruzzo.

Terminate le considerazioni generali sui lavaggi, passiamo ora da esaminarne nel dettaglio due modalità particolari che impiegano prodotti a base acquosa.

Consideriamo inizialmente il lavaggio mediante ultrasuoni. Tale trattamento si rivela molto efficace nel caso di contaminanti particolarmente tenaci quali residui da lucidatura, lappatura, ecc. Questo perché l'azione chimica del detergente è potenziata dall'azione meccanica delle turbolenze indotte dagli ultrasuoni al liquido di lavaggio.

Sebbene in passato il lavaggio ad ultrasuoni si effettuasse con solventi organici (trielina, clorothene, percloro), attualmente si utilizzano detergenti acquosi (motivo per cui trattiamo l'argomento in questa sede) con le già viste formulazioni a base di sali, tensioattivi (particolarmente importanti in questo tipo di lavaggio) ed eventualmente sequestranti (9).



(9) un composto sequestrante o chelante (a lato, a titolo di esempio, l'EDTA) è un composto chimico o una miscela di composti chimici in grado di formare complessi più o meno stabili con atomi o ioni. Si utilizzano largamente per eliminare ioni liberi, possibili responsabili ad esempio di incrostazioni.

L'aspetto chimico-fisico del tipo di detergente che si utilizza in una lavatrice ad ultrasuoni è di fondamentale importanza per massimizzare la cavitazione sonora, e conseguentemente l'efficacia, dello sgrassaggio: nella sua scelta, molti sono i parametri da tenere in considerazione. Per poter cavitare con efficienza, la soluzione acquosa detergente deve avere:

- alta pressione di vapore;
- basso valore di tensione superficiale, motivo per cui i tensioattivi (solitamente non ionici) non possono mancare in una formulazione efficace. Alti valori di tensione superficiale impediscono la cavitazione, mentre valori bassi facilitano la diffusione delle onde ultrasonore e quindi la formazione di bolle di cavitazione;
- bassa viscosità del liquido. Analogamente a quanto visto per la tensione superficiale, alti valori di viscosità impediscono la cavitazione, mentre valori bassi facilitano la diffusione delle onde ultrasonore;
- temperatura di lavoro intorno ai 50°- 60° C. La temperatura della soluzione acquosa in un bagno di lavaggio ad ultrasuoni è molto importante; infatti l'intensità di cavitazione varia con il variare della temperatura. L'intensità di cavitazione aumenta all'aumentare della temperatura, fino a circa 70°C per poi diminuire e cessare completamente alla temperatura di ebollizione del liquido. La temperatura è così importante poiché influenza alcune caratteristiche fisiche della soluzione acquosa di lavaggio e che a loro volta influenzano la cavitazione: ci riferiamo, tra le altre, alla viscosità, alla solubilità dei gas in essa ed alla pressione di vapore.

Per ottenere la soluzione detergente ottimale, alle caratteristiche viste fino ad ora e relative all'efficacia, occorre affiancare altre caratteristiche, più strettamente legate alla tipologia di metallo che si intende sgrassare. A questo proposito, e ci riferiamo in special modo al pH, valga quanto scritto nel paragrafo precedente riguardo immersione/spruzzo.

In ultimo, consideriamo la sgrassatura elettrolitica. Prima di una deposizione galvanica, è uso condurre la sgrassatura elettrolitica successivamente ad un ciclo di lavaggio a caldo (che in questo caso prenderà il nome di presgrassaggio). Ad essa è quindi affidato il compito di rimuovere le ultime tracce di sporco o di grasso prima della galvanostegia.

Quando un particolare è posizionato nella soluzione elettrolitica di sgrassatura, collegato al catodo (sgrassatura in

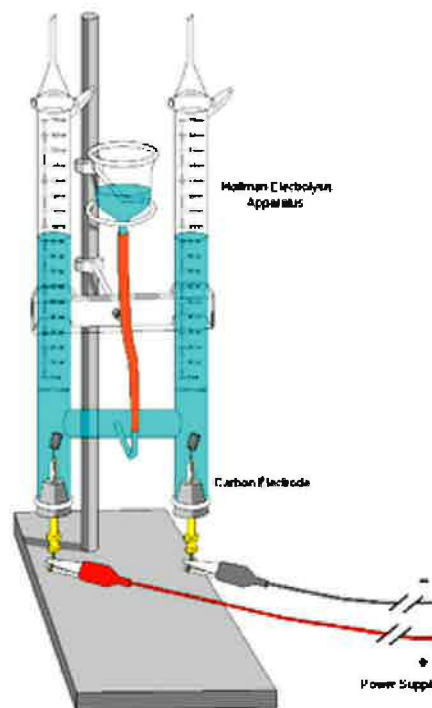


Immagine 18: voltmetro di Hoffman, strumento per l'elettrolisi dell'acqua

fase catodica) o all'anodo (sgrassatura in fase anodica) a seconda della tecnica impiegata, l'azione diretta della corrente, lo svolgimento di gas ai due poli e l'azione saponificante ed emulsionante della soluzione contribuiscono alla eliminazione delle ultime tracce di grasso o sporco dalla superficie da trattare. Quando si fa passare corrente tra un catodo ed un anodo immerso in acqua, si verifica l'elettrolisi del liquido (10), con svolgimento di idrogeno gassoso (H_2) al catodo ed ossigeno gassoso (O_2) all'anodo.

(10) L'elettrolisi è un processo che consiste nello svolgimento di trasformazioni chimiche grazie all'apporto di energia elettrica; si ha quindi la conversione dell'energia elettrica in energia chimica. Il processo di elettrolisi non avviene spontaneamente (infatti è necessario fornire dall'esterno energia elettrica al sistema perché possa avvenire). L'elettrolisi dell'acqua (la cui molecola è composta da due atomi di idrogeno ed un atomo di ossigeno) si ottengono gli elementi di cui è composta, cioè idrogeno (H_2) e ossigeno (O_2). Nei casi in cui l'elettrolisi porta effettivamente alla scissione di una sostanza nei suoi elementi costitutivi, si parla più precisamente di dissociazione elettrolitica.

Passiamo ora in rassegna i vari procedimenti per ottenere il risultato più soddisfacente.

1) Sgrassatura in fase catodica: il particolare da sgrassare viene immerso nella soluzione elettrolitica e collegato al catodo. L'azione di detergenza è (anche) data dal fatto che i particolari metallici caricati negativamente dalla corrente elettrica respingono le particelle (colloidali) di segno negativo, allontanandole dalla superficie. A quest'azione si somma quella meccanica dell'idrogeno gassoso, che si libera in bollicine e che contribuisce a staccare le molecole di sporco dalla superficie del particolare. Essendo la molecola d'acqua costituita da due atomi di idrogeno ed uno solo di ossigeno, la fase catodica è doppiamente più efficace di quella anodica, poiché libera una quantità doppia di gas. Contemporaneamente, si ha lo svantaggio che gli eventuali metalli in soluzione (quali zinco o rame) e le sostanze colloidali di segno positivo in sospensione vengono attratti dalla superficie metallica, producendo una patina sulla stessa. Inoltre, l'idrogeno che si libera sulle superfici metalliche può essere in parte assorbito da esse e, nel caso dell'acciaio ad alto tenore di carbonio o di particolari temperati, provoca fragilità, a meno che non venga successivamente espulso per trattamento termico.

La sgrassatura elettrolitica catodica è applicabile su materiale ferroso e non ferroso.

2) Sgrassatura in fase anodica: il particolare da sgrassare viene immerso nella soluzione elettrolitica e collegato all'anodo. L'azione di detergenza è caratterizzata dal gorgogliamento dell'ossigeno (sebbene meno efficace di quello dell'idrogeno) e dal fatto che i cationi metallici e le particelle colloidali di segno positivo sono respinti dalla superficie metallica. Questo è anche utile ad evitare la formazione di patine sulla superficie stessa. L'ossigeno, a differenza dell'idrogeno, non provoca fragilità, perché non penetra nelle strutture molecolari del metallo.

Questo tipo di sgrassatura non è indicato per i metalli non ferrosi come ottone, bronzo, zama: essi possono sottostare all'azione della corrente anodica soltanto per pochi secondi perché vengono fortemente intaccati. Difatti la corrente anodica aumenta la tendenza dei metalli non ferrosi a sciogliersi nelle soluzioni alcaline di sgrassatura. Come se non bastasse, l'ossigeno liberato all'anodo provoca un'ossidazione eccessiva e forte imbrunimento della superficie.

Anche nel caso dei metalli non ferrosi, però, alla fine del ciclo è utile eseguire un breve passaggio in fase anodica, per eliminare eventuali contaminazioni depositate nella fase catodica.

Durante la sgrassatura catodica (a temperatura ambiente) si può aggiungere del cianuro di sodio alla soluzione di utilizzo. Questo sale ha il potere di prevenire l'ossidazione delle superfici ed è particolarmente indicato per i metalli non ferrosi. Segue un lavaggio per rimuoverlo ed un passaggio per 25/60 secondi in soluzione di sgrassatura anodica a caldo senza cianuro.

E' errato pensare che la sgrassatura elettrolitica sia un processo molto semplice. Particolare attenzione va riservata alla conducibilità della soluzione, alla sua riserva di alcalinità ed al potere di ripartizione della corrente.

La sgrassatura elettrolitica, può esser condotta a caldo o a temperatura ambiente. Nell'impiego a temperatura ambiente le proprietà più salienti, quali potere saponificante ed emulsionante della soluzione alcalina, sono molto ridotte: in questi casi il potere sgrassante, più che all'azione chimica, è dovuto all'azione meccanica dell'idrogeno che si svolge tumultuosamente sulla superficie metallica. Le soluzioni di lavaggio elettrolitico a caldo sono indubbiamente più adatte allo scopo, possedendo un potere sgrassante, saponificante ed emulsionante maggiore dovuto all'azione della temperatura.

L'orientamento odierno è quello di impiegare, a parità di condizioni e risultato, le soluzioni alcaline calde senza cianuro in fase anodica per la sgrassatura del materiale ferroso (fase catodica e successivamente anodica per il materiale molto unto) ed in fase catodica e poi anodica per il rame, sue leghe e zama. La fase catodica è abitualmente evitata per gli acciai per via dell'infragilimento da idrogeno.

La sgrassatura elettrolitica va condotta in vasca di ferro senza rivestimento interno. Per le soluzioni di sgrassatura catodica a base di cianuro è indispensabile l'aspirazione per eliminare gli odori sgradevoli ed il forte sviluppo di gas.

2.5.2 SGRASSAGGIO CON SOLVENTI CLORURATI

Il procedimento di detergenza mediante solventi clorurati consente di rimuovere parzialmente o totalmente i grassi e gli olii solubili, resine naturali e artificiali, catrame, pece, cere, colle e molti altri tipi di contaminanti organici ed inorganici, compreso il silicone e molte vernici. Il range di contaminanti su cui i solventi clorurati hanno efficacia è quindi molto più ampio rispetto agli sgrassanti alcalini a caldo, essendo efficaci anche su svariati tipi di sporco non grasso. Abbiamo già ampiamente trattato il "risolto della medaglia", cioè l'elevato potere inquinante dei solventi clorurati, e non ci torneremo in questo capitolo.

I solventi più comunemente usati sono:

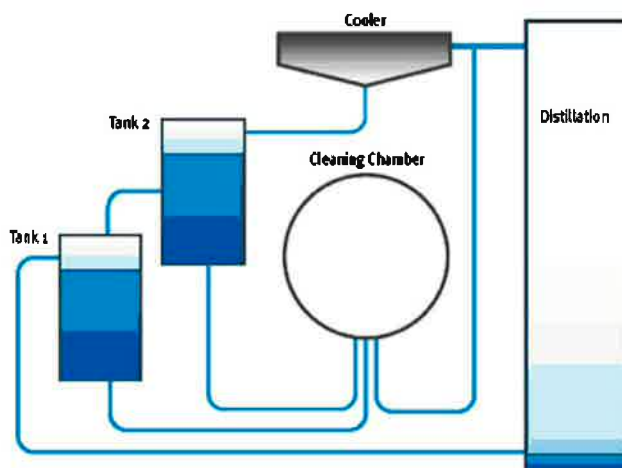


Questo tipo di detergenti sfrutta il principio che simile scioglie simile (*similia similibus solvuntur*). A differenza delle soluzioni alcaline, le quali non solubilizzano le molecole di contaminante bensì le emulsionano previa saponificazione, i prodotti clorurati sono solventi, cioè allontanano lo sporco dai particolari portandolo in soluzione. Sono utilizzati interi, non essendo ammessa alcuna diluizione, ma possono essere riutilizzati più e più volte previa distillazione.

A differenza di molti solventi idrocarburici, i solventi clorurati non sono infiammabili. Inoltre hanno un costo relativamente basso.

L'operazione di detergenza può essere condotta indifferentemente a freddo o a caldo. Il solvente freddo può essere utilizzato in appositi impianti ad immersione, idrocinetici oppure ad ultrasuoni; in alternativa, può essere applicato sul particolare col pennello. Nel caso del solvente caldo, l'operazione di detergenza consiste in una delle fasi sottoelencate, scelta a seconda del grado di sporco da asportare e del risultato che si vuole raggiungere. Lo sgrassaggio può quindi essere:

- in sola fase di vapore: i particolari da sgrassare sono introdotti in ambienti saturi di vapori di trielina o di percloroetilene, che si condensano sui pezzi freddi asportando il grasso o l'olio aderenti. Quando i pezzi raggiungono la temperatura del vapore, cessa l'azione del solvente ed occorre raffreddarli prima di iniziare un nuovo ciclo;
- in fase di vapore, spruzzo, vapore: dopo la presgrassatura a vapore, un getto violento di solvente caldo indirizzato sopra il particolare penetra nell'interno delle cavità ed agisce per azione meccanica, favorendo il distacco dell'unto. La successiva fase di vapore lava definitivamente i pezzi;
- ad immersione in solvente caldo (eventualmente anche in impianti ad ultrasuoni) e vapore: i pezzi vengono prima immersi nel solvente caldo (50-60°C) che ammorbidisce e scioglie parte dello sporco, e successivamente nel vapore, dove si lavano completando l'operazione;
- ad immersione in solvente caldo, vapore e spruzzo: si tratta di un'operazione più drastica ed efficace della precedente, per particolari molto sporchi.



Il cuore degli impianti per eseguire questi trattamenti è una camera stagna entro la quale si verifica la pulizia. Si tratta di impianti a ciclo chiuso: sopra ne è schematizzato uno.

Il vapore estratto dalla camera di lavaggio (cleaning chamber) viene condensato (nel cooler) e subisce distillazione (distillation): operazione necessaria per ridurre al minimo la possibilità di sporcare i particolari e per prevenire la decomposizione del solvente, essendosi arricchito di grassi e sudiciume. Per la trielina e il percloroetilene è opportuno procedere alla distillazione quando il punto di ebollizione supera rispettivamente 91.5° e 124.5°. Questi valori corrispondono pressappoco ad un contenuto in olii minerali pari al 25% del solvente clorurato.

Il solvente pulito viene reintrodotta nei serbatoi (tank 1 e 2) mentre il residuo viene rimosso dalla macchina. Ciò garantisce l'utilizzo ottimale del solvente e riduce la quantità di rifiuti inviati alle aziende esterne di trattamento rifiuti. Dai serbatoi il solvente ritorna poi alla camera di lavaggio e il ciclo si chiude.

Gli impianti sono dotati di un ingresso/uscita laterale o superiore e di zone protette di carico/scarico.

Il materiale da sgrassare va introdotto perfettamente asciutto poiché l'acqua, specialmente con la trielina, provoca la rapida decomposizione del solvente clorurato.

Il solvente in ottimo stato di conservazione deve essere incolore, esente da cloruri e da acido cloridrico. Non deve avere reazione acida al metilarancio e alla fenoftaleina. La presenza di acido cloridrico provoca intacco e macchie sui pezzi. La trielina è meno stabile del percloroetilene e non può essere impiegata nella sgrassatura dell'alluminio, perché viene decomposta con formazione di acido cloridrico. Le ditte fabbricanti di questo solvente sono riuscite a stabilizzarla mediante piccole aggiunte di basi organiche come dibutilamina, monoacetilamina, anilina, etc.

2.3.3 SGRASSAGGI CON SOLVENTI IDROCARBURICI

I solventi impiegati in questo tipo di detersione condividono alcune caratteristiche con i clorurati appena citati. Ricordiamo innanzitutto l'ampio range di contaminanti su sono efficaci e la medesima modalità di azione del *similia similibus solvuntur*. Sono ottimi per la dissoluzione e la rimozione di residui oleosi dalle superfici metalliche e sono degli eccellenti sgrassanti in diverse applicazioni. Tuttavia, la solubilità delle sostanze polari nei solventi idrocarburici è estremamente bassa; ciò può comportare una pulizia incompleta quando la contaminazione contenga residui di emulsione acquosa e/o additivi polari in fluidi da taglio. Inoltre, i solventi idrocarburici non possono essere stabilizzati in termini di acidificazione: gli acidi introdotti dalle contaminazioni o prodotti mediante decomposizione possono accumularsi nel sistema di pulizia e portare al fenomeno di acidificazione e corrosione.

Le isoparaffine, che come abbiamo visto sono i solventi idrocarburici più promettenti, vantano una grande stabilità chimica, caratteristica questa che le distanzia da alcuni solventi clorurati, soprattutto dalla trielina. Inoltre non odorano e non sono particolarmente infiammabili.

Gli sgrassanti a base di isoparaffine di solito sono impiegati interi in impianti ad immersione, idrocinetici, a ultrasuoni o a spruzzo: a caldo (50°) oppure a temperatura ambiente. Se opportunamente arricchiti con tensioattivi anionici (saponi), possono essere anche risciacquabili con getto d'acqua. A differenza dei clorurati, non sono impiegati in fase di vapore. Sempre a differenza dei solventi clorurati, i solventi idrocarburici possono essere anche emulsionati all'acqua. In questo caso si parla di sgrassanti bifasici. Consiste in due fasi liquide non miscibili e di diversa densità (il solvente e l'acqua), che vengono in contatto simultaneamente col materiale da sgrassare. Questo risultato si raggiunge provocando lo sbattimento dei particolari immersi (per evitare la separazione delle due fasi) oppure spruzzando simultaneamente il liquido bifasico con getti violenti. La fase solvente deve incorporare agenti emulsionanti quali saponi, ma anche altri tensioattivi (per garantire una buona bagnabilità) ed agenti disperdenti. In questo modo si riescono a rimuovere anche gli sporcanti di natura idrofila, quali residui di brasatura, gesso, silice e molto altro, bypassando il problema della scarsa solubilità di questi negli idrocarburi. Schematizzando: la fase acquosa rimuove le sostanze polari, quella idrocarburica discioglie gli sporcanti apolari, mentre i tensioattivi ne favoriscono l'emulsione, impedendone così un eventuale successivo contatto coi particolari da pulire. Inoltre, i tensioattivi favoriscono la bagnabilità delle superfici. La concentrazione d'uso è pari a circa l'1%, sebbene si possa arrivare fino al 3-5%.

2.6 Recupero soluzioni esauste

Rimane ora da completare la problematica relativa all'impatto ambientale. Questo tema è già stato toccato qua e là durante l'esposizione ed in questo capitolo sarà trattato essenzialmente dal punto di vista del recupero dei liquidi esausti.

Trattando delle soluzioni sgrassanti, nel capitolo “2.3 Tipologia di detergente” scrivemmo:

“[...] Si è voluto, di proposito, sostituire la dicitura “facilmente depurabile” con “facilmente rigenerabile” in quanto è questa la direzione che occorrerà percorrere nel prossimo futuro.”

Ne consegue che la tendenza degli ultimi anni, vincolata all'esigenza di ridurre l'inquinamento ambientale (e più pragmaticamente a ridurre i costi di gestione e smaltimento), è quella di riutilizzare più volte i prodotti sgrassanti. In questo ambito l'impiantistica è fondamentale: la ricerca tecnologica, orientata verso sistemi di ultrafiltrazione oppure di distillazione sempre più moderni ed efficienti, si rivela indispensabile per stare al passo con requisiti di legge sempre più stringenti. Il concetto di “depurabilità” è differente a seconda che si utilizzi uno sgrassante a base acquosa oppure un solvente organico e la dicotomia si esprime proprio nei sistemi sopra elencati di ultrafiltrazione o distillazione. Entriamo nel dettaglio:

2.6.1 RICICLAGGIO E SMALTIMENTO DEGLI SGRASSANTI A BASE ACQUOSA

L'impiego di detergenti acquosi in sostituzione dei solventi clorurati richiede due operazioni in più da compiere (e la creazione di due nuove problematiche da prendere in considerazione):

- necessità di sostituire i bagni di sgrassatura esausti;
- necessità di ricambiare in continuo le acque di lavaggio.

Riguardo il bagno di sgrassatura: è opportuno ricordare che la sua efficienza dipende dal tenore di inquinanti (oli, grassi, sfridi, ecc.) presenti: al di sopra di un certo limite, il bagno è da considerarsi esausto in quanto non riesce più ad esplicare una perfetta azione sgrassante. Tradizionalmente, a questo punto esso veniva sostituito con un bagno nuovo e doveva essere smaltito o depurato, creando grosse problematiche di floccazione e di raggiungimento dei limiti imposti dalle tabelle per l'elevato contenuto di tensioattivi e di oli. Una valida alternativa a questo modo di operare è stata sviluppata recentemente grazie all'impiego di particolari membrane da ultrafiltrazione che consentono di rigenerare il bagno separando le molecole di acqua e di detergente da quelle più grosse dei contaminanti. La fase concentrata contenente gli inquinanti può essere smaltita tramite il Consorzio degli Olii Esausti o, se non risponde a certe caratteristiche richieste, tramite ditte specializzate come rifiuto speciale.

Gli impianti di ultrafiltrazione si basano sul principio della separazione fisica; le sostanze presenti nell'acqua se sono più grandi dei pori del tipo di membrana scelta, vengono fermate se le dimensioni sono inferiori passano producendo quello che viene nominato permeato. Il grado di filtrazione degli impianti di ultrafiltrazione è nell'ordine di grandezza dei millimicron, e in funzione delle membrane e dal tipo di costruzione degli strati di rifiuto riposte sopra il loro rivestimento. L'ultrafiltrazione è un processo di filtrazione tangenziale operato su di una o più membrane caratterizzate da micro pori che possono rimuovere particelle dell'ordine di grandezza di 0,001 - 01 μm .

Gli impianti di ultrafiltrazione hanno queste principali esclusività:

- elasticità di andamento al variare delle caratteristiche dei liquidi in ingresso anche in presenza di picchi di torbidità e di solidi sospesi;
- risparmio energetico (il consumo è composto da elettropompe a non elevate pressioni);
- gli impianti essendo modulari seguono le esigenze impiantistiche;

- la quasi assenza di prodotto di scarto (fango) in quanto non vengono aggiunti prodotti chimici di flocculazione;
- grado di sterilità biologica elevato dei liquidi prodotti senza l'adduzione di *chemicals* disinfettanti.

Esistono molti tipi di membrane utilizzate sugli impianti di ultrafiltrazione:

- La membrana a spirale risulta la più economica e la meno costosa, ma risulta essere più sensibile all'inquinamento biologico e non.
- Le membrane tubolari sono le più utilizzate in quanto il rapporto costo/efficacia è il migliore. Gli impianti di ultrafiltrazione che adottano queste membrane sopportano meglio nel tempo i carichi a cui sono sottoposte e sono più difficili da inquinare.
- Le membrane in ceramica sono le più costose; risultano con una superficie di filtrazione ridotta a differenza delle altre tipologie, ma sono estremamente resistenti agli inquinamenti pesanti biologici e non. Vengono utilizzate in impianti di ultrafiltrazione dove si necessita di elevate e resistenti sanificazioni e sono le uniche che risultano essere compatibili e inalterabili alle alte temperature ed a valori estremi di pH.

Nel caso di installazione di un impianto di ultrafiltrazione, occorre inoltre sincerarsi che il detergente risponda a certi requisiti per i quali risulta ancora importante una stretta collaborazione tra l'impiantista e il produttore del formulato chimico. Tipiche problematiche infatti si sono riscontrate con l'intasamento delle membrane per la presenza di sostanze filtranti precipitabili nello strato limite di diffusione a causa dell'innalzamento locale di concentrazione o dell'abbassamento locale di alcalinità. In dipendenza principalmente dalla natura del detergente, dal quantitativo di olio e dalla costituzione impiantistica dell'impianto di lavaggio è possibile disporre di impianti in continuo o a batch.

2.6.2 RICICLAGGIO E SMALTIMENTO DEI SOLVENTI CLORURATI

Aspetto legislativo di rilievo riguardo le problematiche di inquinamento da solventi clorurati è quello relativo allo smaltimento degli esausti derivanti dalla rigenerazione per distillazione di detti solventi. Infatti il decreto presidenziale 10/09/82 n. 915 in attuazione delle direttive CEE relative ai rifiuti tossici e nocivi, precisa che un rifiuto viene considerato "tossico-nocivo" quando in esso sono contenuti più di 50.000 mg/kg (5%) di sostanze tossiche. Da notare però che, per sostanze aventi la fase di rischio R40 (come accade per i solventi clorurati) la concentrazione limite ammessa scende a 10.000 mg/kg (1%), difficilmente raggiungibile nel caso di distillazione dei bagni di sgrassaggio esausti. Questo comporta l'obbligo di smaltire il residuo della distillazione come rifiuto "speciale", con evidenti aggravii economici per l'azienda e logistici e per il nostro paese che ne soffre per la cronica scarsità di discariche autorizzate.

Se come si è visto, i problemi in tema di inquinamento sono pressanti, bisogna però considerare che notevoli miglioramenti impiantistici hanno permesso un'evoluzione delle apparecchiature di sgrassaggio e di recupero del solvente, grazie alla quale i limiti legislativi esposti possono venire rispettati. Da questo punto di vista possiamo menzionare come soluzioni tecnico-impiantistiche ormai affermate:

- la costruzione di impianti di lavaggio ermetici, che lavorano a ciclo chiuso con bassi consumi di solvente (vedi §2.5.2 detersione con solventi clorurati);
- l'adozione di impianti di distillazione sottovuoto o in corrente di vapore, per la rigenerazione dei bagni di lavoro esausti (operando sottovuoto è spesso possibile ottenere un residuo con meno dell'1% di solvente residuo);

- l'utilizzo di filtri a carboni attivi per la purificazione dell'aria tramite abbattimento del solvente sul carbone e successiva rigenerazione del filtro con vapore d'acqua.

Questa evoluzione ha permesso una drastica limitazione dei fattori di emissione dei solventi clorurati, che possono venire recuperati in modo quasi totale.

E' altrettanto chiaro che il raggiungimento di questi risultati è possibile solo a fronte di un impegno economico sempre più oneroso ed anche di prospettiva incerta, visto un probabile ulteriore irrigidimento legislativo comunitario, sulla base dell'attuale regolamentazione tedesca.

2.6.2 RICICLAGGIO E SMALTIMENTO DEI SOLVENTI IDROCARBURICI

Si utilizzano distillatori particolari, caratterizzati dall'essere antideflagranti. Si tratta di una misura necessaria, considerato che la temperatura di distillazione, nonostante quest'ultima sia eseguita sottovuoto, è superiore alla temperatura di infiammabilità.

* * *

CAPITOLO TERZO

Il Decapaggio

3.1 Cosa si intende per decapaggio; 3.2 Tipologia di applicazione della soluzione decapante; 3.3 Decapaggio dell'acciaio al carbonio; 3.4 Decapaggio dell'acciaio inox; 3.5 Decapaggio del titanio e sue leghe; 3.6; Decapaggio del rame e sue leghe 3.7; Decapaggio dell'alluminio e leghe leggere - la mordenzatura. 3.7: Prove di laboratorio.

3.1 Cosa si intende per decapaggio

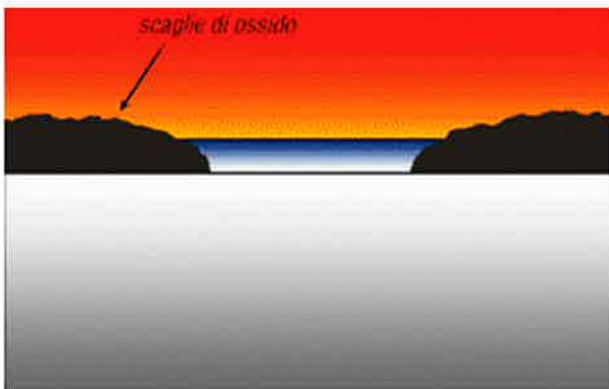


Immagine 1: immagine schematica dello strato di ossido da decapare.

Per decapaggio si intende un'operazione chimica atta a rimuovere e disciogliere ossidi superficiali presenti sui pezzi, come per esempio gli ossidi di saldatura o gli ossidi di ricottura, la calamina (1), la ruggine o le scorie inquinanti. Si tratta quindi di ossidazioni il cui agente eziologico è una lavorazione (solitamente a caldo), oppure l'esposizione agli agenti ambientali.

(1) *La calamina o scaglia di laminazione o ossido nero, è uno strato di ossido che si forma sulla superficie dei prodotti siderurgici durante le operazioni di laminazione a*

caldo.

Questa operazione chimica viene effettuata nella maggior parte dei casi in processi ad immersione, utilizzando acidi inorganici forti, che variano in funzione del tipo di metallo. Normalmente nelle soluzioni di decapaggio si introducono anche inibitori di corrosione per controllare l'attacco dell'acido sulle zone di metallo oramai nudo perché private dello strato di ossido più rapidamente delle altre. Per migliorare il potere bagnante degli acidi in modo da rendere più uniforme l'attacco e per consentire la rimozione di oli eventuali e contaminanti organici, esistono degli additivi da aggiungere ai bagni di decapaggio, composti da agenti tensioattivi. Per contenere invece le emissioni di fumi nei bagni operanti ad alte temperature trovano invece impiego dei formulati che, in ambiente acido, formano sul bagno uno strato di schiuma stabile e compatto.

Nel caso dell'alluminio e delle sue leghe, essendo questo metallo anfotero (2), si utilizzano bagni di decapaggio di preferenza alcalini.

(2) *In chimica un anfotero è una sostanza che può manifestare sia un comportamento acido che basico.*

L'operazione di decapaggio, oltre che di natura chimica, può essere anche di natura elettrolitica, dove l'acciaio costituisce l'anodo o il catodo in un elettrolita acido, attraverso il quale passa la corrente. Il decapaggio si effettua durante la lavorazione industriale degli acciai dolci, dell'acciaio inossidabile, dell'alluminio, del rame e delle sue leghe.

Il decapaggio può essere condotto a freddo oppure a caldo.

- Nel decapaggio a freddo, il pezzo viene immerso per un tempo più o meno lungo in un bagno di acido diluito; all'immersione segue un lavaggio in acqua fredda. La con-

centrazione dell'acido varia in funzione delle sostanze da togliere e del loro spessore.

- Il decapaggio a caldo viene effettuato per rapida immersione in un bagno caldo di acidi concentrati; consente di eliminare dalla superficie trattata le varie sostanze minerali e in particolare gli ossidi; Si distingue dal decapaggio a freddo per la durata, che nel decapaggio a caldo è molto minore, a causa della più alta concentrazione del bagno e della temperatura più elevata, superiore a quella ambiente alla quale avviene invece il decapaggio a freddo. Il decapaggio a caldo è particolarmente usato per pulire le leghe di rame e i metalli preziosi.

3.2 Tipologia di applicazione della soluzione decapante



Immagine 2: vasca per piccoli bagni di decapaggio.



Immagine 3: decapaggio a spruzzo in azione

Abbiamo già detto che questa operazione chimica viene effettuata nella maggior parte dei casi in processi ad immersione, utilizzando acidi inorganici forti diluiti in acqua, unitamente a tensioattivi, inibitori di corrosione ed altre eventuali sostanze chimiche. Aggiungiamo che le vasche destinate a questo utilizzo sono abitualmente costruite o rivestite in materiale antiacido resistente al tipo di composto utilizzato.

Il trattamento di decapaggio e passivazione, però, non deve necessariamente essere eseguito per immersione in vasche, sebbene tale metodologia è sicuramente la più diffusa. Infatti quando i componenti risultano essere di grandi dimensioni o il trattamento deve essere eseguito in loco, si può ricorrere ad una interessante tecnica a spruzzo che prevede l'aspersione di tutto il manufatto con un gel liquido mediante delle pompe idonee che permettono di trattare grandi superfici in tempi contenuti. I risultati finali sono indistinguibili dalla



Immagine 4: spazzola per decapare

finitura ottenuta per immersione. Occorre predisporre preliminarmente una vasca di raccolta del percolato contenente una pompa sommersa di ricircolo collegata con uno spruzzatore. Lo spruzzo deve essere continuativo: la superficie arrugginita deve essere costantemente irrorata sotto il getto.

Quando invece solo delle piccole zone devono essere trattate, come per esempio in prossimità di una saldatura, si può ricorrere a paste e gel decapanti applicati mediante pennelli (gel), oppure spazzole (paste).

3.3 Decapaggio dell'acciaio al carbonio



Immagine 5: particolare di ferro prima e dopo il decapaggio

Il decapaggio per gli acciai al carbonio in installazioni importanti (produttori di nastri, di tubi, di vergelle etc.) è generalmente eseguito con acidi minerali forti di base a basso costo, quali l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido cloridrico (HCl).

Per accelerare l'operazione di rimozione dell'ossido e per preservare dalla corrosione la superficie del metallo base (anche in occasione di soste forzate), gli acidi sono generalmente additivati di opportuni agenti inibitori.

Inoltre, le acque di risciacquo vengono additate con particolari sostanze chimiche, per evitare che si formi una patina di ossidazione rossa sulle superfici pulite ed attivate.

tare che si formi una patina di ossidazione rossa sulle superfici pulite ed attivate.

Per la rigenerazione delle soluzioni di decapaggio a base solforica o cloridrica è ancora possibile utilizzare resine a ritardo acido e/o unità di dialisi a diffusione. Tuttavia come unità di recupero specifiche vengono proposte unità di cristallizzazione, per asportare in continuo il solfato ferroso da bagni solforici e unità di ossidazione catalitica per produrre cloruro ferrico da bagni cloridrici.

Nel caso di decapaggio di componenti di minori dimensioni, sono inoltre proposti formulati di decapaggio completi a base di acido fosforico (H_3PO_4) o a base di acidi organici meno aggressivi e meno pericolosi per l'operatore.

Aiutati dalla tabella 3.1, vediamo ora nel dettaglio le principali caratteristiche di decapaggio in bagni di acido solforico e di acido cloridrico.

Infine, una classe di prodotti particolari consente di conseguire una contemporanea azione detergente, rendendo possibile eseguire le operazioni di sgrassaggio e di decapaggio allo stesso tempo. Si tratta dei prodotti sgrassanti-decapanti.

Tabella 3.1

	Acido solforico	Acido cloridrico
Qualità delle superfici decapate	Può lasciare una patina nera, soprattutto su acciai ad alto carbonio e con bagni invecchiati	Dà luogo a una superficie più pulita e di aspetto grigio metallico anche su acciai ad alto carbonio
Sviluppo di idrogeno e attacco del metallo	Anche per via della temperatura operativa, l'attacco al metallo è maggiore, così come maggiore è lo sviluppo di idrogeno, specialmente su acciaio ad alto carbonio, più reattivi	La maggiore solubilità degli ossidi di ferro in acido cloridrico consente una minore temperatura operativa. L'attacco del metallo è inferiore e così pure l'eventuale fragilimento da idrogeno

	Acido solforico	Acido cloridrico
Durata dei bagni	I bagni di decapaggio solforico possono in genere lavorare fino a un massimo di 80g/l di ferro in soluzione. Tuttavia una maggiore percentuale di scaglia resta insolubilizzata nei fanghi	I bagni di decapaggio cloridrico possono lavorare fino a un massimo di 120/130 g/l di ferro in soluzione. Una maggiore percentuale di scaglia viene solubilizzata
Velocità di decapaggio	Le velocità di decapaggio tendono a essere inferiori a quelle ottenibili con il cloridrico	Le velocità di decapaggio possono essere rese assai elevate mediante opportuna agitazione del bagno e innalzamento della temperatura
Consumo energetico	Il bagno di decapaggio deve lavorare a caldo con consumo di energia	Il bagno lavora a freddo o comunque a temperatura ridotta a parità di produttività
Volatilità e formazione di fumi	Non è volatile e non dà luogo a fumi, sebbene possa formare aerosol per effetto delle bollicine di idrogeno che si sviluppano in superficie	E' molto volatile e può dar luogo a vapori (oltre che ad aerosol). Richiede la presenza di una efficace aspirazione
Pericolo chimico	L'acido solforico ad alta concentrazione è fortemente corrosivo. Richiede attenzione particolare (e raffreddamento) per la sua diluizione con acqua	L'acido cloridrico al 33%, pur essendo corrosivo e volatile, è assai meno pericoloso del solforico concentrato
Ossidazioni	Non promuove la formazione di ruggine e, data anche la bassa volatilità, non è dannoso alle strutture in ferro	I cloruri sono temibili acceleranti di ossidazione e, data la volatilità dell'acido, possono causare forti ossidazioni a tutte le strutture in ferro presenti
Smaltimento dei bagni esausti	Per raffreddamento può essere precipitato il solfato ferroso e recuperato l'acido solforico	Per evaporazione della fase acquosa è possibile recuperare parte del cloridrico. La soluzione concentrata viene poi arrostita, con ricupero del rimanente acido cloridrico e trasformazione del cloruro ferrico in ossido facilmente riutilizzabile.
Costi	L'acido solforico è più economico	L'acido cloridrico è più costoso

3.3.1 IL DECAPAGGIO FOSFORICO

Il fosfodecapaggio viene in genere utilizzato per disossidare le superfici ferrose destinate a una successiva verniciatura e non come semplice decapaggio, per via del costo elevato e della tendenza che esso presenta alla formazione di fanghi e di incrostazioni.

L'acido fosforico tende infatti a lasciare sulla superficie del ferro uno strato molto sottile di fosfato ferroso che rappresenta una discreta protezione temporanea contro il *flash rusting* e costituisce una buona base per una verniciatura successiva: da questo punto di vista il processo si avvicina alla fosfatazione amorfa ai fosfati di ferro.

Questo processo è indicato quando si debbano verniciare manufatti parzialmente e/o debolmente ossidati, o con limitata presenza di ossidi termici e non si vogliono richiedere alla verniciatura prestazioni anticorrosive particolarmente elevate.

Per esigenze impiantistiche legate alla successiva verniciatura, spesso il fosfodecapaggio viene condotto a spruzzo e i manufatti, appesi a una catena, vengono irrorati con la soluzione fosforica decapante. Per semplificare e accorciare il trattamento è consuetudine additivare la soluzione con opportuni tensioattivi che consentano lo sgrassaggio contemporaneamente al decapaggio, analogamente a quanto avviene nel caso della fosfatazione a ferro. E' anche consuetudine aggiungere alla soluzione acceleranti e protettivi (Spesso si tratta di molibdati) per aumentare il peso di rivestimento e migliorare la protezione temporanea contro il flash rusting.

Questo processo può quindi ragionevolmente essere considerato come un compromesso tra la fosfatazione e un vero decapaggio. L'analogia è resa ancora più stretta dal fatto che l'acidità della soluzione, cioè la concentrazione di acido fosforico libero, viene mantenuta la più bassa possibile per facilitare la formazione del rivestimento.

Il problema principale che si presenta negli impianti a spruzzo di decapaggio fosforico è la precipitazione del fosfato ferrico, che rappresenta la specie chimica meno solubile nel sistema e la cui insolubilità aumenta all'aumentare della temperatura e al crescere del pH. Come succede anche negli impianti di fosfatazione cristallina, il fosfato ferrico precipita ove la temperatura è maggiore, vale a dire sugli scambiatori di calore, coprendoli ben presto di incrostazioni e diminuendone altrettanto rapidamente la funzionalità.

Per poter quindi funzionare nel tempo, un bagno fosfodecapante deve anche contenere additivi che minimizzino le incrostazioni o, quantomeno, che le rendano friabili e facilmente eliminabili con operazioni di manutenzione ragionevolmente semplici e veloci.

3.4 Decapaggio dell'acciaio inox



Immagine 6: Tubo di acciaio inox con evidenti segni di saldatura.

Nell'industria della produzione e trasformazione degli acciai inossidabili si fa largo uso di bagni di decapaggio/passivazione. Questi bagni consentono di rimuovere gli strati ossidati o decromizzati che si vengono a formare sulla superficie dell'acciaio inox a seguito, abbiamo detto, di trasformazioni a caldo dello stesso e congiuntamente di formare uno strato di ossido di cromo omogeneo e protettivo.

3.4.1 IL DECAPAGGIO CON ACIDO NITRICO/FLUORIDRICO

La pratica industriale prevede tradizionalmente l'utilizzo di miscele acquose di acido nitrico (HNO_3) e acido fluoridrico (HF). La scelta di questa miscela è dettata dalla necessità di disporre di un acido minerale forte in grado di attaccare il materiale, di un ossidante in grado di mantenere il potenziale della soluzione all'interno del range di passività dell'acciaio inox e di un complessante per il ferro disciolto. La miscela nitrico/fluoridrica risponde a questa esigenza, dal momento che l'acido nitrico è un acido minerale forte ed ossidante, mentre l'acido fluoridrico è un buon complessante per il ferro.

Gli acciai inossidabili vengono velocemente attaccati e corrosi dall'acido fluoridrico. Per contro, l'acido nitrico ha effetto passivante per via della presenza di cromo che si trasforma in ossido di cromo trivalente. Da questo punto di vista, l'acido nitrico si comporta da forte ossidante nei confronti del ferro, nel senso che lo solubilizza preferenzialmente portandolo a Fe^{3+} ed impedisce lo sviluppo di idrogeno, riducendosi in sua vece. Pertanto l'acido nitrico può essere visto come un regolatore di reazione, che favorisce l'asporto selettivo del ferro e consente l'ottenimento di superfici ricche in cromo uniformemente decapate ed esenti da difetti quali *pitting* (3) e zone corrose.

3) Con il termine *pitting* si indica la comparsa su una superficie di piccoli danneggiamenti superficiali, prescindendo dalle cause che li hanno prodotti. Le cause più frequenti sono dovute ad un attacco corrosivo localizzato.

Le condizioni operative usuali del decapaggio, nitrofluoridrico dipendono dal tipo di acciaio inossidabile da trattare e sono indicativamente riportate nella tabella 3.2.

In caso di società che producono prevalentemente materiali in acciaio austenitico e in misura modesta in acciaio ferritico e martensitico, per i secondi è possibile utilizzare i bagni di decapaggio utilizzati per i primi, previo alcuni accorgimenti. Nel caso in cui la produzione di ferritici e martensitici fosse invece preponderante o comunque significativa, suggeriamo invece di utilizzare delle soluzioni appositamente studiate, come evidenziato nei bollettini tecnici.

Tabella 3.2.

Materiale	Soluzione decapante	Condizioni operative
Acciai austenitici	Acido nitrico: 12-20% Acido fluoridrico 2-4%	< 50°C 2-20 min
Acciai martensitici e ferritici	Acido nitrico: 5-10% Acido fluoridrico 1-2% Gli acciai ferritici possono essere decapati anche per ripetute immersioni alternate in acido solforico (20%) e soda-permanganato (15% + 5%) a 80° C	Temperatura ambiente 2-10 min

Un problema che può presentare il decapaggio di acciai ferritici, soprattutto i tipi più ricchi di carbonio, è la formazione di una patina nera superficiale di difficile rimozione. Quando si forma, essa può essere rimossa per immersione in bagni di soda-permanganato a 80°C oppure, ove possibile, mediante un semplice ma energico risciacquo con getti d'acqua a forte pressione, oppure ancora con una soluzione "sbiancante" acida, contenente componenti ossidanti.

3.4.2 IL DECAPAGGIO CON FERRO TRIVALENTE

Con lo svilupparsi di una più puntuale attenzione a tutela dell'ambiente e dell'operatore, le normative relative alle emissioni in atmosfera e gli scarichi nelle acque sono diventate sempre più restrittive. Questo inasprimento dei limiti imposti ha reso sempre più difficoltoso l'utilizzo delle miscele nitrico-fluoridriche, richiedendo l'impiego di tecnologie atte a contenere le emissioni di ossidi di azoto in atmosfera e di nitrati/nitriti nelle acque (provenienti dai bagni esausti, dalle acque di risciacquo e dalle torri di abbattimento).

Il costo sempre maggiore del decapaggio e la difficoltà di rispondere ai requisiti richiesti dalle più severe normative vigenti ha promosso negli ultimi anni lo sviluppo di miscele di decapaggio alternative ed esenti da acido nitrico.

Queste nuove miscele hanno già avuto un buono sviluppo ed allo stato attuale il 20% circa dell'acciaio inox prodotto in Europa viene decapato senza l'impiego di acido nitrico. La massima parte di queste nuove miscele decapanti si basa sulla sostituzione dell'acido nitrico col il ferro trivalente.

La miscela di decapaggio a base di acido fluoridrico e ferro trivalente spesso utilizza congiuntamente degli acidi minerali forti, principalmente l'acido solforico, che consentono di disporre di una concentrazione di H^+ più elevata, di aumentare il potenziale redox della soluzione e di aumentare la solubilità del ferro, riducendo il pericolo di cristallizzazioni e/o formazioni di fanghi.

Il ferro trivalente esplica la sua azione decapante solubilizzando il ferro metallico e portandolo a ferro bivalente.

Nella reazione il ferro trivalente viene a ridursi anch'esso a bivalente secondo lo schema:



Sono noti diversi modi di riossidazione del ferro bivalente a trivalente per la rigenerazione del potere ossidante della soluzione.

Il metodo che ha trovato maggiore sviluppo è quello che prevede l'utilizzo di acqua ossigenata stabilizzata. Su impianti di decapaggio importanti, dove il costo relativo al consumo del perossido è significativo, sono stati sviluppati dei processi catalitici che consentono di riossidare il ferro bivalente usando il più economico ossigeno.

Per semplificare l'analisi, si ricorda che gli acciai inossidabili sono principalmente composti da una lega di ferro, cromo e nichel (acciai austenitici) o da una lega di soli ferro e cromo (ferritici e martensitici). Questi devono essere decapati principalmente quando subiscono un riscaldamento, solitamente dovuto a saldatura, che provoca la formazione di uno strato di ossido.

Analizzando la composizione della lega a partire dalla superficie del manufatto, si troverà uno strato di ossido ricco di cromo, uno strato sottostante di acciaio povero di cromo (strato decromizzato) e per finire l'acciaio con la sua composizione massiva.

La differenza nei contenuti di cromo ha origine dalla migrazione di questo verso lo strato di ossido durante il periodo in cui il materiale si trova ad alta temperatura.

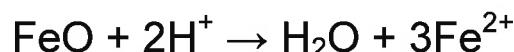
Una buona soluzione di decapaggio deve quindi:

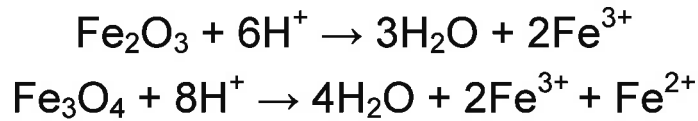
1. rimuovere l'ossido;
2. solubilizzare lo strato decromizzato;
3. passivare la superficie non appena raggiunto lo strato massivo.

La rimozione dell'ossido avviene, quale che sia la miscela decapante, per parziale dissoluzione e per parziale distacco (ossidi di cromo).

Considerando, per semplificare, le reazioni principali collegate al solo ferro avremo:

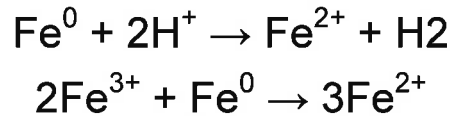
1) Dissoluzione degli ossidi di ferro:





Lo ione H^+ riportato nelle reazioni può provenire dall'acido solforico o dall'acido fluoridrico.

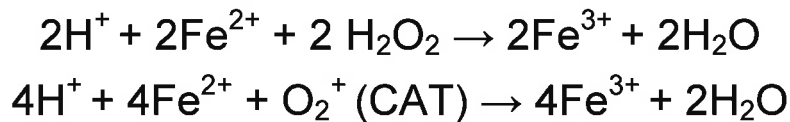
2) Dissoluzione dello strato decromizzato:



Per assicurare il continuo svolgimento del decapaggio occorre pertanto ripristinare gli ioni H^+ e gli ioni Fe^{3+} consumati.

Per quanto riguarda gli ioni H^+ , si procede pertanto con l'aggiunta di acidi freschi, mentre per quanto riguarda gli ioni Fe^{3+} , questi vengono riformati riossidando gli ioni Fe^{2+} generati.

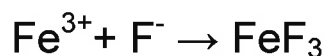
Come anticipato, l'ossidazione viene generalmente ottenuta utilizzando ossigeno o acqua ossigenata, secondo le reazioni:



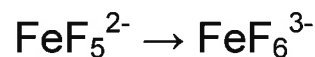
Come conseguenza, oltre al consumo di ossidante, si ottiene l'aumento di ioni ferrici in soluzione e naturalmente di ioni nichel e cromo.

L'aumento di metalli in soluzione è proporzionale alla composizione della lega per quanto riguarda ferro e nichel, ed è molto più basso (intorno al 30% della lega) per quanto riguarda il cromo, in quanto gli ossidi complessi di cromo risultano inattaccabili dalle soluzioni decapanti.

Lo ione di ferro trivalente a sua volta viene complessato dagli ioni fluoruro, a formare complessi fluoferrici, consumando così acido fluoridrico:



fino a:



Il tutto regolato dalle rispettive costanti di dissociazione.

Nonostante i bagni di decapaggio che utilizzano acidi solforico e fluoridrico e ferro trivalente presentino una certa costanza di prestazioni in un ampio range di concentrazione di metalli, per valori estremi (ferro trivalente inferiore ai 25 g/l o superiore a 80 g/l) si ha un marcato decadimento della velocità decapante.

Per avere un bagno sempre attivo occorre:

- Scaricare parte del bagno una volta superata la concentrazione di metalli considerata critica per il tipo di lavorazione;
- Scaricare in continuo un flusso di soluzione in modo da mantenere la concentrazione di metalli costantemente al valore ottimale.

In entrambi i casi, tuttavia, si genera un refluo che deve essere depurato per rispettare i vincoli allo scarico.

La fase di depurazione dei reflui viene generalmente compiuta con calce, che trasforma i metalli in idrossidi, gli anioni in sali di calcio e neutralizza l'acidità libera.

Alternativamente, si possono utilizzare unità di rigenerazione, alcune già consolidate nel trattamento di soluzioni tradizionali nitrofluoridriche, come ad esempio ritardo acido (7) e dialisi a diffusione (8), altre sviluppate ad hoc per trattare le nuove soluzioni, come ad esempio la decationizzazione.

7) La velocità di passaggio dei sali all'interno di particolari resine cromatografiche è maggiore rispetto alla velocità degli acidi liberi. Controllando i tempi di eluizione è pertanto possibile fermare gli acidi liberi all'interno della resina per poi recuperarli con un flusso di acqua di portata pari al flusso dei sali scaricati.

8) La soluzione nitrica esausta viene alimentata al modulo di dialisi; in questo modo si sfrutta la naturale diffusione di uno ione (NO_3^- ed F^-) da una zona ad alta concentrazione ad una zona a più bassa concentrazione attraverso una membrana semipermeabile.

La membrana anionica permette il passaggio degli anioni (NO_3^- ed F^-) e di cationi molto piccoli, come appunto lo ione idrogeno. Nell'opposta direzione, sull'altro lato della membrana, viene alimentata invece acqua demineralizzata, cosicché attraverso la migrazione dello ione nitrato si produrrà una soluzione acida pulita, mentre dall'altro lato della membrana rimarranno i sali con parte dell'acidità originale.

3.4.3 SOLUZIONI TRADIZIONALI VERSUS SOLUZIONI NITRIC FREE

a) Capacità decapante:

Le caratteristiche principali che contraddistinguono le due tipologie di soluzioni sono le seguenti:

- La soluzione nitrofluoridrica cala di efficienza con l'aumento dei metalli in soluzione e pertanto occorre continuamente variare i tempi di permanenza. La soluzione nitric free (NF) mantiene costanti i tempi di permanenza al variare del contenuto di metalli, consentendo una più semplice gestione del processo.
- La soluzione NF, a parità di temperatura, ha una capacità decapante pari a una soluzione nitrofluoridrica contenente circa 20 g/l di ferro.

b) Durata del bagno:

la durata del bagno NF è pari a circa 8 volte la durata di un bagno nitrofluoridrico, in quanto il bagno NF:

- non attacca il metallo base
- si esaurisce del tutto a una concentrazione di ferro pari a circa 90 g/l anziché ai 40 g/l delle soluzioni nitrofluoridriche

c) Pericolosità:

La soluzione nitrofluoridrica opera con acido nitrico, che può originare il cancro e che genera ossidi di azoto anch'essi dannosi per la salute. I prodotti NF non contengono per definizione acido nitrico. L'acido nitrico è infatti sostituito dal meno dannoso acido solforico.

La soluzione nitrofluoridrica opera a una concentrazione di acido fluoridrico superiore ai 10 g/l e pertanto il contenuto delle vasche attuali deve essere classificato ed etichettato, secondo la normativa europea vigente, come tossico. La soluzione di NF opera con concentrazione di acido fluoridrico inferiore ai 10 g/l e per tanto deve essere etichettata solo come nocivo.

d) fanghi di decapaggio:

La soluzione nitrofluoridrica tende a formare cristalli insolubili (fluoruri di ferro), che devono essere estratti manualmente dalle vasche. La soluzione NF non provoca formazione di cristalli e l'unica tipologia di fango che si trova in vasca è la frazione di ossido di ricottura, che è insolubile nel bagno. Questa è decisamente modesta e può essere allontanata con l'acido stesso in fase di "smezzamento" della vasca.

3.4.5 DECAPAGGIO ELETTROLITICO

Una recente innovazione è la realizzazione di un impianto per il decapaggio dei prodotti lunghi quali tubi (direttamente sulla linea di profilo prima della fase di marcatura e taglio), vergelle e barre.

Il decapaggio è eseguito in fase elettrolitica, utilizzando correnti indotte, con prodotti a base di acido solforico ed esente dagli acidi nitrico e fluoridrico. Lo stesso prodotto può essere utilizzato nei decapaggi elettrolitici tradizionali a correnti dirette.

3.5 Decapaggio del titanio e leghe



Immagine 7: particolare minuto in titanio prima e dopo il decapaggio

Il titanio reagisce con l'ossigeno, l'azoto, l'acqua, il monossido e il biossido di carbonio normalmente presenti nelle atmosfere ossidanti in cui i trattamenti termici vengono condotti. Questo tipo di atmosfera viene mantenuta per limitare l'assorbimento di idrogeno: la pressione parziale dell'idrogeno nell'ambiente circostante è infatti ridotta e la formazione di uno strato di ossido superficiale ritarda l'assorbimento di idrogeno.

Tale strato però può renderlo inadatto alle applicazioni per cui è stato prodotto. L'esigenza di eliminare lo strato ossidato implica l'esecuzione del decapaggio chimico.

Solitamente le soluzioni usate per decapare il titanio sono a base di acidi nitrico e fluoridrico.

3.5.1 POSSIBILI PROBLEMI

I difetti ed i problemi principali che derivano dall'impiego di soluzioni a base di acidi nitrico e fluoridrico sono essenzialmente di ordine ambientale-sicurezza...

- l'attacco ossidante sul metallo provoca la formazione di ossidi di azoto che si liberano nell'atmosfera. Questi gas sono fortemente inquinanti ed aggressivi verso le strutture metalliche, sono estremamente dannosi per la salute e contribuiscono al fenomeno delle piogge acide;
- i processi di depurazione tradizionali delle acque di lavaggio e dei bagni esausti non consentono l'eliminazione dei nitrati dalla soluzione;
- la presenza di acido fluoridrico aggrava la pericolosità della soluzione nei confronti dell'operatore.

...e di natura metallurgica. Ciò perché l'elevata resistenza degli ossidi di titanio ha promosso l'impiego di soluzioni di decapaggio molto aggressive. Queste agiscono in modo deciso anche sul metallo base e sono pertanto causa dell'insorgenza dei seguenti problemi:

- corrosione generalizzata della superficie;
- corrosione localizzata del cordone di saldatura;
- consumo di metallo.

L'attacco del metallo base comporta inoltre la produzione di idrogeno nascente che, data la sua affinità con il titanio, viene assorbito nella matrice del metallo causandone l'infragilimento.

Alla luce di quanto sopra descritto, sono stati sviluppati una serie di prodotti di decapaggio specifici per il titanio e le sue leghe che consentono di risolvere i problemi descritti.

Le caratteristiche che accomunano i nuovi prodotti sviluppati sono l'assenza di acidi nitrico e cloridrico e la presenza di acqua ossigenata opportunamente stabilizzata. La formazione del complesso titanile rende favorita la dissoluzione degli ossidi superficiali rispetto alla dissoluzione del metallo base e questo rende possibile decapare il metallo con soluzioni blande che non provocano corrosione superficiale, preservano il cordone di saldatura ed evitano di aggredire, e quindi consumare, il metallo. Inoltre, la scarsa reattività della soluzione nei confronti del metallo evita il suo attacco acido e quindi l'evoluzione dell'idrogeno.

3.6 Decapaggio del rame e leghe

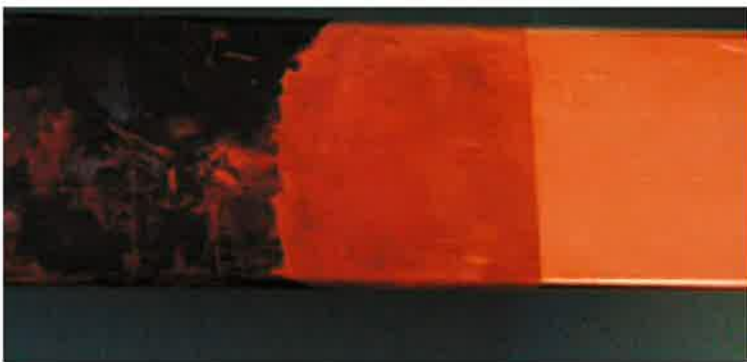


Immagine 8: effetto del decapaggio su una barra di rame

Nel caso del rame il decapaggio si rende necessario al fine di rimuovere efficacemente gli strati di ossidi che si formano sulla superficie, o a seguito di trattamenti termici o a causa della corrosione. Oltre a riportare il metallo al colore originale il decapaggio è indispensabile qualora si debba procedere a trattamenti successivi (processi galvanici, verniciatura ecc.)

Il processo di decapaggio può essere eseguito o per immersione in apposito liquido decapante o mediante l'applicazione di un gel direttamente sulla superficie da trattare. In entrambi i casi si rende necessario un accurato lavaggio con acqua.

Dopo il trattamento di decapaggio la superficie è molto reattiva e quindi necessario proteggere la superficie con idonea passivazione.

Per decapare e brillantare superfici di rame e sue leghe sono tradizionalmente utilizzate soluzioni contenenti acido nitrico. Con lo svilupparsi di una più puntuale attenzione a tutela dell'ambiente e dell'operatore, le normative relative alle emissioni in atmosfera e gli scarichi nelle acque sono diventate sempre più restrittive.

Questo inasprimento dei limiti imposti ha reso sempre più difficoltoso l'utilizzo delle miscele nitriche, richiedendo l'impiego di tecnologie atte a contenere le emissioni di ossido di azoto in atmosfera e di nitrati/ nitriti nelle acque (provenienti dai bagni esausti, dalle acque di risciacquo e dalle torri di abbattimento fumi).

Il costo sempre maggiore del decapaggio e la difficoltà di rispondere ai requisiti richiesti dalle normative più severe ha promosso negli ultimi anni lo sviluppo di miscele di decapaggio alternative ed esenti da acido nitrico. Alcune di tali miscele operano solo sull'ossido, ripulendo la superficie del metallo. Altre miscele, principalmente a base di acqua ossigenata stabilizzata, agiscono anche sul metallo base, livellando le asperità e creando così una superficie levigata e brillante.



Immagine 9: particolare in lega di rame prima e dopo il decapaggio

3.7 Decapaggio dell'alluminio e leghe leggere; la mordenzatura

Dato che le leghe leggere sono costituite da materiali anfoteri, le loro superfici possono essere decapate sia con soluzioni fortemente alcaline sia con soluzioni di natura acida.

Per quanto riguarda i prodotti alcalini, oltre alla gamma standard tradizionale, trovano oggi impiego dei nuovi formulati che riducono le emissioni di idrogeno grazie alla presenza di agenti ossidanti. Tali agenti ossidanti vengono poi ripristinati con l'aggiunta di acqua ossigenata stabilizzata.

Per quanto riguarda invece i prodotti acidi, sono tuttora innovativi i prodotti esenti da acido nitrico, che consentono di eliminare a monte i problemi generati dalle emissioni di NO_x nell'atmosfera e dalla presenza di nitrati/nitriti nelle acque reflue.

Tali formulati esenti da acido nitrico vengono utilizzati sia per svolgere normali azioni di decapaggio sia per rimuovere le patine nere che si creano durante le fasi di decapaggio alcalino su alluminio legato.

3.7.1 LA MORDENZATURA DELL'ALLUMINIO

Rendendo più incisivo il decapaggio, l'agente chimico oltre agli ossidi aggredisce anche il metallo, solubilizzandone uno strato superficiale. Tale fenomeno si chiama mordenzatura.

L'alluminio viene in genere mordenzato allo scopo di impartire alla sua superficie un aspetto opaco e satinato, in alternativa alla spazzolatura o ad altro trattamento meccanico. Tale processo è spesso condotto prima di un'ossidazione anodica.

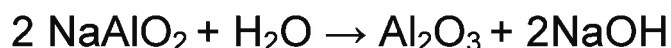


Immagine 10: particolare in alluminio prima e dopo il decapaggio/mordenzatura

Come dicevamo, la mordenzatura prevede la solubilizzazione di uno ben determinato spessore minimo di metallo, nell'ordine di alcuni g/m². Il metodo più utilizzato è l'attacco mediante soluzione di NaOH, che porta in soluzione l'alluminio velocemente e uniformemente con formazione di sodio alluminato a spese dell'idrogeno che si ossida e si allontana sotto forma di gas:



Inoltre l'alluminato, in condizioni di bassa alcalinità o di elevata concentrazione, può decomporsi in allumina insolubile e soda caustica:



Questa reazione è in realtà reversibile e l'equilibrio di precipitazione è spostato verso destra tanto più elevata è la concentrazione di alluminato e tanto più è bassa quella di soda caustica.

La precipitazione di allumina in una vasca di mordenzatura dell'alluminio in condizioni usuali viene giustamente considerata come una evenienza molto dannosa e da evitare assolutamente: l'allumina infatti tende a formare incrostazioni molto dure e molto difficili da rimuovere. Inoltre la sua presenza in soluzione ha un effetto benefico in quanto tende a migliorare l'aspetto estetico della superficie metallica mordenzata. Per poter tenere quindi in soluzione tanto più alluminato possibile, è necessario ricorrere all'aggiunta in soluzione di particolari complessanti, che ne impediscano la precipitazione; in genere gluconati (ma anche molecole affini, per esempio alcuni zuccheri).

Durante il processo, si sviluppa idrogeno piuttosto tumultuosamente e non è raro che lo sviluppo gassoso, cioè le bollicine di idrogeno che esplodono alla superficie della vasca, possa favorire la formazione di un aerosol contenente alluminato e soda caustica, fortemente irritante per le prime vie respiratorie. Allo scopo di evitarlo, è consuetudine anche aggiungere al bagno un piccolo quantitativo di sostanza schiumogena che, grazie alla formazione di un sottile "cuscino" di schiuma in superficie, inibisce efficacemente tale effetto.

Le diverse leghe di alluminio presenti sul mercato reagiscono con la soda caustica in modo fra loro differente. L'alluminio in lastre, molto puro, dopo mordenzatura tende ad avere un aspetto liscio e brillante. Tuttavia, la maggior parte dei processi di mordenzatura riguarda gli estrusi per edilizia, che sono a base di leghe contenenti magnesio e silicio: queste con la mordenzatura ad alto tenore di alluminato tendono a sviluppare un aspetto satinato e opaco, finemente granuloso, che è considerato esteticamente desiderabile.

La velocità di attacco del metallo dipende, talvolta fortemente, da svariati fattori. Concentrazione di soda caustica e temperatura sono molto importanti: l'asporto può triplicare passando da 20 a 100 g/l di soda caustica libera e può quadruplicare passando da 50 a 70° C.

L'andamento della reazione di attacco è anche influenzata dai metalli componenti la lega, o presenti come impurezze. Il rame è l'accelerante di attacco con il maggior effetto, ma anche ferro (spesso presente come impurezza) e alcuni altri hanno azione analoga. Altri componenti della lega sono privi di effetto accelerante, tuttavia la loro presenza è negativa, in quanto disturba l'ottenimento del risultato estetico desiderato: lo zinco è considerato particolarmente dannoso da questo punto di vista.

Alcuni di questi effetti sono esemplificati nella tabella 3.3, che confronta alcune leghe di alluminio riguardo il loro comportamento alla mordenzatura con NaOH (5%, 60°C).

Lega	Asporto in g/m ²	Aspetto della superficie	Formazione di fango superficiale
Alluminio 99.8	ca 7	Satinata, uniforme, brillante	ca 1 g/m ² , giallo pallido
Lega AlMg ₂	ca 12	Satinata, uniforme, opaca	ca 1 g/m ² , quasi incolore
AlMgO ₅ SiO ₇ CuO ₂	ca 6	Satinata, uniforme, brillante	ca 2 g/m ² , giallo pallido (ca 6% Cu)
Lega AlCu ₆	ca 17	Grigia, ruvida	ca 15 g/m ² , nero (ca 25% Cu)

Un aspetto molto importante del processo è costituito dalla presenza, sulla superficie del metallo, di un particolare fango di decapaggio, detto con termine anglosassone *smut*. Esso si ritrova come deposito superficiale alla fine della mordenzatura, è difficilmente eliminabile mediante risciacquo e può essere molto dannoso ai fini dei trattamenti che seguono e in particolare all'anodizzazione.

Quando la formazione della patina superficiale costituisce un problema, questa può essere rimossa attraverso l'immersione successiva dei pezzi in una soluzione cosiddetta deposi-
tante. Tradizionalmente come depositante si usava acido nitrico. Oggi per i problemi ambientali e di tossicità correlati al suo utilizzo, si tende ad utilizzare altre tipologie di soluzioni acide ed ossidanti.

Anche la presenza di anioni in soluzione può avere effetti importanti sull'andamento del processo. Talvolta vengono utilizzati acceleranti di mordenzatura, quali nitrati, nitriti o clorati. Come logico, tutti gli ossidanti mostrano effetto accelerante e ossidano l'alluminio sostituendosi all'idrogeno dell'acqua. Nel caso di nitriti e nitrati la reazione di riduzione procede fino all'ammoniaca e nel caso dei clorati si formano cloruri. Anche i fluoruri hanno un effetto accelerante che, sebbene inferiore a quello degli ossidanti, influisce positivamente sull'aspetto estetico dei risultati e per questa ragione essi sono stati ampiamente utilizzati in passato. Altri anioni hanno effetto inibitore: fra questi vi sono tartrati, citrati, cromati e fluosilicati.

La presenza di solfuri talvolta è considerata importante perché è in grado, nelle condizioni operative della mordenzatura, di precipitare e quindi sottrarre alla soluzione metalli quali lo zinco e il ferro che hanno un'influenza dannosa sull'ottenimento di superfici esteticamente accettabili (si ricorda a questo proposito che entrambi questi metalli sono solubili nella soluzione mordenzante in assenza di solfuri: lo zinco perché anfotero e il ferro perché complessato dal gluconato).

* * *

CAPITOLO QUARTO

La Passivazione

4.1 La corrosione; 4.2 Definizione di passivazione; 4.3 La passivazione spontanea; 4.4 La passivazione indotta; 4.5 I film protettivi.

4.1 La corrosione

La corrosione è un consumo lento e continuo di un materiale (generalmente metallico) dovuto a fenomeni chimici, elettrochimici o di altra natura. E' dovuta al fatto che tutti i metalli, con l'unica eccezione dell'oro, tendono a reagire con l'ossigeno dell'atmosfera ed a formare ossidi. La capacità di un metallo di non corrodersi se esposto ad agenti ossidanti dipende principalmente da due fattori:

- densità dell'ossido: più precisamente il rapporto tra la densità del metallo e quella dell'ossido. Tanto più grande è questo rapporto, tanto più protetto dalla corrosione sarà il metallo sottostante;
- passo reticolare (distanza tra gli atomi che formano il reticolo cristallino del metallo) e dell'ossido che si forma: per proteggere il metallo, deve essere simile o proporzionale. Nel caso del ferro, ad esempio, ciò non avviene e l'ossido che si forma (la ruggine) non risulta coerente con il metallo sottostante, tendendo a staccarsi.



Immagine 1: diversi tipi di corrosione

4.1.1 LA CORROSIONE CHIMICA



Immagine 2: effetti della corrosione chimica su un vecchio vagone ferroviario

Si verifica ogni volta che un manufatto metallico si trova in un ambiente aggressivo per la presenza di sostanze che possono reagire chimicamente con esso. La presenza di ossigeno, cloro o altri gas o soluzioni di acidi o basi forti può comportare la distruzione totale del manufatto anche nel giro di pochissimo tempo.

I metalli "nobili" presentano una maggiore resistenza alla corrosione da acidi in quanto, cedendo gli elettroni meno facilmente rispetto ai meno nobili, resistono meglio alla ossidazione.

Riguardo in particolare alle leghe ferrose, la condizione indispensabile affinché si manifesti la corrosione su di un manufatto è la presenza di umidità.

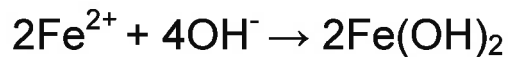
L'acqua, se pur poco, si dissocia:



Il metallo invece tende a ossidarsi:

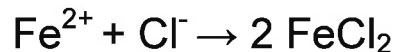


Ne consegue che può avvenire la seguente reazione:

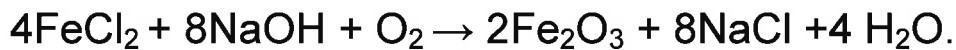


A sua volta il $\text{Fe}(\text{OH})_2$, cioè l'idrossido ferroso, può ulteriormente reagire con l'ossigeno per formare la ruggine: principalmente ossido ferrico (Fe_3O_4), ma anche altre specie chimiche.

Caso particolare di corrosione chimica è la cosiddetta corrosione da nebbia salina. In un ambiente salmastro (che si può riscontrare anche a diversi chilometri dalla costa, a causa dei venti), il fenomeno di corrosione è aggravato dalla presenza di cloruro di sodio e di altri sali. Il ferro (o anche il rame, in questo caso) è aggredito sia dallo ione cloro:



...che dall'azione congiunta dell'ossigeno molecolare e della soda caustica che il sodio produce reagendo con gli ioni ossidrilici, a sua volta prodotti dalla dissociazione dell'acqua.



4.1.2 LA CORROSIONE GALVANICA

Avviene ogni volta che due metalli sono posti in contatto in presenza di un elettrolita: si forma una cella galvanica ed il materiale meno nobile si corrode. Per ovviare a questo fenomeno, si raccomandano alcuni criteri:

- evitare accoppiamenti di metalli con potenziali di riduzione particolarmente diversi;
- evitare che il rapporto tra la superficie totale e la superficie del metallo che funge da anodo sia elevato;
- evitare la presenza di acqua.

Per quanto riguarda il punto 1 è ovvio che se si va a costruire un manufatto con due metalli con potenziali di riduzione molto diversi, quello con il potenziale minore è destinato a corrodersi.

Per il punto 2, se la superficie anodica è piccola si ha una localizzazione concentrata in quel punto della corrosione (per esempio rivetti di alluminio su lastre di rame).

Per il punto 3, è importante progettare il manufatto cercando di evitare che si formino zone con ristagno di acqua in quanto ciò comporta una aerazione differenziata e, di conseguenza, la formazione di una cella galvanica.

4.1.3 CORROSIONE INTERCRISTALLINA

Si verifica in acciai inossidabili che siano stati riscaldati ad una temperatura superiore a 500°C : a queste temperature il cromo legato forma con il carbonio, anch'esso nella lega, il carburo di cromo. Questo sale tende a raccogliersi ai bordi dei grani che formano la microstruttura (austenitica o ferritica), depauperando di cromo la zona centrale degli stessi. In questo modo si hanno due fenomeni:

- la zona centrale del grano non è più protetta dal cromo legato;
- si viene a creare una pila a concentrazione tra il bordo ed il centro dei diversi grani: il bordo funge da catodo, mentre il centro da

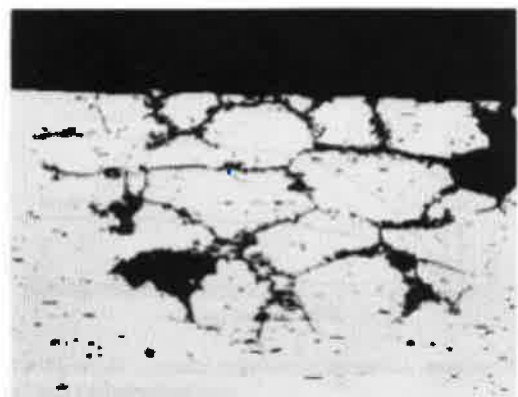


Immagine 3: effetti della corrosione intercristallina.

anodo. Si generano quindi milioni di micropile, che corrodono progressivamente e profondamente il manufatto. Per evitare ciò, si aggiungono alla lega piccole quantità di titanio.

4.1.4 PREVENZIONE DELLA CORROSIONE

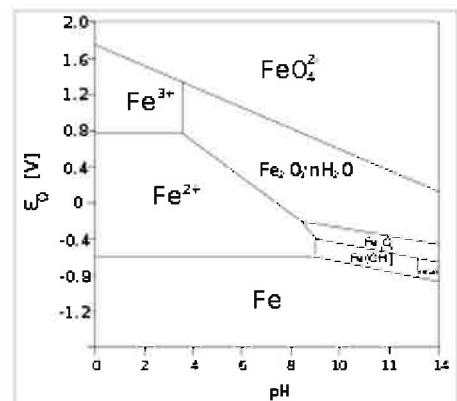
Per prevenire la corrosione è indispensabile isolare il manufatto dall'ambiente circostante, rimuovere meccanicamente le tracce di ossido già formate e poi procedere con il trattamento desiderato. Per ottenere ciò si possono utilizzare:

- rivestimenti metallici tramite deposizioni chimiche, galvaniche o a caldo;
- vernici (una volta si usava il minio, cioè ossido di piombo rosso mescolato con olio di lino cotto);
- rivestimenti con fogli protettivi di materiale plastico o con bitume (ad esempio per le condotte di acqua);
- anodi sacrificali di zinco o di magnesio, che si corrodono al posto del manufatto in ferro, in quanto meno nobili;
- passivanti per superfici. La passivazione, oggetto di questo capitolo, sarà trattata nei paragrafi successivi.

4.2 Definizione di passivazione

Per passivazione si intende quel fenomeno di natura chimica capace di rendere le superfici metalliche meno suscettibili (appunto, passive) ai fattori ambientali quali aria o acqua ed in particolare al loro effetto corrosivo. Consiste nella formazione di un sottilissimo strato esterno (dell'ordine anche di qualche nanometro) protettivo alla corrosione, che può essere ottenuto applicando un micro rivestimento oppure spontaneamente. In questo modo, le superfici metalliche evitano i danni strutturali dovuti all'ossidazione profonda e preservano l'aspetto esterno.

Le condizioni necessarie a che la passivazione si verifichi sono indicate nel cosiddetto *diagramma di Pourbaix (1)*:



(1) In elettrochimica, il diagramma di Pourbaix (o diagramma potenziale/pH) è una rappresentazione delle possibili condizioni stabili (all'equilibrio) di un sistema elettrochimico in soluzione acquosa, a temperatura e pressione costante (in genere a $T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$). Viene utilizzato per predire il comportamento corrosionistico di un materiale metallico.



Immagine 4: La statua della libertà e lo strato da autopassivazione del rame che la riveste

4.3 La passivazione spontanea

All'aria, quasi tutti i metalli formano naturalmente una superficie di ossido dura e inerte. La riduzione del tasso di corrosione (leggi: l'efficacia dello strato passivato) varia da

metallo a metallo, ed è particolarmente elevata nell'alluminio, nello zinco e nel titanio, come anche nella silice (sebbene si tratti di un metalloide). Contrariamente a quel che si potrebbe pensare, non è l'ossidazione fine a sé stessa che genera la corrosione: anzi, quando lo strato prodotto a seguito del contatto con l'aria (oppure con un agente ossidante) è sufficientemente compatto da isolare il metallo sottostante, l'ossidazione diviene nemica della corrosione. Questo però non si verifica in tutti i metalli. Nel ferro, ad esempio, lo strato di ossido è poroso e tende a disgregarsi sotto forma di polvere o scaglie; questo di fatto non impedisce la propagazione dell'ossidazione agli strati di metallo sottostante, generando la ruggine. Ecco perché, nel caso si desideri ottenere particolari in acciaio resistenti alla corrosione, si può legare il ferro con altri metalli, quali cromo e nichel, capaci di autopassivarsi.

Non necessariamente lo strato protettivo prodotto (oppure autoprodotta) è un ossido: in alcuni casi si tratta infatti di nitruri, come nel caso del silicio.

4.4 La passivazione indotta

Oltre che un fenomeno spontaneo, la passivazione è anche una tecnica industriale: tale tecnica può consistere nell'esporre le superfici metalliche a particolari agenti chimico/fisici per indurre (o accelerare) la produzione di un sottilissimo guscio di ossido protettivo dalla corrosione (passivazione propriamente detta). In altri casi, consiste nel deporre sulla superficie metallica un componente che inibisca l'azione dell'ossigeno dell'aria. Tale strato protettivo può essere persistente (coating) oppure temporaneo e dilavabile. In quest'ultimo caso, però, è più opportuno parlare di protezione delle superfici, piuttosto che di passivazione. L'applicazione di rivestimenti superficiali assai spesso non persegue solo finalità protettive nei riguardi della corrosione ma vuole raggiungere finalità diverse quali ad esempio l'effetto estetico, l'aumento della durezza, l'effetto riflettente di luce e calore, l'effetto biocida, la variazione delle proprietà elettriche, ecc.

Abbiamo visto che "passivare" una superficie metallica molto spesso significa ricoprirla con uno strato diverso rispetto l'ossido del metallo di cui è costituita. Difatti, nella maggior parte dei casi la passivazione indotta non ricalca quella spontanea. Esistono comunque numerose eccezioni, come ad esempio l'anodizzazione dell'alluminio, oppure la passivazione del ferro in ambiente basico (pH 12).

Vediamo adesso per ogni metallo le tipologie di passivazione industriale più diffuse:

4.4.1 ALLUMINIO

Al contatto con ossigeno atmosferico, forma spontaneamente uno spesso strato superficiale di ossido di alluminio. Tale strato è una valida barriera fisica alla corrosione od a successive ossidazioni nella maggior parte degli ambienti. Lo stesso non vale per le leghe di alluminio, le quali non offrono che una piccola protezione contro la corrosione e che quindi richiedono un trattamento di passivazione. Ci sono 3 differenti modi per passivare queste leghe:



Immagine 5: particolari (contenitori per elettronica) in alluminio passivato

- il metodo Alclad: è un marchio di fabbrica usato come termine generico per descrivere una lastra metallica leggera e resistente alla corrosione, formata a partire da una sottile superficie di alluminio puro applicata su una lastra in lega di alluminio. Questi fogli sono comunemente usati nell'industria aeronautica. Le caratteristiche meccaniche del prodotto, tra cui la leggerezza, è data dalla lega (formata da alluminio, rame, manganese e magnesio), mentre la resistenza alla corrosione è data dallo strato di alluminio che "impacchetta" la lega, di per sé incapace di autopassivarsi efficacemente. In senso allargato, per "alclading" si intende la protezione di qualsiasi lega di alluminio mediante l'applicazione di un sottile film di alluminio puro;
- la cromatazione e possibili alternative: si tratta banalmente di applicare sulle superfici incapaci di efficace passivazione un rivestimento di sali di cromo, ottenuto attraverso un processo chimico oppure elettrochimico (per approfondimenti, leggesi il capitolo primo). Tale modalità è utilizzata per passivare non soltanto leghe di alluminio, ma anche di zinco, cadmio, rame, argento, magnesio e stagno. La cromatura è usata primariamente come inibitore di corrosione, sebbene trovi applicazione anche come rifinitura decorativa, come primer di verniciatura o per mantenere la conducibilità elettrica.

Il tipo di bagno maggiormente utilizzato ancor oggi è a base di acido cromico, sebbene esso contenga cromo esavalente, riconosciuto come pericoloso per la salute. L'alluminio viene attaccato da questi bagni con formazione di idrogeno nascente, che riduce parzialmente il cromo VI a cromo III. La reazione di evoluzione dell'idrogeno abbassa inoltre il pH in prossimità del metallo, provocando la precipitazione contemporanea di idrato cromico, idrato di alluminio e cromati basici di cromo. In 3/5 minuti di trattamento il peso del deposito ottenuto si aggira attorno ai 0.4/0.8 g/m².

Sforzi si stanno facendo per mettere a punto bagni che non prevedano cromo esavalente. Bagni acidi di fluotitanazione e fluorzirconatura, (pH di lavoro 1.5/2.8) a base rispettivamente di fluoro e titanio e fluoro e zirconio, ovviano al problema, come anche la cosiddetta passivazione trivalente, che utilizza sempre il cromo, ma con una valenza diversa. Nel caso dei bagni acidi a base di fluoro, le formulazioni più complete contengono anche delle resine organiche che si legano con ponti ossigeno agli ossidi di alluminio e titanio; poi polimerizzano in fase di asciugatura del pezzo. L'utilizzo di formulazioni contenenti resine hanno il doppio vantaggio di eliminare la necessità di risciacqui finali. Infatti la resina, polimerizzando, va ad inglobare i sali eventualmente presenti sulla superficie. Bagni di questo tipo sono utilizzati in USA già da molti anni e stanno prendendo piede anche in Europa ed in Italia, sebbene lentamente. Rispetto ai bagni contenenti cromo, oltre alla non pericolosità, possono vantare anche una notevole semplicità di trattamento e smaltimento delle soluzioni esauste, nonché ovviamente risultati qualitativi confrontabili a quelli della cromatazione. L'unico svantaggio presentato dall'utilizzo di questi bagni era che lo strato di conversione è incolore. Più che uno svantaggio reale, questa caratteristica costituiva un fastidio per gli operatori del settore, abituati a riconoscere un trattamento ben riuscito dalla buona colorazione gialla o verde assunta dai particolari trattati. Attualmente tale impedimento è stato superato grazie all'aggiunta nelle formulazioni di particolari pigmenti, appositamente studiati per legarsi alla resina in modo da evidenziare cromaticamente l'avvenuta conversione.

Anche questi prodotti, come quelli di cromatazione, richiedono vasche ed attrezzature in acciaio resistente agli acidi o rivestite e lavorano a temperatura ambiente.

Un'ulteriore alternativa al cromo, come nel caso dei materiali ferrosi, consiste nell'utilizzo dei sigillanti silanici.

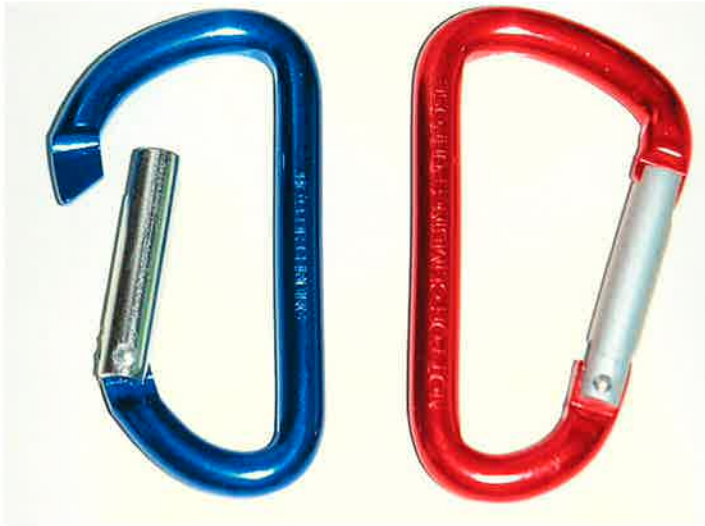


Immagine 32: moschettoni in alluminio anodizzato

Senza nulla togliere ai processi sin qui elencati, sicuramente il metodo più efficace per convertire le superfici di alluminio è l'ossidazione anodica.

Questo processo, che si chiama anche anodizzazione, consiste sostanzialmente in una trasformazione di natura elettrochimica della superficie di un oggetto costituito da alluminio o sue leghe. Con tale operazione, che si svolge in un bagno di elettrolisi ponendo all'anodo l'oggetto, l'alluminio viene a ricoprirsi di uno strato di ossido a spese della stessa superficie sottoposta al trattamento.

Mentre l'ossidazione naturale dell'alluminio dà, però, strati poco aderenti, quella artificiale anodica produce strati indelebilmente aderenti e molto più spessi, con la conseguenza di dare al metallo una tenacissima consistenza e durezza, tanto da superare la stessa durezza del cromo e raggiungere quella del corindone. Nel materiale avviene una vera e propria trasformazione superficiale: il metallo nudo reagisce con l'ossigeno che si sviluppa all'anodo durante il processo di elettrodeposizione e forma ossido di alluminio o allumina. Lo strato di materiale formato è variabile. Esistono due tipi di ossidazione anodica: quella sottile, che comporta uno strato variabile dagli 8 ai 20 μm , e quella dura, che comporta uno strato dai 20 ai 50 micron.

Per ottenere un'ottima ossidazione anodica è necessario eseguire sul metallo base tutti i necessari trattamenti preliminari, che servono a preparare la superficie metallica ben lasciata o lucidata, decapata e priva di grassi.

Le varie fasi del processo di ossidazione anodica possono raggrupparsi in tre parti:

- trattamenti preliminari;
- ossidazione anodica;
- trattamenti di finitura.

I primi trattamenti servono a completare la preparazione del metallo base, che aveva avuto inizio con la pulitura meccanica. L'anodizzazione attacca la superficie del metallo base. I pezzi tolti da un bagno di anodizzazione offrono la superficie estremamente delicata e pronta a captare qualsiasi sostanza vi si avvicini; e ciò perché detta superficie possiede infiniti pori "aperti" sensibilissimi all'assorbimento. Va da sé che una tale superficie, dopo lavaggio a freddo, si trovi in condizioni ideali per essere intrisa da particolari sostanze coloranti, capaci di formare delle "lacche" con l'alluminio, legandovisi in modo assai intimo. Col fissaggio si raggiunge la chiusura dei pori prodottisi dall'anodizzazione e gli oggetti risultano appunto "fissati" nelle loro caratteristiche fisiche (aspetto, durezza, isolamento elettrico, etc.).

Ogni ciclo di lavoro, naturalmente, è in funzione del tipo di oggetto e di materiale base, nonché dell'applicazione che si desidera ottenere.

E' uso passivare i contenitori di alluminio adibiti a contenere acqua ossigenata. Si sciacquano con una soluzione di acido nitrico e di perossido, risciacquando alla fine di ogni fase con acqua deionizzata. L'acido nitrico e l'acqua ossigenata ossidano le superfici interne del contenitore e dissolvono ogni impurità eventualmente presente. Il risciacquo con l'acqua deionizzata serve ad allontanare le tracce di acido.

4.4.2 LEGHE DI FERRO-CARBONIO

- conversione della ruggine: i materiali ferrosi possono essere in qualche modo protetti promuovendo l'ossidazione (sta a dire la ruggine), previo poi convertire lo strato ossidato in metallofosfato, cioè sali metallici (in questo caso di ferro) dell'acido fosforico. Esso produrrà un'efficace barriera contro l'ossigeno. Questa tecnica offre però il fianco a varie critiche, considerato che il metallofosfato che si forma non è insolubile all'acqua e necessita di un'ulteriore rivestimento chimico. Alla conversione della ruggine sono quindi preferiti altri metodi per proteggere il ferro dalla corrosione: metodi che prevedano uno strato superficiale insolubile a base di fosfati di manganese o zinco cristallini.



Immagine 4: effetto della parkerizzazione su un fucile

- Tali rivestimenti possono essere ottenuti in due modi diversi:
 1. La fosfonitrurazione: è molto utilizzata nell'industria delle armi e prevede l'immersione del particolare in una soluzione di acido fosforico a 90/100° C per un periodo che va dai 5 ai 45 minuti. Nella suddetta soluzione ci sono altri ingredienti: ovviamente il manganese e lo zinco (sotto forma di biossidi) ed anche nitrati, clorati e rame, in percentuali variabili. I nitrati sono di particolare importanza poiché alla fosfatazione segue la nitrurazione delle superfici immerse;
 2. fosfatazione: tale lavorazione, di fondamentale importanza per numerose lavorazioni e trattamenti, sarà trattata successivamente nel capitolo dedicato alla verniciatura. In questa sede ci limitiamo a dare le seguenti informazioni di base. Le fosfatazioni sono principalmente due: quella amorfa e quella cristallina, a seconda che i sali del fosforo si dispongano o meno a formare cristalli. Quando a una fosfatazione amorfa sia affiancato lo sgrassaggio, l'operazione prenderà banalmente il nome di fosfosgrassaggio. La fosfatazione cristallina solitamente è a base di ferro, zinco, manganese ed anche cromo;
- cromatura – zincatura: anche que-



Immagine 5: strato di passivazione di un tondino di ferro nel calcestruzzo.

ste tecniche sono state già incontrate (ed ampiamente trattate) in corso di disquisizione. Si ricorda in questa sede che il trattamento di zincatura, oltre a proteggere il ferro dalla corrosione atmosferica, lo protegge anche dalla corrosione galvanica. Avendo un potenziale di elettronegatività più basso del ferro (è un metallo meno nobile), lo zinco limita la formazione di micro-celle elettrolitiche ad azione anodica nei bordi di grano;

- Il ferro è suscettibile anche ad una passivazione in ambiente basico, a pH 12, condizione questa che si verifica ad esempio per le barre immerse nei getti di calcestruzzo. Tecniche come la brunitura a caldo sfruttano questa caratteristica del ferro. La brunitura, oltre a conferire una leggera resistenza alla corrosione, consiste soprattutto in una gradita finitura estetica. Può essere condotta anche su altri metalli, come ad esempio su zinco, rame e sue leghe. Per quanto riguarda il ferro, consta di un bagno caldo (a oltre 140° C) di idrossido di sodio, nitrati e nitriti. In ultimo il particolare è immerso in un olio particolare, con funzione sigillante. Tale brunitura induce la formazione di uno strato di magnetite (Fe_3O_4), responsabile della passivazione. Un altro metodo ancora oggi assai usato specialmente da restauratori e da costruttori nella produzione di piccole serie è il seguente: il pezzo, sempre ben pulito e sgrassato, viene immerso in un bagno a circa 100 °C di acqua in cui vengono disciolti iposolfito di sodio, acetato di piombo e solfato di rame. Prolungando il tempo di immersione il metallo assume via via vari colori passando dal blu chiaro, al porpora, al grigio, fino al nero;
- in ultimo, alcuni inibitori di corrosione favoriscono la formazione di uno strato passivante sulla superficie del ferro. E' il caso ad esempio del ferro quando viene esposto a silani o a boroetanoline.

4.4.3 ACCIAIO INOX

Premessa: Abbiamo visto che la resistenza alla corrosione dell'acciaio inox è dovuta a specifici elementi leganti, il più importante dei quali è sicuramente il cromo. Le superfici inox si autopassivano istantaneamente ed automaticamente, non appena le si espone ad un ambiente sufficientemente ricco di ossigeno. Dopo la repentina fase iniziale, il processo rallenta ma non si azzerà subito: si continua a formare ossido di cromo e ciò fa sì che lo strato passivato aumenti ancora un po' di spessore. La resistenza alla corrosione sarà mantenuta anche nel caso in cui la superficie subisca un danno meccanico (ad esempio graffi o lavorazioni particolari); si può quindi affermare che l'acciaio inox sia capace di autoriparare il proprio sistema contro la corrosione.

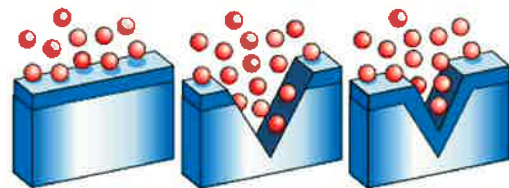


Immagine 6: schema di come opera l'autoriparazione dello stato passivato.

L'effetto anticorrosivo del cromo è incrementato aggiungendo alla lega elementi quali nichel, molibdeno, azoto e titanio.

La passivazione dell'acciaio è sì naturale e spontanea, ma talvolta può essere necessario sussidiare il processo con trattamenti acidi. Questa operazione può implicare un precedente decapaggio, in quanto i bagni di decapaggio hanno effetto passivante sulle superfici di acciaio inox ivi immerse. Quando, ad esempio in seguito a saldatura, si renda necessario decapare l'inox, l'azione ossidante degli acidi in soluzione può rendere inutile una suc-

cessiva passivazione. Ad ogni modo, per alcune applicazioni essa viene fatta seguire lo stesso, utilizzando prodotti più specifici tra cui, lo vedremo, l'acido nitrico.

Lo strato passivato dell'acciaio inox è qualcosa di diverso rispetto ad un semplice film di ossido, oppure rispetto alla calamina: la scaglia che si forma durante una lavorazione a caldo. Capita però che l'uno si trasformi nell'altra: durante una lavorazione a caldo lo strato passivato, sottile e trasparente, aumenta in spessore e si opacizza, formando "tinte da calore" (come quelle dei collettori di scarico delle moto) fino alla spessa scaglia grigia di ossido. Questi strati visibili di ossido comportano una riduzione della resistenza alla corrosione a temperatura ambiente: la calamina, se si conservasse intatta ed aderisse saldamente all'acciaio, svolgerebbe un'azione protettiva dello stesso, ma sia a causa dell'azione degli agenti atmosferici, durante il trasporto e l'immagazzinamento, sia per l'inevitabile rottura della scaglia stessa durante le operazioni di officina, questa raramente rimane intatta. E' invece un vantaggio ad alte temperature.

L'acido nitrico è molto efficace per passivare le superfici inox ed è ampiamente utilizzato nell'industria. Acidi più deboli, quali l'acido citrico o altri ossidanti, possono anch'essi favorire la formazione di uno strato passivato uniforme.

Però, quali che siano le modalità, la passivazione acida deve essere vista come un'eccezione, piuttosto che come la regola nella fabbricazione di componenti in acciaio inox. Questo attiene alla natura autopassivante della lega al cromo. Il trattamento si rivela necessario solo per le parti meccaniche dal disegno intricato. In questi casi, la passivazione spontanea non sarebbe uniformemente efficace, considerato che alcune zone sarebbero meno esposte all'ossigeno (e più esposte all'umidità) di altre. Questo a lungo andare porterebbe alla formazione di fessure e conseguenti punti di ruggine. In tali casi, per uniformare lo strato passivato si fa uso dei bagni.

I bagni di passivazione hanno anche il non secondario scopo di rimuovere eventuali contaminanti sulla superficie dell'acciaio inox. Questa operazione si chiama decontaminazione. Tali contaminanti, come ad esempio un truciolo di lavorazione o della limatura, possono essere causa di intaccamento da parte della ruggine. E' il fenomeno noto come rouging.

In ultimo, l'azione del basso pH dei bagni produce uno strato di ossido di cromo più compatto ed omogeneo di quello che si produrrebbe per semplice contatto con l'aria.

Prima di immergere il particolare in un bagno di passivazione, le superfici devono essere state preventivamente:

- sgrassate e pulite da contaminazioni organiche, lubrificanti liquidi o solidi;



Immagine 7: esempio di rouging

- eventualmente decalaminare, per rimuovere la fragile scaglia di calamina;
- eventualmente decapare, quando occorra rimuovere un preesistente strato di ossido, più spesso ed opaco di quello che con la passivazione si vuole ottenere. Si tratta dello strato iridescente, già citato in precedenza come “tinte da calore”. Solitamente il decapaggio risulta necessario a seguito di saldature.

4.4.4 FERRO ZINCATO

Dopo la zincatura elettrolitica si effettua immediatamente un trattamento di passivazione che aumenterà la resistenza alla corrosione del deposito di zinco. In funzione della composizione, della temperatura, del Ph della soluzione ed anche della durata del trattamento, si ottengono strati di spessore e colorazioni diverse.

Normalmente le passivazioni sono azzurre, nere, gialle, verdi e iridescenti. L'utilizzo dell'una o dell'altra non viene determinato solo da un fattore estetico, ma anche dalla resistenza alla corrosione e questa varia, aumentando dall'azzurra al verde. Da più di 10 anni la sostituzione dei processi di cromatazione su zinco è stato l'obiettivo più importante per i laboratori di ricerca.

Le passivazioni esenti da Cr VI (e che impiegano Cr III) sembrano un'accettabile alternativa. Il loro sviluppo è avvenuto in diverse fasi per arrivare soprattutto a soddisfacenti prestazioni di resistenza alla corrosione.

Questi processi sono in fase di definitiva industrializzazione e precedono la prossima generazione che sarà completamente esente da cromo. L'impiego di cromo esavalente come agente passivante del deposito di zinco presenta diversi vantaggi:

- la resistenza alla corrosione;
- le proprietà autocicatizzanti, che permettono una buona resistenza agli sfregamenti del film di passivazione;
- un costo limitato;
- una gamma dall'azzurro, giallo iridescente, al verde oliva fino al nero.

Nonostante tutti questi vantaggi esiste oggi un fondamentale inconveniente per il Cr VI, la tossicità.

E' per questo che negli ultimi anni si sono sviluppati processi alternativi basati principalmente sull'uso di cromo trivalente. Queste nuove passivazioni, conformi alla direttiva Rohs, nonostante i costi più elevati e la necessità di una gestione più accorta si stanno rapidamente diffondendo e possono ora garantire, nella maggioranza dei casi, prestazioni in termini di aspetto e protezione del tutto simili a quelle basate su cromo esavalente.

Per aumentare ulteriormente la resistenza alla corrosione o standardizzare il coefficiente d'attrito dei particolari zincati si può applicare dopo la passivazione un film sigillante a base di cere, silicati o oli.

4.4.5 RAME

Il rame e in parte anche le sue leghe hanno forte tendenza a bruirsi a contatto con l'aria e l'umidità. Qualora si desideri preservare la su-



Immagine 8: patine di ossido su rame e sue leghe

perficie dalla suddetta ossidazione è necessario trattare il manufatto con una idonea passivazione. A onor del vero, anche il suddetto strato è effetto di una passivazione, stavolta spontanea: il rame reagisce con l'ossigeno atmosferico (ma può subire ossidazione anche dallo ione nitrato NO_3^-) generando la ben nota patina bruna, poi verdastra. La passivazione per il rame e le leghe è fondamentalmente di due tipi:

- Passivazione mediante inibitori di corrosione: gli inibitori di corrosione si legano sulla superficie del metallo rendendolo inattivo nei confronti dell'ambiente.
- Passivazione cromica: la superficie viene ricoperta da uno strato di ossido di cromo che protegge il metallo sottostante dall'ossidazione. Tale pratica, pur se più efficiente della precedente, ha tuttavia un significativo impatto ambientale per la presenza di Cr VI nelle vasche di passivazione.

4.5 I film protettivi

Sotto questa voce vengono generalmente riportati i formulati a base di oli, emulsioni oleose, grassi e cere opportunamente additivati di inibitori organici. Una classe particolare di prodotti prevede l'uso di protettivi sciolti in isoparaffine che hanno il vantaggio principale di lasciare uno strato protettivo secco al tatto che evita i problemi connessi con i prodotti tradizionali (accumulo di sporco, gocciolamenti ecc.). Lo strato secco può contenere ad esempio una miscela di isoparaffine denaturate, derivati lanolinici, piuttosto che esteri di acidi grassi. Solitamente hanno effetto dewatering. Possono anche contenere degli agenti inibitori della corrosione e/o agenti lucidanti, per far brillare le superfici di ferro. L'effetto protettivo di questi prodotti dipende dallo spessore dello strato asciutto e solitamente è quantizzabile in settimane per i particolari in ferro lasciati all'esterno ed in mesi per quelli stoccati al coperto. Esistono vari test per provare l'efficacia dei film protettivi nei confronti della corrosione: i più utilizzati sono il test della nebbia salina (che sarà trattato nel capitolo dedicato alla verniciatura) e quello in camera umidostatica. Il primo rispetto al secondo ha il vantaggio di essere molto più rapido. L'umidostato, oltre a valutare la resistenza alla corrosione di superfici metalliche, è anche utile per testare la resistenza delle vernici: permette di effettuare prove in umidità relativa al 100% con condensazione.

Tra i protettivi vengono spesso menzionati anche i prodotti a base di resine (ad esempio acriliche) che lasciano dei film plastici rimuovibili successivamente con soluzioni chimiche e meccanicamente. Ricordiamo tra questi i cosiddetti pelabili e ancora i prodotti usati per proteggere, ad esempio, le lame dei coltelli a successive manipolazioni meccaniche.

* * *

CAPITOLO QUINTO

La Verniciatura

5.1 Generalità: i prodotti vernicianti; 5.2 I trattamenti di preverniciatura; 5.3 La fosfatazione; 5.4 Tecniche di verniciatura su metallo; 5.5 Possibili difetti; 5.6 La sverniciatura; 5.7 La cataforesi, cenni; 5.8 La verniciatura su plastica, cenni.

5.1 Generalità: i prodotti vernicianti

L'operazione di verniciatura può riguardare i settori:

- della plastica;
- del legno;
- metalmeccanico.

Essa consiste nell'applicazione di una leggera e sottile pellicola sulla superficie da trattare. I prodotti vernicianti sono una miscela di prodotti chimici, applicati sui manufatti allo scopo di:

- mutare il loro aspetto estetico;
- conferire loro una resistenza meccanica e fisica tale da proteggerli dagli agenti chimici e fisici presenti nell'ambiente.

Questi prodotti sono tipicamente composti da:

- leganti, cioè polimeri o resine filmogene dai quali dipendono le caratteristiche di resistenza meccanica e fisica della pellicola di vernice applicata sul manufatto;
- pigmenti, cioè particelle allo stato solido che determinano il colore e la capacità coprente del prodotto verniciante;
- solventi, necessari per solubilizzare i leganti ed i pigmenti, diluire il prodotto riducendone la viscosità e formare un film omogeneo sul manufatto verniciato;
- additivi, aggiunti al prodotto verniciante per realizzare applicazioni particolari.

5.1.1 ALTERNATIVE ALLA VERNICIATURA AL SOLVENTE

Per quanto riguarda le tipologie di prodotti vernicianti, si punta alla sostituzione della tradizionale verniciatura al solvente (descritta poco sopra) con tre alternative diverse:

- coperture a base acquosa: contengono una elevata percentuale di acqua (fino all'80%) in sostituzione del solvente, utilizzano polimeri quali poliestere, vinilacetato, vinilacrilico. Per utilizzarle in un impianto per vernici a solventi, non occorre apportare modifiche;
- vulcanizzazione: viene condotta tramite l'applicazione sulla superficie del pezzo di monomeri reattivi in fase liquida, sottoposti successivamente a radiazione ultravioletta.



Immagine 1: cerchioni di auto e di moto verniciati di fresco



Immagine 2: vernice a smalto

letta o a raggio elettronico. Viene correntemente utilizzata per la copertura della plastica in virtù delle basse temperature d'esercizio;

- copertura a polveri: le suddette polveri possono essere epossidiche, a base di poliesteri, ibride tra le suddette oppure acriliche.

Vieni da sé che per ottenere il miglior risultato, occorre che il pezzo da verniciare sia opportunamente trattato in modo da non presentare alcuna caratteristica, quale ossidazione, sporco e quant'altro, tale da compromettere il film di pigmento soprastante. E questo vale quale che sia la tecnica di verniciatura a cui il particolare è destinato.

5.2 i trattamenti di preverniciatura

Nel settore della verniciatura delle superfici metalliche è importante, prima di definire un ciclo di pretrattamento, avere ben chiari alcuni concetti fondamentali. Sulla base di tali concetti, che forse è più opportuno definire parametri, sarà poi possibile definire l'impianto, le soluzioni chimiche, la tipologia di vernice più adatti ad ottenere un manufatto verniciato di buona qualità.

I parametri principali che l'utilizzatore dovrà evidenziare sono i seguenti:

1. natura del materiale da processare;
2. forma del materiale da processare;
3. tipologia del contaminante da rimuovere;
4. destinazione finale del manufatto;
5. ore di resistenza di nebbia salina richieste da capitolati esistenti o dal cliente stesso;
6. produzione singola o mista.

Vediamoli ora uno a uno nel dettaglio.

5.2.1 NATURA DEL MATERIALE DA PROCESSARE



Immagine 3: vecchia cassaforte in ferro verniciato

Abbiamo già trattato ampiamente la questione nel capitolo introduttivo a questo manuale. In questa sede, ci limiteremo a ricordare che i principali materiali che subiscono un pretrattamento alla verniciatura sono l'acciaio, la lega di alluminio estruso o pressofuso, la zama, il rame e sue leghe e il ferro zincato. Ognuno di loro necessita di opportuni e specifici pretrattamenti alla verniciatura:

- gli acciai al carbonio, comunemente chiamati ferro, non presentano difficoltà in fase di pretrattamento alla verniciatura, ma è tuttavia importante definire, in fase di messa a punto del ciclo di lavorazione, la qualità del manufatto verniciato che si desidera ottenere. I materiali in ferro da verniciare possono essere mobili metallici, veicoli industriali, mac-

chine agricole, ventilatori, radiatori, etc.;

- gli acciai al carbonio altolegati, altresì dette ghise, vengono ancora grandemente utilizzate nelle fusioni di corpi pompa, valvolame etc. La ghisa, in conseguenza all'elevato tenore di carbonio, presenta un'elevata tendenza all'ossidazione; pertanto i cicli destinati a tale materiale dovranno essere il più possibile protettivi;
- gli acciai inossidabili, nonostante siano materiali con un'elevata resistenza intrinseca all'ossidazione, sono decisamente ostici in fase di verniciatura a causa della loro lucentezza, derivante da una superficie estremamente liscia;
- riguardo le leghe di alluminio, maggiore è la purezza della lega, maggiore è la qualità del manufatto verniciato. Questo perché le impurità presenti in lega facilitano fenomeni di corrosione filiforme sottostante al film di vernice, con conseguente distacco del film stesso. Nel caso delle pressofusioni, i problemi relativi alla formazione di blister ed il conseguente distacco del film di vernice sono originati dalla solubilizzazione dei gas (quali l'idrogeno) all'interno della matrice del materiale, nonché dalla successiva, indesiderata degasificazione che si verifica durante le operazioni di cottura della vernice.



Immagine 4: radiatori di ghisa verniciata

Alcuni utilizzatori, per far fronte a tale inconveniente deleterio, predispongono vere e proprie stazioni di degasificazione durante il pretrattamento, per favorire la fuoriuscita dei gas prima della fase di verniciatura.

Dato l'utilizzo finale di questi materiali verniciati, ovvero in esposizione agli agenti atmosferici, i cicli di pretrattamento alla verniciatura sono spesso complessi;

- riguardo il rame e le sue leghe, come ad esempio l'ottone, non sono molto diffusi cicli di pretrattamento alla verniciatura: il più delle volte vengono utilizzate soluzioni ibride idonee ai materiali ferrosi, poiché in genere questi ultimi sono i materiali prevalenti in una produzione mista;
- superfici di ferro zincate sono difficili da preparare per la verniciatura: la difficoltà nel preparare tali superfici, soprattutto quelle zincate a caldo, è nota nel settore. I problemi fondamentali sono la scarsa aderenza del film di vernice ed inoltre la modesta resistenza del manufatto verniciato al test della nebbia salina.



Immagine 5: sedia di design in lega di alluminio verniciata

Molto spesso la mancanza di reattività nei confronti del pretrattamento nasce a monte, ovvero in seguito ai processi di passivazione cromica dei coils zincati, effettuati per proteggere il materiale durante lo stoccaggio e il successivo trasporto.

5.2.2 FORMA DEL MATERIALE DA PROCESSARE

La forma del materiale da processare regola, indipendentemente dal tipo di supporto, la tipologia di impianto, ovvero:

- manufatti molto grandi con punti ciechi diffusi (ad esempio ventilatori industriali, etc.) sono destinati ad essere trattati con impianti ad immersione in modo tale che la soluzione di pretrattamento possa entrare in contatto con tutte le parti degli oggetti da trattare, anche quelle più nascoste. Analogamente, il processo di verniciatura che seguirà sarà il più delle volte eseguito mediante immersione in bagni di anafresi o cataforesi;

- manufatti di medie dimensioni potranno vantaggiosamente essere trattati con impianti operanti a spruzzo. Con questi ultimi si potranno utilizzare volumi di bagni decisamente più contenuti, normalmente variabili dai 3000 l ad un massimo di 10000 l, contro gli almeno 20000 l di soluzione che generalmente si adottano in impianti ad immersione per manufatti grandi.

Inoltre l'impianto a spruzzo, operante in genere con pressioni di almeno 1 -1.3 bar, fornisce un'elevata azione meccanica che consente la rimozione degli inquinanti presenti sui particolari con una maggior efficacia se confrontata con quella dell'impianto ad immersione. In quest'ultimo infatti sarà fondamentale la scelta delle soluzioni chimiche, soprattutto quella dello sgrassaggio. Si dovranno infatti utilizzare prodotti chimici aventi un'elevata affinità con gli inquinanti presenti sui pezzi poiché la mancanza di azione meccanica sarà altrimenti penalizzante ai fini della corretta preparazione delle superfici.

Infine, particolari molto piccoli, ad esempio minuteria e manigliame potranno essere pretrattati in impianti operanti a roto-barile, per raggiungere elevate produttività, ed in seguito verniciati a polvere dopo essere stati appesi ad opportuni ganci portapezzi.



Immagine 6: un ventilatore industriale

5.2.3 TIPOLOGIA DEL CONTAMINANTE DA RIMUOVERE E CICLI DI PRETRATTAMENTO PIU' COMUNI

Dopo aver evidenziato, nelle descrizioni precedenti, la natura del materiale da processare e la tipologia di impianto da utilizzare, descriveremo qui di seguito i cicli di pretrattamento più diffusi a cui sottoporre il materiale prima di destinarlo alla verniciatura.

Un buon pretrattamento avrà il compito, indipendentemente dalla tipologia di superficie da processare, di rimuovere innanzitutto i contaminanti presenti sul manufatto (oli, grassi, particolati, sfridi di lavorazione, etc), quindi di deporre uno strato di conversione tale da fornire un valido supporto e ancoraggio al film di vernice e contemporaneamente creare un substrato protettivo che impedisca, qualora il film di vernice si danneggiasse, una progressione dei fenomeni di ossidazione sottopellicolare.

Dopo tale premessa, analizziamo le soluzioni chimiche da adottare in funzione del materiale e della qualità e quantità di inquinante presente sui pezzi:

Materiali ferrosi: come abbiamo visto in precedenza, tali materiali sono sicuramente i più diffusi nel settore dell'industria meccanica. I cicli di pretrattamento a cui generalmente viene destinato un manufatto in ferro, costituito da lamiera di buona qualità, sulla cui superficie siano presenti inquinanti quali: oli da taglio, emulsione oleose, oli interi leggeri (es, scaffalature, mobili metallici) prevedono generalmente l'applicazione di un fosfosgrassante (vedi il capitolo successivo) e di due risciacqui successivi. Lo strato amorfo di fosfati di ferro offre una discreta protezione contro la corrosione ed inoltre premette un buon ancoraggio della vernice.

Importante anche in un processo così semplice è la bontà dei risciacqui successivi. Normalmente è possibile impiegare un solo risciacquo successivo allo stadio di fosfosgrassaggio, a patto che questo sia costantemente ricambiato. Se si vuole salire in grado con la qualità del materiale verniciato suggeriamo di utilizzare due risciacqui successivi, e ancor meglio se l'ultimo è costituito da acqua demineralizzata. Questo evita fenomeni di ristagno di sostanze saline (ad esempio calcare) che vanno ad interporsi tra lo stato di conversione e la vernice stessa, creando delle zone più sensibili a fenomeni di ossidazione e conseguente minor qualità del manufatto verniciato.

Va sicuramente evitato un solo risciacquo scarsamente rinnovato: anche se questa pratica è tutt'ora molto diffusa, ricordiamo che se il risciacquo non viene sostituito frequentemente si possono generare fenomeni di corrosione al di sotto del film di vernice che determinano il distacco della stessa durante le operazioni di stoccaggio a magazzino.

Se invece la superficie del manufatto si presenta decisamente sporca (per esempio di oli o grassi per stampaggio o imbutiture profonde, polverino dovuto alle precedenti lavorazioni meccaniche impastatosi con il lubrificante, oli protettivi tenaci, etc.) solitamente ci si orienta verso impianti con un numero maggiore di stadi (per esempio 5) dove poter inserire un forte sgrassaggio alcalino ed almeno un risciacquo successivo prima di entrare nella soluzione fosfatante. In questo modo si potrà sfruttare l'azione dello sgrassante alcalino per asportare tutti, o quasi, gli inquinanti tenaci dalla superficie dei particolari.

Si effettuerà quindi almeno un risciacquo, meglio se due, prima di applicare la soluzione fosfatante, la quale potrà convertire efficacemente la superficie del materiale poiché già ben sgrassata. La scelta di cicli ridotti in queste circostanze non può portare ad altro se non un pretrattamento inefficace e addirittura produrre un manufatto di scarsa qualità. Ricordiamo, infatti, che per poter avere una efficace conversione della superficie con una corretta deposizione dello strato di fosfato di ferro, la superficie deve essere prima ben sgrassata.

In questi casi, quando il materiale risulta contaminato da sporco pesante, la soluzione fosfosgrassante non riesce a rimuovere totalmente gli inquinanti e pertanto si otterranno particolari sottoposti a verniciatura ancora sporchi di grassi od oli, generando una produzione destinata a subire in breve tempo un distacco della vernice nelle zone mal convertite.

Qualora invece si voglia aumentare la resistenza alla corrosione del materiale e la qualità del manufatto verniciato, si potranno adottare cicli più complessi, quali ad esempio la fosfatazione di ferro pesante, la fosfatazione tricationica o addirittura la fosfatazione allo zinco, generalmente diffusa nel settore auto.

I cicli che prevedono l'impiego di una fosfatazione tricationica o di una ai sali di zinco dovranno essere composti da uno sgrassaggio alcalino in testa, due risciacqui successivi, quindi la fosfatazione allo zinco ed infine due risciacqui di cui l'ultimo demineralizzato.

Tuttavia desideriamo sottolineare che maggiore è lo strato del rivestimento presente sul pezzo, maggiore è la quantità di fanghi che dovrà essere gestita e quindi smaltita all'interno della vasca contenente la soluzione fosfatante. Pertanto occorre valutare alla perfezione i pro e i contro della soluzione tecnica che si andrà ad adottare.



Immagine 7: scocca di automobile verniciata

Per esempio, l'impiego di un fosfatante allo zinco comporterà anche un maggior investimento impiantistico, poiché sarà necessario prevedere un sistema di defangazione a batch oppure in continuo della soluzione di lavoro, unitamente ad una maggior attenzione nel sistema di analisi e controllo del bagno, poiché il chimismo della reazione di fosfatazione è soggetto a repentine variazioni.

Con i prodotti chimici presenti oggi sul mercato sarà possibile, senza ricorrere a soluzioni drastiche, quali per esempio la fosfatazione allo zinco, ottenere prestazioni decisamente elevate dei manufatti verniciati.

Si possono infatti adottare cicli impiantistici, composti da almeno quattro stadi, per poter utilizzare nell'ultima vasca dei passivanti silanici che penetrando all'interno delle porosità del materiale riescono a filmare perfettamente la superficie del manufatto, permettendo inoltre un'aderenza eccellente del film di vernice al substrato metallico.

Tali soluzioni, definite no rinse, in quanto non necessitano di un risciacquo finale, permettono con un investimento contenuto un notevole incremento, pari a circa 100 ore, della resistenza del manufatto verniciato al test della nebbia salina.

Tali soluzioni, definite no rinse, in quanto non necessitano di un risciacquo finale, permettono con un investimento contenuto un notevole incremento, pari a circa 100 ore, della resistenza del manufatto verniciato al test della nebbia salina.

Ricordiamo inoltre i trattamenti di fluorzirconatura: bagni acidi a base di fluoro e zirconio.

Infine descriviamo i cicli più idonei da impiegare nei casi in cui il materiale da pretrattare presenti zone ossidate oppure rechi sulla superficie delle saldature, come spesso accade nel settore dei radiatori, o addirittura che sia interessato dalla presenza di calamina generata da operazioni di taglio laser.

In tutti questi casi le soluzioni fosfosgrassanti e fosfatanti hanno dei forti limiti, poiché il pH con cui normalmente si conduce un processo di fosfatazione, 4.5/5.5, è normalmente troppo elevato affinché si verifichi un fenomeno di attacco nei confronti di tutte quelle forme di ossidazione prima menzionate. Infatti, ciò che normalmente accade in questi casi è un distacco massiccio e repentino della vernice nelle zone critiche.

La presenza di calamina o comunque di ossidi e sottossidi di ferro presenti sulla superficie non permette un corretto aggrappaggio della vernice, con conseguente difettosità e alterazione dei manufatti prodotti. Esistono attualmente sul mercato dei prodotti che lavorando a un pH decisamente più basso, ovvero 2 o 3, permettono la dissoluzione di tali composti inerti del ferro, senza per questo sensibilizzare o comunque determinare l'arrugginimento del materiale ferroso. Con l'ausilio di tali soluzioni sarà possibile far fronte, senza alcuna

penalizzazione riguardo la protezione dei manufatti e la bontà del pretrattamento, a quei difetti che appena qualche anno fa sembravano insormontabili da parte del verniciatore. Tali prodotti chimici non contengono fosfati, non creano pertanto quelle anomalie riguardanti polverino e fase di depurazione tipiche dei fosfodecapanti.

Alluminio e sue leghe: La verniciatura dell'alluminio, per uso esterno e per edilizia, costituisce ormai un'importante realtà che si affianca all'anodizzazione. Rispetto a quest'ultima,



Immagine 8: ante di alluminio verniciato con effetto legno

la verniciatura ha il vantaggio di presentare una gamma cromatica praticamente inesauribile e la possibilità di ottenere anche effetti particolari impossibili con l'anodizzazione. Basti pensare all'effetto legno, per esempio.

A differenza dell'anodizzazione, che consiste in una reale conversione chimica del metallo base, la verniciatura consiste in un suo ricoprimento a mezzo di pigmenti e leganti. E' comunque fondamentale che l'alluminio arrivi al passaggio conclusivo di verniciatura nelle migliori condizioni possibili, esente da grasso o sporco di qualsiasi natura, dall'ossido superficiale che spontaneamente ricopre l'alluminio e senza sali o residui provenienti dai prodotti di pretrattamento precedenti.

Il pretrattamento ovviamente dipende dal tipo di lega con cui si deve operare. In particolare si distingue tra le leghe per estrusione, relativamente pure e utilizzate per lo più per l'edilizia e la serramentistica, e leghe per fusione, estremamente varie sia come composizione che per tecniche di ottenimento del pezzo. In queste, l'alluminio è fortemente legato con altri elementi quali rame, silicio, zinco, magnesio etc. Sono utilizzate principalmente per oggettistica (accessori per serramenti, lampade, mobili da giardino, particolari

per auto). Data la loro diversa natura, ma anche la diversa applicazione finale, queste due classi di alluminio richiedono cicli di trattamento diversi. In particolare, l'alluminio verniciato per architettura ed edilizia deve sottostare a specifiche molto stringenti in termini di qualità del manufatto. Infatti, considerato il valore intrinseco del manufatto stesso, ma anche i costi di trasporto ed installazione, è praticamente indispensabile che il particolare mantenga inalterate nel tempo le sue caratteristiche. Alcune di queste specifiche riguardano per esempio la stabilità del colore e la resistenza alle radiazioni UV. Questi parametri dipendono essenzialmente dalle caratteristiche e dalla qualità della vernice utilizzata.

Ci sono però caratteristiche che sono indipendenti o solo parzialmente dipendenti dalla vernice e che dipendono principalmente dal pretrattamento a cui l'alluminio viene sottoposto prima di essere verniciato. Queste caratteristiche sono l'aderenza della vernice e la resistenza alla corrosione.

L'aderenza della vernice è ovviamente una caratteristica fondamentale della qualità del pezzo; la resistenza alla corrosione diventa fondamentale nel caso in cui lo strato di vernice venga danneggiato. In questo caso, l'alluminio deve offrire una superficie passivata, in modo che non si inneschi il fenomeno della corrosione. Essa può diffondersi a partire dal metallo scoperto come corrosione sottopellicolare, al di sotto del film di vernice, provocando il distacco di quest'ultima.

Un buon pretrattamento è indispensabile per ottenere dei buoni standard di qualità del manufatto verniciato ed ha tre funzioni principali:

- rimuovere dai pezzi lo sporco e gli inquinanti provenienti dalle precedenti fasi di lavorazione, trasporto e stoccaggio. Abbiamo quindi definito la fase di sgrassaggio;
- rimuovere lo strato di ossido che spontaneamente si forma sull'alluminio a contatto con l'aria che impedisce l'aderenza della vernice. Fase di mordenzatura;
- formare uno strato di conversione che da un lato converta l'alluminio rendendolo resistente alla corrosione, dall'altro crei un ancoraggio preferenziale della vernice, in modo da aumentarne la resistenza. Fase di conversione.

A seconda del tipo di impianto, della disponibilità degli spazi e delle specifiche richieste, questi passaggi possono essere eseguiti separatamente o anche in un unico *step*. Vediamoli ora nel dettaglio:

- un buono sgrassaggio è fondamentale per la riuscita del processo. Lo sgrassante non deve avere una specifica reazione con il metallo base, ma deve semplicemente rimuovere tutto ciò che di estrinseco al metallo viene a trovarsi sulla superficie. Oli, grassi, distaccanti, ma anche polvere e sporco generico, se non efficacemente rimossi, possono schermare la successiva azione del disossidante o del passivante, impedendo la corretta preparazione della superficie e favorendo poi l'insorgere di difetti o di zone di scarsa aderenza sui manufatti verniciati.

Nel settore dell'alluminio, specialmente parlando di estrusi per l'edilizia, lo sgrassaggio più comune è quello alcalino. Ovviamente tale sgrassante deve essere formulato in maniera tale da non attaccare l'alluminio.

- La mordenzatura permette di rimuovere lo strato di ossido che spontaneamente si forma sull'alluminio a contatto con l'aria. Questo strato di ossido, essendo inerte, non permette che la successiva conversione chimica o passivazione avvenga in modo appropriato e quindi riduce drasticamente l'aderenza della vernice.

Le direttive Qualicoat, uno degli enti preposti alla regolamentazione dei parametri di qualità dell'alluminio verniciato per il settore dell'edilizia, prevedono l'asportazione di almeno $1\text{g}/\text{m}^2$ di materiale per garantire la completa disossidazione della superficie. Tale quantità è un compromesso tra la necessità di avere in ingresso al bagno di passivazione del materiale esente da ossidi superficiali e l'esigenza di non attaccare eccessivamente il metallo. Infatti un attacco eccessivo non solo implica una perdita di alluminio, ma anche un più veloce invecchiamento dei bagni. Inoltre, una mordenzatura eccessiva può sensibilizzare il materiale, che tenderà a formare dello spolvero, e questo si tradurrà in presenza di puntature sulla vernice. Il processo di mordenzatura può essere condotto sia in soluzioni alcaline, contenenti soda caustica o potassa caustica libera, che in soluzioni acide, generalmente a base di acidi solforico o fosforico.

Nel caso in cui il numero di vasche a disposizione per il processo non sia sufficiente ad effettuare uno sgrassaggio e una successiva mordenzatura, esistono in commercio dei prodotti bifunzionali, in grado cioè di compiere nello stesso tempo un'azione sgrassante e mordenzante.

- La conversione è un passaggio indispensabile affinché il manufatto raggiunga gli standard qualitativi richiesti dal mercato. Affinché la passivazione avvenga in modo efficace, occorre che il materiale arrivi a tale passaggio perfettamente pulito da sporco e ossidi; è quindi di vitale importanza che i processi di sgrassaggio e mordenzatura che lo precedono siano condotti in modo completo ed efficace.

Attualmente la maggior parte delle linee produttive di estrusi per l'edilizia utilizzano come passivante dei bagni di cromatazione a base di cromo esavalente. Un trattamento meno utilizzato è la fosfocromatazione, in cui il deposito che si forma è esente da cromo VI ma contiene il meno tossico Cromo III.

Attualmente, si stanno affacciando sul mercato prodotti di passivazione esenti da cromo e da altre sostanze pericolose. La via oggi maggiormente battuta implica l'utilizzo di soluzioni acide di composti fluorurati di titanio o zirconio e alluminio, che mostrano buone caratteristiche di protezione dalla corrosione e di aderenza della vernice. Un'ulteriore alternativa al cromo, come nel caso dei materiali ferrosi, consiste nell'utilizzo dei sigillanti silanici.

Di fondamentale importanza nel settore della verniciatura è anche la qualità dell'acqua utilizzata per la preparazione delle vasche e per i risciacqui. Il numero dei risciacqui richiesti sulla linea dipende da numerosi fattori. Ovviamente più i prodotti utilizzati per i vari trattamenti (sgrassaggio, mordenzatura, passivazione) sono dissimili e non compatibili, più i risciacqui tra un passaggio e l'altro devono essere accurati, onde evitare trascinalamenti in cascata di un prodotto nell'altro. Il problema è sentito in misura maggiore quando si trattano tubolari o profili sagomati, in cui le diverse soluzioni possono fermarsi in spancature o angoli del pezzo, rendendo il problema dell'inquinamento delle soluzioni ancora più pesante. In questi casi è opportuno prevedere dei tempi di sgocciolamento significativi tra un passaggio e l'altro. Tutti i risciacqui che seguono i processi di sgrassaggio e mordenzatura possono essere eseguiti con acqua di rete. Però il risciacquo che precede la passivazione con prodotti contenenti resine (e quindi esenti da risciacquo finale) deve essere costituito da acqua demineralizzata. Questo per evitare di trascinare salinità nella vasca di passivazione, dato che i sali presenti nella soluzione restano poi sul pezzo, inglobati dalla resina.

Un discorso a parte, nel settore della verniciatura dell'alluminio, è il fosfosgrassaggio. Questo trattamento, che raggruppa i passaggi di sgrassaggio, leggera mordenzatura e conversione chimica in un unico *step*, è scarsamente utilizzato per l'alluminio estruso (lo utilizza solo chi è costretto a trattare più materiali su una sola linea). Trova invece maggiore applicazione nel trattamento della pressofusione. Infatti questa, a causa del numero elevato di metalli in lega con l'alluminio, non può subire un ciclo classico di sgrassaggio, mordenzatura, passivazione come quello descritto si ora, perché verrebbe pesantemente attaccato dai bagni di mordenzatura e anche da quelli più acidi di cromatazione.

Per questi particolari si ricorre o ad un ciclo breve di sgrassaggio e passivazione, o ad un semplice fosfosgrassaggio, seguito o meno dalla passivazione.

Acciaio inossidabile: normalmente un manufatto in acciaio inossidabile viene semplicemente lucidato meccanicamente e successivamente sgrassato. Nei pochi casi in cui lo si voglia verniciare, lo si sottopone ad un semplice processo di sgrassaggio. Quest'ultimo è infatti sufficiente a rimuovere lo sporco che altrimenti impedirebbe una corretta deposizione della vernice sui particolari.

Rame e sue leghe: anche nel caso del rame e delle sue leghe si utilizzano delle semplici soluzioni sgrassanti come pretrattamento alla verniciatura. Poiché in genere vengono processati all'interno di impianti aventi produzione mista, il rame e l'ottone sono destinati a subire lo stesso pretrattamento in uso comunemente sul ferro, ovvero un fosfosgrassaggio.

Ferro zincato: Come abbiamo già indicato in precedenza, tale materiale risulta decisamente ostico per quanto riguarda l'aderenza della vernice al substrato e la resistenza ai test in

atmosfera corrosiva. Tale fenomeno risulta decisamente più evidente quando la zincatura su coil di ferro viene effettuata a caldo; in questo caso la fase di pretrattamento alla verniciatura dovrà essere fortemente aggressiva e molto simile ai processi effettuati per estrusioni di alluminio. Infatti, dopo la zincatura vera e propria, solitamente viene effettuato un processo di passivazione cromica sul materiale. Pertanto, in fase di successivo pretrattamento si dovrà intervenire con dei forti mordenzanti, quali per esempio soluzioni acide contenenti fluoruri, già usate nel caso dell'alluminio, o addirittura sgrassanti fortemente alcalini.

In seguito, dopo aver distrutto il film di passivazione presente sulla superficie, si potrà intervenire con i processi di passivazione normalmente usati, ovvero la fluorzirconatura, la fluotitanazione e ancora l'impiego dei già citati sigillanti silanici, molto versatili e validi anche in questa occasione. Decisamente più semplice è il caso del pretrattamento del ferro zincato laddove la zincatura sia stata effettuata mediante elettrodeposizione. In questo caso, sono normalmente sufficienti i consueti processi di fosfosgrassaggio, contenenti però fluoruri al loro interno per mordenzare la superficie e creare così delle zone di aggrappaggio nei confronti della superficie.

E' però sempre necessario, comunque si parli di materiali zincati, effettuare delle prove di pretrattamento ed i relativi test di resistenza dei particolari verniciati, per non incorrere in spiacevoli, ma quanto mai frequenti, sorprese.

5.2.4 DESTINAZIONE FINALE DEL MANUFATTO

A prescindere dalla tipologia di materiale processato, sarà fondamentale valutare a quale tipo di atmosfera verrà destinato il manufatto una volta verniciato.

Prodotti finiti destinati all'utilizzo in ambienti esterni, pertanto sottoposti ai rigori degli agenti atmosferici (ad esempio gli estrusi per l'edilizia) richiederanno dei cicli di pretrattamento più complessi: quasi sempre sarà necessario prevedere l'utilizzo di un passivante finale per garantire una sufficiente protezione anticorrosiva al substrato metallico.

Particolari destinati invece ad essere maneggiati o tenuti in ambienti chiusi (e quindi protetti) potranno essere sottoposti a cicli più blandi, per esempio di solo fosfosgrassaggio, poiché non necessitano di un'elevata resistenza alla corrosione.

A volte, per le produzioni di elevata qualità che tuttavia siano destinate all'utilizzo in ambienti protetti (per esempio radiatori da arredo) potranno essere fornite maggiori resistenze se oltre ad uno strato finale di vernice a polveri verrà applicato uno strato sottostante di anafresi.

5.2.5 RESISTENZA IN NEBBIA SALINA

Un parametro di misura che può essere utilizzato e risulta molto efficace per determinare la scelta delle soluzioni chimiche e quindi del grado di articolazione dell'impianto, è il dato relativo alle ore di resistenza in nebbia salina del pezzo verniciato.

Il test della nebbia salina, definito dalle norme ASTM, prevede l'intaglio a croce del pezzo verniciato fino a scoprire il metallo nudo. Tale particolare verrà poi introdotto in un'opportuna camera termostata ad una temperatura di 37°C, dove avviene la nebulizzazione, e quindi la saturazione dell'atmosfera, mediante l'introduzione di una salamoia costituita dal 5% di cloruro sodico. Tale atmosfera decisamente aggressiva si depositerà laddove il metallo nudo è stato scoperto dall'intagli e tenderà a corrodere lo stesso.



Immagine 9: camera per test di corrosione in nebbia salina

In funzione della bontà e della qualità del pretrattamento a cui il manufatto è stato sottoposto, la corrosione verrà (o non verrà) contenuta nella sola zona dell'intaglio e vi saranno (o non vi saranno) fenomeni di corrosione sottopellicolare, che tenderanno a gonfiare il film di vernice e a provocarne il distacco.

Normalmente, esistono dei capitoli selettivi in cui è il cliente stesso ad indicare la penetrazione massima del distacco che il film di vernice dovrà avere; altre volte è lo stesso fornitore di polveri ad indicarlo.

Le normative Qualicoat, invece, prevedono che la penetrazione della corrosione, quindi il distacco massimo del film di vernice, dovrà essere di 4 mm dall'intaglio e non dovrà superare un'estensione pari a 16 mm², distribuita su una larghezza di 10 cm.

Quando il provino sottoposto al test farà registrare tali distacchi codificati dalle normative vigenti, il test della nebbia salina si dirà concluso e si dovranno registrare le ore di resistenza del pezzo prima del massimo distacco del film di vernice.

Venendo quindi a conoscenza delle esigenze espresse dal cliente, il verniciatore potrà selezionare il giusto ciclo.

5.2.6 PRODUZIONE SINGOLA O MEDIA

Nei paragrafi precedenti abbiamo valutato i trattamenti idonei ad effettuare su produzioni singole, composte cioè da un singolo materiale. In questo caso la tipologia di impianto e le soluzioni chimiche adottate saranno ad hoc, ovvero ottimali per ottenere le massime prestazioni da quel singolo materiale.

Tutt'altra faccenda è la situazione del contoterzista o di tutte quelle realtà che, per esigenze produttive, sono costrette a processare contemporaneamente nello stesso impianto più materiali. In questo caso ricordiamo all'utilizzatore l'impossibilità di realizzare delle soluzioni mirate, anzi: ciò che si dovrà realizzare sarà una soluzione di compromesso per tutti i materiali.

In queste circostanze, la realtà di un contoterzista prevede quasi sempre l'utilizzo di un fosfosgrassante trimetallico (contenente quindi fluoruri), ovvero valido per materiali ferrosi, alluminio e ferro zincato.

Si potranno ottenere le massime prestazioni da un semplice fosfosgrassante semplicemente conoscendo i pH di massima deposizione del fosfato amorfo sui singoli materiali. Ad esempio, il ferro può essere processato a pH compresi nell'intervallo 5.0/5.5, alluminio e ferro zincato dovranno invece essere trattati con range di pH più bassi, ovvero attorno a 4.0/4.5 per permettere anche un'efficace mordenzatura del materiale.

Per ottenere manufatti verniciati di qualità leggermente superiore, potranno essere adottati fosfatanti trimetallici atti a deporre uno strato di fosfato di ferro pesante.

Si potranno inoltre utilizzare in tali cicli misti dei sigillanti a base silanica, che come abbiamo visto permettono di incrementare le resistenze in nebbia salina dei particolari verniciati e sono applicabili su tutti i metalli.

Infine, se i materiali da processare dovranno sottostare a cicli più complessi e dovranno offrire standard qualitativi elevati, anche il più tenace dei contoterzisti dovrà rassegnarsi e cercare soluzioni chimiche ed impiantistiche ottimali per ogni singolo materiale.

5.3 La fosfatazione



Immagine 10: particolari resi resistenti alla corrosione mediante fosfatazione allo zinco

Si tratta di un processo chimico mediante il quale si altera la superficie di un materiale metallico, creando un rivestimento fosfatico di conversione (amorfo oppure cristallino), legato chimicamente al substrato. Si intende così sfruttare le proprietà di questi composti per le seguenti sostanziali ragioni:

- favorire l'adesione della successiva verniciatura: aumenta la microrugosità superficiale;
- migliorare la resistenza alla corrosione: la fosfatazione genera uno strato protettivo che separa che si interpone

tra il metallo e l'ossigeno;

- in alcuni casi, come ad esempio nella trafilatura, è usata per ridurre l'attrito tra il metallo lavorato e la macchina e conseguentemente il rischio di grippaggio.

5.3.1 LA FOSFATAZIONE PROPRIAMENTE DETTA

La fosfatazione è principalmente (ma non esclusivamente) condotta su superfici di ferro, ghisa o leghe ferro/carbonio. Tale lavorazione consiste nell'immergere il particolare in una soluzione diluita di acido fosforico e fosfati metallici; in alternativa, l'operazione può non richiedere un bagno (statico o a rotobarile): difatti la soluzione può anche essere nebulizzata mediante impianti a spruzzo.

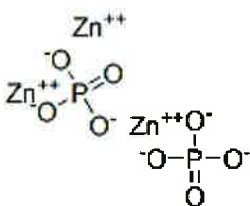
Nella fosfatazione propriamente detta, la deposizione è cristallina. Nel migliore dei casi, i cristalli avranno forma rotondeggiante; in alternativa saranno aghiformi. La fosfatazione per immersione è maggiormente auspicata rispetto quella a spruzzo poiché scongiura la formazione di cristalli aghiformi. Il sistema a immersione fornisce risultati superiori anche perché è maggiormente efficace in zone poco accessibili, come ad esempio nel caso degli scatolati.

L'acido fosforico ed i sali reagiscono con la superficie del particolare formando uno strato di fosfati. La deposizione dei fosfati sulle superfici è favorita dalla loro bassa solubilità a pH medi oppure bassi. I sali fosforici di ferro, zinco o manganese sono dissolti in una soluzione

ne di H_3PO_4 . Quando tale soluzione entra in contatto con un particolare in ferro o in acciaio, si verifica la classica reazione tra acido e metallo, che rapidamente esaurisce gli ioni H_3O^+ , innalzando il pH e causando la precipitazione dei sali fosforici sulla superficie metallica.

Quale che sia la tipologia dell'impianto, l'operazione di fosfatazione deve essere tale da garantire uno strato uniforme, dello spessore di 5-10 μm , compatto e composto da cristalli di piccole dimensioni. Il pezzo, a fine trattamento, deve risultare rivestito da uno strato grigio uniforme esente da striature, ossidi o chiazze di untuosità. Questo implica un ciclo molto complesso, composto da varie fasi di sgrassaggio (prima della fosfatazione), risciacquo (prima e dopo la fosfatazione), ma anche di passivazione (dopo la fosfatazione), per far fronte ad ulteriori richieste in termini di resistenza alla corrosione.

L'impianto di sgrassaggio-fosfatazione è anch'esso assai complesso e richiede, oltre a notevoli investimenti per la realizzazione e spese per prodotti chimici, acqua ed energia, un attento monitoraggio parametrico, con frequenti analisi dei bagni e conseguenti ripristini. Richiede inoltre l'eliminazione dei fanghi che si creano nella vasca di fosfatazione e in quelle di sgrassaggio.



Di tutti i tipi di fosfatazione, quella che offre i migliori risultati in termini di resistenza alla corrosione e di presa della vernice è la fosfatazione ai sali di zinco. Soprattutto nell'ambito della verniciatura, è utilizzata laddove il mercato richieda una qualità eccelsa del manufatto verniciato. Tale soluzione, che definiamo estrema, permette la deposizione di uno strato cristallino di fosfato di zinco (variabile da 2 a 5 g/m^2) altamente protettivo.

Nel caso in cui si vogliono ottenere resistenze elevatissime in nebbia salina (2), pari ad almeno 1000 ore, si dovrà prevedere inoltre un'ulteriore stadio di passivazione che molto spesso, almeno nel settore auto, prevede l'impiego di sostanze attive quali cromo esavalente e successivi risciacqui.

(2) La camera a nebbia salina è un esempio di prova di corrosione: si tratta di un'apparecchiatura all'interno della quale il materiale che si vuole testare è sottoposto ad un ambiente ad elevata concentrazione salina; in questa maniera è possibile simulare il comportamento del materiale in ambienti marini.

5.3.2 IL FOSFOSGRASSAGGIO

Quando siano sufficienti risultati più modesti, ad esempio per leghe leggere o parti in ferro da impiegare in interni, si ricorre a fosfatazioni a sali di ferro non cristallini (amorfi): richiedono solo due-tre passaggi e trovano applicazione anche in unità monostadio.

Quando a tali fosfatazioni leggere si affianca uno sgrassaggio, esse prendono il nome di fosfosgrassaggi.

Si definisce fosfosgrassante un prodotto chimico che svolga la seguente azione sulla superficie del materiale: dapprima, grazie alla presenza di tensioattivi e solventi all'interno della formulazione, avviene la rimozione degli inquinanti quindi si verifica la deposizione di uno strato di fosfato di ferro amorfo avente pochi micron di spessore. Tale conversione chimica avviene in seguito all'azione dell'acido fosforico libero e alla presenza di acceleranti che favoriscono la deposizione dello strato di fosfato.

L'acido fosforico tende a portare in soluzione ioni ferro, asportandoli dalla superficie del materiale; tali ioni, unitamente ai fosfati presenti, tendono a depositarsi sul substrato metallico come fosfati di ferro.

Normalmente tali soluzioni fosfosgrassanti vengono applicate a spruzzo, geometria dei particolari permettendo, poiché la loro natura acida non permette una forte azione sgrassante. Quest'ultima, infatti, viene incrementata notevolmente dall'azione meccanica indotta dalla pressione con cui la soluzione viene spruzzata sui particolari di produzione. La temperatura ottimale di utilizzo varia dai 50 ai 60° C; i tempi di contatto consistono solitamente in due o tre minuti.

Normalmente è possibile impiegare un solo risciacquo successivo allo stadio di fosfosgrassaggio a patto che questo sia costantemente ricambiato.

Condizione intermedia tra il fosfosgrassaggio e fosfatazione propriamente detta è la cosiddetta fosfatazione al ferro pesante. Nonostante il nome lasci intendere altro, tale pratica è più vicina al fosfosgrassaggio, in quanto lo strato di conversione è amorfo, sebbene sia più spesso dal doppio al triplo rispetto al bagno tradizionale, grazie all'utilizzo di particolari acceleranti.

Il maggior spessore del rivestimento ottenuto permette una barriera più elevata contro l'eventuale innesco di fenomeni di ossidazione e contemporaneamente un ancoraggio più duraturo nei confronti del film di vernice.

5.4 Tecniche di verniciatura su metallo

In contesto industriale esistono sostanzialmente due tipologie di verniciatura, a seconda che si usino:

- vernici liquide;
- vernici in polvere.

5.4.1 VERNICIATURA A LIQUIDO

La verniciatura a liquido risponde a una vasta gamma di soluzioni; principalmente conferisce una particolare finitura al particolare trattato, rendendone la superficie liscia e lucida, protetta da uno strato di pellicola con proprietà anticorrosive e resistenti ad agenti chimici, quali ad esempio detersivi e lubrificanti.

Riguardo le finalità estetiche, uno dei vantaggi di questo tipo di verniciatura è la completa assenza di limiti di tinte e colori.

Le modalità di deposizione degli strati (usualmente definiti "mani") di vernice sono numerose e diversificate: a seconda della tipologia della verniciatura e del particolare da trattare, ad esempio si possono usare rulli, pennelli, pennellesse od aerografi. Però, l'applicazione delle vernici liquide (a base solvente o acquosa) con finalità industriali avviene normalmente mediante l'utilizzo di pistole a spruzzo in impianti che



Immagine 11: operatore al lavoro in una cabina pressurizzata

sommariamente distinguiamo tra:

- cabine pressurizzate;
- cabine a velo d'acqua;
- cabine a secco.

Nelle cabine pressurizzate l'aria è opportunamente filtrata, riscaldata ed in leggera sovrappressione, per impedire l'ingresso di polvere dall'esterno: un ambiente ideale per una verniciatura di qualità.

Normalmente sono costituite da un locale per la verniciatura ed uno, separato, per l'essiccazione dei pezzi. L'aria viene immessa in cabina mediante un plenum con filtri ad alta efficienza. L'elevata superficie del plenum riduce la velocità di immissione, e di conseguenza le turbolenze all'interno della cabina.

I gruppi di pressurizzazione sono montati esternamente. L'aria può essere riscaldata con acqua calda, vapore o mediante generatori alimentati a gas o a gasolio. L'aspirazione degli overspray può avvenire a pavimento oppure predisponendo delle pareti filtranti lungo un lato della cabina.

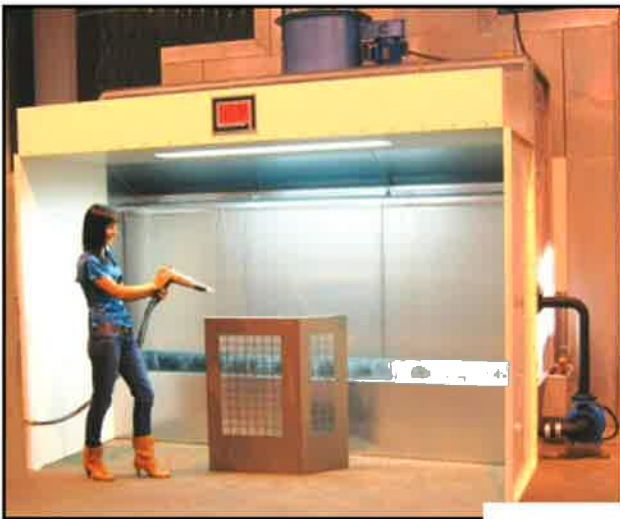


Immagine 12: operatrice al lavoro in un velo d'acqua

La cabina a velo d'acqua è composta da una struttura di pannelli che creano una camera nella cui parete frontale è predisposta la parete a velo d'acqua. Il pavimento è costituito da grigliati in acciaio, sotto i quali possono essere alloggiati dei filtri di tipo paint-stop, per trattenere l'over-spray prodotto durante la verniciatura.

Gli scivoli del gruppo di filtrazione sono alimentati a caduta naturale da delle vaschette poste in alto, alimentate da una pompa di ricircolo posizionata nella vasca di raccolta inferiore. Si crea così un velo

d'acqua continuo che garantisce un primo abbattimento delle particelle di vernice mescolate all'aria.

L'aspirazione avviene attraverso dei ventilatori posti sulla sommità dei gruppi di filtrazione, opportunamente dimensionati per garantire la velocità ideale dell'aria in cabina. L'aria aspirata viene infine fatta passare attraverso dei filtri ed espulsa all'esterno del locale, nel pieno rispetto delle norme ambientali



Immagine 13: cabine a secco di varia cubatura

vigenti.

Le cabine a secco, pur avendo struttura simile a quelle a velo d'acqua, impiegano solamente filtri del tipo "arresta vernice". Si trovano principalmente nelle falegnamerie e carpenterie metalliche. Le cabine di verniciatura sono progettate per abbattere gli over spray a mezzo filtrazione a secco. L'utilizzo delle cabine di verniciatura a secco e la loro caratteristica costruttiva varia con il variare delle diverse tipologie di vernici utilizzate durante la fase di verniciatura.

Le strutture delle cabine a secco sono realizzate con diverse tipologie di materiali: lamiera zincata, acciaio inox, polipropilene, pannelli coibentati. Anche i sistemi di abbattimento a secco e i circuiti forzati dell'aria da filtrare variano con il variare delle vernici utilizzate nei diversi settori applicativi. Principale obiettivo delle cabine di verniciatura a secco è quello di trattenere, nei circuiti di filtrazione, tutto il materiale verniciante che non si deposita nel pezzo verniciato garantendo il rispetto delle normative vigenti in materia di emissioni tossiche e un adeguato ambiente di lavoro.

5.4.2 VERNICIATURA A POLVERI

La verniciatura a polveri è un procedimento di rivestimento di superfici metalliche con un film organico, effettuato a scopo decorativo e/o di protezione dalla corrosione e da agenti aggressivi. I pezzi in lavorazione vengono ricoperti di polvere verniciante a base di resine sintetiche, la quale aderisce per effetto elettrostatico. I particolari così trattati sono fatti passare in un forno, dove la vernice prima fonde e poi polimerizza, generando uno strato aderente.

La verniciatura a polvere si effettua in impianti attrezzati che prevedono:

- un nastro trasportatore aereo a catena, dove vengono appesi i pezzi da verniciare;
- un sistema di lavaggio e pretrattamento dei pezzi;
- un forno di polimerizzazione;
- cabine di applicazione con pistole elettrostatiche, o triboelettriche.

Trova una vasta applicazione a livello industriale, in quanto dal punto di vista qualitativo è di facile applicazione e dal punto di vista ecologico e dell'ambiente di lavoro elimina il problema dei solventi. Però, dato il procedimento necessario per il cambio del colore, la produzione viene normalmente eseguita a grandi lotti colore.

Analogamente alla verniciatura al liquido, viene generalmente applicata ai seguenti materiali:

- acciaio;
- alluminio;
- ferro zincato.

Le vernici utilizzate possono essere:

- epossidiche: offrono ottima resistenza meccanica, chimica e alla corrosione. Queste caratteristiche prestazionali si possono ottenere anche a basse temperature d'indurimento, per esempio 15 minuti a 130°C (temperatura del metallo). L'inconveniente principale è che le resine epossidiche hanno scarsissima resistenza all'esposizione ai raggi UV;



Immagine 14: scafo in alluminio verniciato con resina epossidica

- a base di poliesteri: le vernici in polvere poliestere sono i prodotti d'elezione per l'applicazione su elementi di finitura esterni perché hanno una buona resistenza ai raggi UV. Per tradizione, un'altissima resistenza agli agenti atmosferici esterni era la peculiarità degli acrilici, ma i recenti sviluppi della tecnologia dei poliesteri permettono a questa classe di prodotti di offrire una resistenza pari ad almeno 5 anni di esposizione in Florida. I poliesteri offrono una buona resistenza alla corrosione su un adeguato strato di pretrattamento, ma non allo stesso livello delle epossidiche. Per tradizione, i poliesteri sono fatti indurire a temperature comprese tra i 160° e i 200°C;
- ibridi (eossi-poliesteri): spesso gli ibridi rappresentano un'alternativa economica alle polveri epossidiche. La resistenza alla corrosione non è così buona come quella di una polvere epossidica ma le altre caratteristiche prestazionali sono simili. Gli ibridi sono in grado di produrre film con ottima distensione e vengono spesso utilizzati come primer. Dato che gli ibridi hanno scarsa resistenza ai raggi UV occorre assicurarsi che le mani di finitura siano completamente opache ai raggi UV;
- acriliche: indipendentemente dalla forma fisica, tali polveri rappresentano da tempo il sistema normalmente adottato dai prescrittori del settore auto per quanto riguarda le mani di finitura della scocca. Sotto questo aspetto, le vernici in polvere non differiscono dalle altre tecnologie di verniciatura. I sistemi acrilici offrono ottima resistenza ai raggi UV e resistenza chimica, ottima distensione, ma la resistenza meccanica è inferiore a quella dei sistemi poliesteri. Attualmente, i sistemi acrilici sono forniti utilizzati da alcune delle più importanti case automobilistiche per la finitura delle scocche delle autovetture. Occorre sottolineare che la tecnologia dei sistemi acrilici copre un'ampissima gamma di tecniche di formulazione, compresa quella dei cosiddetti ibridi acrilici/poliesteri. Questi ibridi (da non confondere con gli ibridi epossidici/poliesteri) rappresentano un compromesso tra la resistenza meccanica dei poliesteri e la durabilità esterna degli acrilici. I sistemi acrilici hanno perso terreno nel comparto delle applicazioni su elementi di finitura esterni rispetto ai sistemi poliesteri a durabilità prolungata a causa del minor costo dei poliesteri.



Immagine 15: cerchioni di moto verniciati con poliesteri

5.5 Possibili difetti

A seguire elencheremo i difetti di verniciatura più diffusi. Le cause sono principalmente legate a errato o insufficiente pretrattamento, ad errate diluizioni, alle modalità di applicazione della vernice ed anche a quelle di asciugatura del film.

- difetti da essiccazione lenta: la pro-



Immagine 16: vernice sfogliata da una superficie

blematica dell'essiccazione lenta si verifica quando lo smalto (o anche le mani intermedie) impiegano troppo tempo per indurire;

- sfogliamento è un difetto di verniciatura per mancata aderenza e scagliettatura. In sostanza la vernice si sfoglia, interamente o fra mano e mano. Nel 90% dei casi, lo sfogliamento è dovuto alla mancanza di pulizia superficiale o all'uso di prodotti sgrassanti non idonei o ancora alla non corretta cottura della vernice;
- graffi: il difetto può generarsi a causa di una carteggiatura con grana troppo grossa sulla mano precedente nel caso dei metalli, oppure smalto troppo secco e di basso spessore;
- bruciatura: le cause che possono far insorgere tale difetto di verniciatura sono:
 - lo spessore del film di vernice è sovradimensionato;
 - non sono stati rispettati i tempi di appassimento fra mano e mano;
 - si è usato un diluente troppo rapido e/o la spruzzatura è troppo secca oppure a pressione troppo alta.

Anche le lampade di essiccazione a raggi infrarossi troppo vicine possono generare bruciature, come anche iniziare l'essiccazione (con forno o lampade) senza rispettare l'appassimento;

- macchiature e rigature sono difetti di verniciatura riconducibili a ombreggiature, fiammature, affioramenti e sbiancamenti. Sono tipiche dei metallizzati o dei perlati.
- puntinatura: si presenta come antiestetiche discontinuità dello strato colorato: piccoli forellini o gruppi di puntini;
- schivatura: la verniciatura presenta visivamente dei crateri, degli alveoli o i cosiddetti "occhi di pesce"; si evidenziano dopo la spruzzatura dello smalto o del trasparente;
- difetti da scarsa copertura: quando lo spessore di vernice è troppo basso, il prodotto non è coprente e la mano di fondo (o lo stucco) si intravede sotto lo smalto;
- colatura: è un difetto riconducibile a insaccature, ad eccesso di spessore ed a velature, specialmente su bordi e spigoli.
- effetto a buccia di arancia: consiste in una insufficiente distensione con aspetto granulato.

5.6 La sverniciatura

Per sverniciatura si intende un qualsiasi processo atto a rimuovere la vernice da un particolare, sta a dire a disgregare il film di pigmento sino a farne venir meno l'adesione con la superficie.

Esistono tre metodi principali di sverniciatura: la termica, la meccanica (sabbatura) e la chimica. Esistono varie tipologie di sverniciatura termica:

- sverniciatura a caldo: è effettuata con una pistola termica (una sorta di fon molto più potente di quello comune) che viene passata sulla vernice. Questa si dilata e si frattura, sì da essere rimossa manualmente tramite un raschietto. In ambito



Immagine 17: ganci incrostati da numerose mani di vernice

industriale, sono utilizzati degli impianti che prevedono forni per termosverniciatura, detti forni pirolitici. Il processo avviene ad una temperatura tale da non alterare le caratteristiche meccaniche e dimensionali dei pezzi: al massimo 420/450°C. Tutti i forni sono dotati di post-combustore per il trattamento dei gas liberati durante il processo di pirolisi, in modo da ottenere valori di concentrazione delle emissioni al di sotto dei limiti previsti dalle normative;

- sverniciatura a letto fluido: è considerata una tra le tecnologie migliori per la sverniciatura dei metalli. Consiste nel posizionare il particolare da lavorare in un letto di sabbia rovente. L'azione congiunta termica e abrasiva della sabbia, riscaldata a 400/450° C e in continuo rimescolamento, provoca la graduale piroscissione della vernice. I prodotti di trasformazione gassosi sono ulteriormente post-combusti mediante contatto con la fiamma di riscaldamento della sabbia.
- sverniciatura criogenica: La sverniciatura criogenica si basa sulla bassissima temperatura dell'azoto liquido. Il pezzo da sverniciare viene immerso per 1-2 minuti in una vasca di azoto liquido (temperatura di circa -196 °C), subisce un raffreddamento istantaneo e si contrae. La differente contrazione della vernice rispetto al supporto causa spaccature e fessurazioni, che ne provocano il distacco. Successivamente, una leggera azione meccanica provvede a rimuovere completamente la vernice dal pezzo;

La sabbiatura è un procedimento meccanico con il quale si rimuove la vernice attraverso l'abrasione dovuta ad un getto di sabbia ed aria.

Talvolta è utilizzata nella fase finale della sverniciatura criogenica, dopo l'immersione in azoto liquido, per eliminare le tracce di vernice ancora attaccate al supporto. In ogni caso, il singolo pezzo non ha bisogno di alcuna preparazione particolare per subire la sabbiatura, mentre componenti già assemblate potrebbero dover essere smontate per consentire di ripulire anche le superfici altrimenti non raggiungibili.

Una volta ben fissato (per evitare che si sposti sotto la spinta del getto) il pezzo può essere sabbiato. Direzioneando il getto verso il pezzo e con passate uniformi, il sabbiatore libera la superficie della vecchia vernice.

La sverniciatura chimica è un tipo di sverniciatura che avviene tramite l'applicazione di un composto chimico aggressivo nei riguardi dello strato di vernice, su tutta la superficie da sverniciare. Il solvente maggiormente utilizzato negli svernicianti fino agli anni 2000 era il cloruro di metilene: attualmente però, come abbiamo già visto per altri suoi utilizzi sinora trattati, è stato praticamente messo al bando per la sua tossicità. Nel paragrafo successivo, dedicato ad approfondire la sverniciatura chimica, tratteremo nel dettaglio le attuali alternative agli svernicianti a base solvente. Una particolare applicazione pratica in ambito industriale riguarda la sverniciatura dei telai e dei pezzi mal riusciti: difatti, l'introduzione di nuove tecnologie di applicazione delle vernici e l'automazione delle operazioni di carico e scarico dei manufatti richiedono un gancio pulito e non deformato. I sempre più elevati standard di qualità e la convenienza data dal recupero dei manufatti, a discapito della loro rottamazione, hanno creato l'esigenza di disporre di metodi di sverniciatura economicamente vantaggiosi, ecologicamente sostenibili e tecnicamente validi.

5.6.1 LA SVERNICIATURA CHIMICA: GLI SVERNICIANTI

Con il nome svernicianti sono indicati i prodotti chimici (liquidi o in gel) impiegati per rimuovere la vernice dai diversi manufatti da riportare a nudo.

Una corretta gestione degli impianti di verniciatura prevede la periodica rimozione della vernice accumulata sulle apparecchiature di applicazione (pistole), su ganci e bilancelle. La sverniciatura dei manufatti si rende necessaria principalmente per recuperare quelli difettosamente verniciati o rovinati in fase di stoccaggio o montaggio post verniciatura.

I prodotti che sono stati impiegati in passato sono molto efficaci per la rimozione della vernice ma, essendo a base di solventi clorurati e fenoli, sono di difficile impiego per i vincoli posti dalle norme di tutela ambientale e di igiene del posto di lavoro. In alcuni casi, il loro impiego è imprescindibile, però, vendono quindi ancora prodotti e forniti. Per tutti gli altri casi sono stati messi a punto prodotti alternativi,. Si tratta di prodotti per lo più alcalini:

- a base acquosa, se impiegati su manufatti di ferro;
- a base solvente, se impiegati su manufatti di alluminio, zama o magnesio.

Sono efficaci a temperature comprese tra i 20° C ed i 70° C. L'efficacia del prodotto è condizionata dalla modalità di impiego.

5.6.2 LA SVERNICIATURA CHIMICA: LE ATTREZZATURE ED IL PROCESSO

Tradizionalmente i prodotti svernicianti vengono impiegati in vasche all'occorrenza termostatate. I pezzi vengono semplicemente immersi nel liquido, dove comincia l'attacco del film di vernice. Sul fondo della vasca si accumula un fango palabile, costituito da sverniciante e vernice, che viene poi rimosso con sistemi di defangazione e, all'occorrenza, ridotto ad uno strato solido per disidratazione. Un impianto di sverniciatura chimica può essere composto da:

- vasche: sono realizzate in ferro o acciaio inossidabile. Sono dotate di un fondo inclinato che facilita l'evacuazione dei fanghi attraverso un collettore aperto manualmente. Il riscaldamento della soluzione è fornito da resistenze termostatate. L'idrocinesi della soluzione è generata o insufflando aria dal fondo della vasca o azionando un agitatore meccanico a pale. Per applicazioni speciali vengono proposte vasche ad ultrasuoni (per diminuire il tempo di trattamento) o rotobarili (quando devono essere sverniciate minuterie);
- lavatrici: sono realizzate da ditte impiantistiche specializzate nel settore del lavaggio industriale. Adattando il principio del lavaggio e risciacquo a spruzzo alle caratteristiche e peculiarità della sverniciatura chimica, il ciclo di trattamento viene accorciato nei tempi e completamente automatizzato;
- impianti in linea: tra la zona di scarico dei manufatti verniciati e quella del carico dei manufatti ancora grezzi trova posto o una vasca ad ultrasuoni o un tunnel a spruzzo, dove la vernice depositata sui ganci viene eliminata. Si tratta di un'azione simultanea chimica e meccanica (ultrasuoni o impatto dello sverniciante



Immagine 18: vasca di sverniciatura



Immagine 19: defangatore

spruzzato sul pezzo);

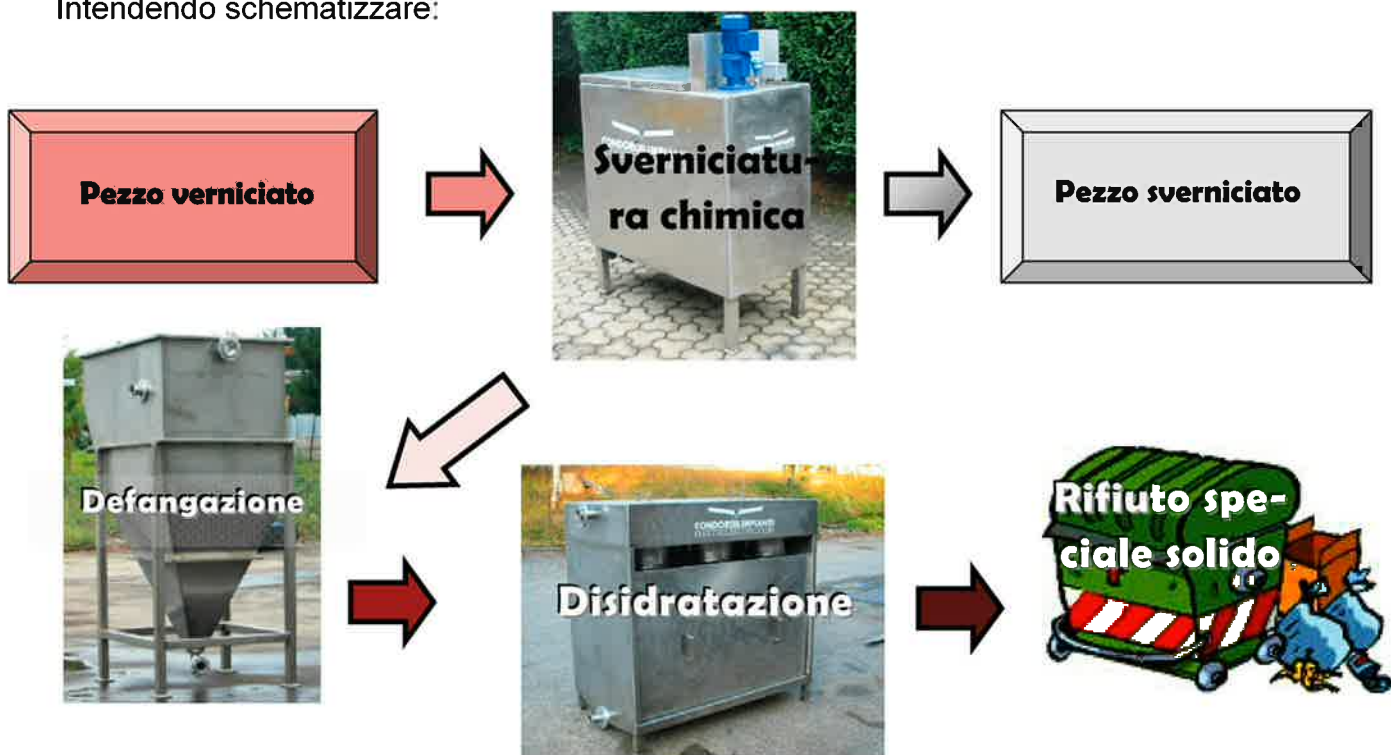
- defangatori: le morchie prodotte ad ogni ciclo di sverniciatura si accumulano in forma di fango sul fondo delle vasche di raccolta (siano esse le vere e proprie unità di sverniciatura o i serbatoi di accumulo delle lavatrici). Per evitare di dover ricorrere alla loro rimozione manualmente, vengono installati dei decantatori, collegati alle vasche di trattamento. Periodicamente, tutto lo sverniciante viene trasferito al decantatore, nel cui cono si depositano le morchie che vengono poi smaltite o ulteriormente disidratate;



Immagine 20: disidratatore

- impianti di disidratazione: per ridurre il volume dei rifiuti allo smaltimento possono essere impiegati impianti di disidratazione più o meno automatizzati. Si può andare dalla semplice disidratazione in sacco drenante a sistemi più complessi e costosi, come filtri pressa o sottovuoto.

Intendendo schematizzare:



5.7 La cataforesi, cenni

Un processo a metà strada tra la passivazione e la protezione delle superfici metalliche è la cataforesi. Ricorda per certi aspetti la protezione mediante film plastico, con la sostanziale differenza che lo stesso è permanente, svolgendo la funzione di un vero e proprio strato passivante. Si tratta di un trattamento superficiale (tecnicamente una verniciatura) in grado di conferire a elementi in ferro, acciaio e altre leghe (conduttori di corrente) una notevole resistenza alla corrosione. E' caratterizzata dal deposito uniforme di una resina epossidica o acrilica sulla superficie dell'elemento, assicurando per lungo tempo una straordinaria protezione nei confronti degli agenti chimici e di altri tipi di attacchi, permettendo inoltre una migliore adesione delle vernici di finitura. La resina acrilica si differenzia

dalla epossidica perché può rimanere a contatto diretto con gli agenti atmosferici mantenendo le caratteristiche tecniche. Con questo trattamento si assicura una maggiore protezione dalla ruggine.

Questa tecnologia è molto diffusa nel settore dell'industria automobilistica.

Per inciso, si ricorda il procedimento di anaforesi, concettualmente uguale, nel quale le polarità sono però invertite; questa tecnologia è oggi utilizzata quando si desidera deporre uno strato di resina più sottile: circa 10/15 μm rispetto ai circa 30 μm della cataforesi.

5.8 La verniciatura su plastica, cenni

Nella preparazione di superfici in materiale plastico da destinare alla verniciatura, trovano impiego prodotti di lavaggio che consentono di rimuovere sporchi di natura generica e i residui dai distaccanti e prodotti con elevata carica ionica, da utilizzare per rendere conduttiva la superficie della plastica nei processi di verniciatura elettrostatica.

Come prodotti di lavaggio, trovano principale impiego formulati a base di solventi e prodotti evaporabili, mentre come agenti conduttivi sono utilizzati generalmente sali di ammonio quaternari e amminosilani.

Per quanto riguarda la sverniciatura di manufatti da recuperare, sono stati sviluppati prodotti specifici che preservano il materiale base pur consentendo la rimozione sia della vernice che dall'eventuale deposito di alluminio sottovuoto.



Immagine 21: giocattolo in plastica verniciata

* * *

CAPITOLO SESTO

La Lubrificazione

6.1 La lubrificazione nelle lavorazioni per asportazione: generalità; 6.2 Caratteristiche e tipi di lubrificante nelle lavorazioni per asportazione; 6.3 Prodotti chimici per la deformazione a freddo; 6.4 Lubrificanti per specifiche operazioni di lavorazione.

6.1 La lubrificazione nelle lavorazioni per asportazione: generalità

Quando si iniziò a praticare il taglio dei metalli si faceva uso della potenza manuale e le velocità erano basse. Non era richiesto alcun fluido da taglio. Con l'introduzione di macchine comandate meccanicamente e con l'aumento delle velocità, divenne subito evidente che il calore sviluppato poteva provocare l'abbassamento della durezza degli utensili da taglio limitando così la loro prestazione. Più di un secolo fa si comprese che era possibile una più rapida rimozione di metallo se si applicava qualche sistema di raffreddamento. Il raffreddante più ovvio era l'acqua, che era molto efficace ma aveva lo svantaggio di causare la corrosione. Di conseguenza si fecero dei tentativi per ridurre la formazione di ruggine. Uno dei più riusciti di questi consisteva nell'aggiungere all'acqua della soda comune, ma poi occorreva fare attenzione per evitare l'accumulo dei cristalli conseguente all'evaporazione del fluido, in quanto i cristalli di soda possono essere abrasivi, specialmente, quando sono mescolati con la polvere metallica proveniente dalle operazioni di taglio.



Pressoché contemporaneamente, si trovò che si poteva usare una emulsione di sapone in acqua. Questa era molto più soddisfacente della soluzione di acqua e inibitore antiruggine, che comunque trova ancora utilizzo ai giorni nostri. L'emulsione ha buone proprietà anti-ruggine e non lascia residui abrasivi o corrosivi. In aggiunta a questo, essa presenta delle proprietà lubrificanti naturali che le soluzioni inorganiche non possiedono. Le emulsioni a base di acqua, preparate con i cosiddetti oli emulsionabili, sono ancora i fluidi da taglio più comunemente usati, anche se sono state notevolmente sviluppate per ottenere delle utili proprietà sussidiarie. Si è stimato che per i tre quarti di tutte le operazioni normali di lavorazioni meccaniche si possono efficientemente utilizzare gli oli emulsionabili. La loro funzione principale è ancora quella di raffreddare l'utensile da taglio e spesso ci si riferisce ad essi semplicemente come a dei raffreddamenti.

L'altro grande gruppo di fluidi da taglio consiste di sostanze organiche che hanno minore capacità di raffreddamento, ma che sono più efficaci nel ridurre l'attrito. Le prime tra queste ad essere usate furono i grassi naturali come il lardo, il sego e la sugna. Queste non erano convenienti per applicazioni in grandi quantità e furono subito rimpiazzate da sostanze simili in forma liquida. Si trovò in particolare che l'olio lardino era molto efficace. Esso permetteva una migliore finitura superficiale del pezzo ed anche aumentava la vita dell'utensile. Il suo svantaggio principale era la tendenza a diventare rancido.

Un maggiore progresso si fece durante la guerra 1914-18, quando c'era scarsità di grassi di tutti i tipi e si trovò che una miscela di olio grasso e olio minerale manteneva le buone proprietà lubrificanti del grasso ed allo stesso tempo aveva una migliore stabilità. Questo

“olio minerale-lardino”, che talvolta neppure conteneva il lardino, fu molto largamente usato e rimane oggi uno dei tipi più importanti di fluido da taglio.

Per alcune operazioni leggere si possono usare oli minerali senza additivi, ma per una vasta gamma di applicazioni un olio minerale miscelato con un olio grasso dà una miglior vita dell'utensile e una miglior finitura superficiale. Il successivo importante sviluppo fu l'aggiunta, a questi oli miscelati, di zolfo e più recentemente di cloro e fosforo. Si trovò che questi additivi “E. P.” (estrema pressione) consentono il taglio sotto condizioni più severe.

Questi fluidi basati su oli minerali sono normalmente conosciuti come oli puri o tal quali, sia che contengono additivi o no, a differenza delle emulsioni acquose che sono costituite da dispersioni colloidali in acqua dei cosiddetti oli “emulsionabili”. Nei paesi anglosassoni questi ultimi vengono impropriamente chiamati soluble oils (oli solubili). Queste due grandi categorie comprendono praticamente tutti i fluidi da taglio correntemente usati. Essi costituiscono all'incirca la metà di tutti i lubrificanti usati nell'industria della lavorazione dei metalli. Gli altri lubrificanti usati nel taglio sono soluzioni sintetiche, soltanto per la rettifica o per qualche applicazione speciale dove la visibilità è un fattore molto importante, ed alcuni gas e solidi che hanno funzioni speciali.

Sebbene la classificazione di massima dei fluidi da taglio sia molto semplice, nella scelta del fluido più adatto per una particolare applicazione intervengono molte complesse considerazioni. Sono stati sviluppati moltissimi tipi speciali di fluidi da taglio e la scelta tra di essi può essere molto difficile. Normalmente si dà fiducia alla raccomandazione di un fabbricante di oli, basata sulla sua precedente esperienza in applicazioni similari.

La scelta di un fluido da taglio è influenzata da molti fattori, ma la gamma è ristretta dagli

obiettivi principali: rimuovere il metallo rapidamente e produrre un soddisfacente risultato finale. Poi si deve aver presente che gli utensili per il taglio dei metalli devono essere periodicamente riaffilati: può quindi essere antieconomico tagliare a velocità molto alta se l'utensile si usura rapidamente e deve essere frequentemente riaffilato.

6.1.1 GAMMA DI VELOCITÀ DI TAGLIO NELL'IMPIEGO COMUNE

Il principale effetto di un aumento della velocità di taglio è quello di aumentare la temperatura dell'utensile in prossimità della zona di taglio.

I seguenti valori di velocità si possono considerare rappresentativi della ordinaria pratica industriale, anche se in particolari circostanze sono possibili delle ampie variazioni. Si è supposto che fosse fornita una appropriata lubrificazione, i cui dettagli verranno discussi nella



Immagine 1: punta di utensile in widia

sezione sulle caratteristiche del lubrificante.

Per filettare (maschiare) sono usate velocità molto basse, da pochi metri al minuto, fino a 7 m/min. Le seghe alternative e circolari operano solitamente a velocità tra 20 e 40 m/min., che rappresentano anche la gamma usata per la maggior parte delle forature e delle torni-

ture a punta singola di materiali ferrosi con impiego di utensili in acciaio rapido e super-rapido (HSS). Si tratta di leghe Fe-C molto dure.

Velocità molto più elevate sono consentite da utensili a base di carburi cementati (1) e cioè fino a circa 170 m/min. per tornitura parallela e circa 70 m/min. per fresatura.

(1) Il Widia, anche conosciuto come carburo cementato, Carboloy o metallo duro, è un materiale utilizzato nelle lavorazioni meccaniche consistente di particelle dure di carburo di tungsteno inglobate in una matrice metallica.

La natura intermittente del taglio in operazioni come la fresatura riduce la temperatura media dell'utensile, ma aumenta il rischio di danni per rottura. Gli utensili di stellite (lega di Co-Cr-W) hanno una durezza elevata che si mantiene ad alte temperature e sono ampiamente usati a velocità comprese tra quelle adatte per utensili in HSS e quelle per utensili in carburi cementati.

Gli utensili ceramici tagliano a velocità superiori ai 300 m/min in operazioni leggere. Velocità molto più elevate sono usate per la rettifica, dove il carico è molto leggero e per ciascuna passata viene rimossa una quantità relativamente piccola di materiale. Sono comuni velocità superficiali tra i 1300 ed i 2000 m/min.

La velocità di taglio per le leghe non ferrose sono generalmente più elevate di quelle per le operazioni corrispondenti su acciaio. Gli ottoni possono essere torniti a 50-80 m/min con utensili in acciaio al carbonio e le velocità raccomandate per l'alluminio sono di 80-130 m/min. Se si usano utensili in carburi cementati, gli ottoni possono essere tagliati a 100-300 m/min e l'alluminio a 500-1200 m/min.

6.1.2 SEVERITÀ DELL'OPERAZIONE

Dal punto di vista della lubrificazione, la severità dell'operazione dipende principalmente dalla temperatura generata. Questa aumenta all'aumentare della velocità, ma anche delle forze in gioco, della durezza del materiale e/o del volume di metallo rimosso.

Nella piallatura e fresatura, la profondità di penetrazione dell'utensile è conosciuta come profondità di passata; nella tornitura, la dimensione corrispondente è l'avanzamento per giro.

La tornitura è considerata generalmente una operazione meno severa della foratura. Questo perché, a parità di calore generato, la temperatura alla punta dell'utensile sarà meno elevata. A differenza della tornitura, nella foratura:

- è ridotta la perdita di calore per conduzione lungo l'utensile;
- non vi è raffreddamento per ventilazione;
- vi è un più difficile accesso per il fluido raffreddante.

La filettatura per maschiatura è invece più severa della foratura, poiché:

- i volumi operanti dell'utensile sono piccoli;
- le facce dell'utensile sono quasi completamente racchiuse;
- vi è una elevata sollecitazione per deformazione nel pezzo, che aumenta la pressione sull'utensile. L'aumento di temperatura di questo ne provoca una dilatazione con ulteriore pressione sulle facce dell'utensile.

Poiché il raffreddamento è pressoché inesistente nella maschiatura, si è soliti usare velocità ridotta ed applicare un lubrificante che sia più spiccatamente attivo in confronto ai lubrificanti usati per la tornitura. In pratica, i lubrificanti per maschiatura sono normalmente sol-

forati. Gli utensili per fresatura, per contro, sono liberamente esposti e possono essere pienamente e vantaggiosamente sfruttate le proprietà raffreddanti degli oli emulsionabili.

6.2 Caratteristiche e tipi di lubrificante nelle lavorazioni per asportazione

6.2.1 CAPACITÀ RAFFREDDANTE

La funzione principale di un fluido da taglio, per la maggior parte delle operazioni, è ancora quella di ridurre la temperatura dell'utensile in modo che non si riduca la sua durezza. Ciò non è quindi necessario quando il materiale dell'utensile conserva una elevata durezza alla sua temperatura di lavoro. Carburi cementati, allumina e punte di diamante non richiedono dunque raffreddamento. In effetti, con questi utensili non si dovrebbero usare fluidi da taglio a base di acqua poiché il rapido raffreddamento che si ha quando l'utensile esce dalla zona di taglio può provocare un cedimento fino a rottura a causa di shock termico o fatica.

Un aspetto importante del processo di strisciamento nel taglio dei metalli è costituito dal fatto che una superficie di truciolo esposta di fresco viene in contatto con la faccia dell'utensile con notevole pressione. L'azione di energica "pulitura" svolta dal truciolo che scorre sopra l'utensile tende a rimuovere dalla superficie di quest'ultimo ogni strato di contaminante. Queste condizioni insieme con lo stesso movimento tangenziale favoriscono la saldatura tra il truciolo e l'utensile. Se la temperatura alla interfaccia supera la temperatura di ricristallizzazione del materiale del truciolo, in relazione al breve intervallo di tempo in gioco, viene facilitata una forte adesione. Sull'utensile si forma un tagliente, detto tagliente di riporto.

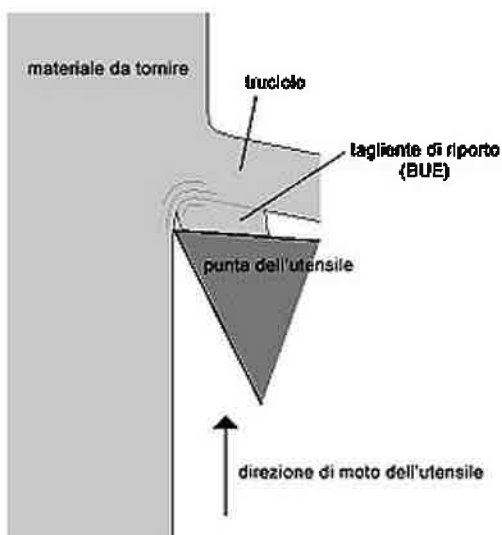


Immagine 2: schema di come si forma il tagliente di riporto

Quando vi è una tal adesione si ha un aumento della forza di taglio e un deterioramento della topografia superficiale sul pezzo finito; l'effetto finale è analogo a quello prodotto tagliando con un utensile ottuso. Il raffreddamento generale sia dell'utensile che del truciolo ridurrà la tendenza alla formazione di saldature. Tuttavia alle basse velocità si può formare un tagliente di riporto senza che esso aderisca alla faccia dell'utensile ed infatti a basse velocità si sono trovati molto comunemente dei taglienti di riporto. Questi taglienti di riporto non aderenti sono influenzati più dalle qualità dei lubrificanti che dalle proprietà raffreddanti del fluido, ma può essere necessario che la temperatura della faccia dell'utensile sia sufficientemente ridotta perché la lubrificazione sia efficace. Per esempio,

la maggior parte dei lubrificanti organici cedono a temperature superiori a circa 200° C.



Immagine 3: lavorazione meccanica gravosa che si avvale come lubrorefrigerante di un olio emulsionabile

Il più efficace refrigerante comune è l'acqua. Essa ha un calore specifico circa il doppio di quello degli oli lubrificanti, ha una conduttività termica notevolmente migliore ed un più elevato calore latente di vaporizzazione. Tuttavia, se essa ha la possibilità di arrivare all'ebollizione, occorre fare attenzione per evitare la formazione di sacche di vapore, le quali riducono la trasmissione del calore. A causa della sua bassa viscosità, è facile farla circolare in grandi quantità e ad alte velocità. Anche se l'acqua viene largamente usata come refrigerante negli impianti di lavorazione a caldo, come nel caso dei laminatoi, essa non si può applicare direttamente a sistemi di lavorazione di grande precisione, a causa del pericolo di danni per corrosione. Tuttavia, si può prevenire la ruggine impiegando una emulsione contenente circa il 5% di olio. Questo migliora anche il potere bagnante della superficie e quindi si migliora la trasmissione di calore dal metallo al refrigerante. Questi oli emulsionabili sono in realtà delle sospensioni colloidali in acqua, stabilizzate dall'aggiunta di agenti emulgenti come i sulfonati. Solitamente essi contengono composti antiruggine e possono essere anche miscelati con additivi di estrema pressione. Per tutti gli impieghi di taglio si usa emulsione di olio disperso in acqua piuttosto che una di acqua dispersa in olio e normalmente, per ottenere la diluizione desiderata, l'olio o l'emulsione concentrata dovrebbero essere aggiunti all'acqua. Pur tuttavia alcuni moderni oli emulsionabili formano una emulsione olio-in-acqua anche se si aggiunge acqua all'olio. Il tipo più comunemente usato è un liquido opaco di aspetto lattiginoso contenente olio in proporzioni variabili tra 1:10 e 1:40. Questo olio emulsionabile "per impieghi generali" può essere usato per molte operazioni di taglio purché esse non siano eccessivamente severe. Esso si raccomanda per lavori su macchine semiautomatiche o al tornio normale per operazioni come semplice tornitura, stacciatura, troncatura, segatura, foratura e fresatura, con acciai

o con la maggior parte dei metalli con esclusione del magnesio e delle leghe contenenti zinco. Per questi ultimi è necessario usare oli emulsionabili particolari per evitare macchiature o corrosione.

Il secondo tipo di olio emulsionabile è trasparente o almeno traslucido. Questi oli sono usati a basse concentrazioni (da 1:50 a 1:100) per operazioni in cui sia desiderabile poter osservare il taglio continuamente. Questo tipo di emulsione può essere usata per tutti i tipi di lavoro quali tornitura, fresatura, segatura e rettifica. E' tuttavia più costoso del fluido lattiginoso per impieghi generali e viene perciò impiegato soltanto quando è necessario

6.2.2 CAPACITÀ LUBRIFICANTE

Se la temperatura interfacciale è sufficientemente bassa, o se può essere tenuta sufficientemente bassa con un appropriato raffreddamento, è possibile ottenere notevoli vantaggi con la lubrificazione degli utensili da taglio, ma se le temperature sono elevate i lubrificanti hanno scarso effetto. Qualche volta si usano oli minerali puri per lavorazioni semplici di ottone, alluminio e zinco, su torni automatici. Questi oli hanno una capacità raffreddante inferiore a quella dell'acqua e danno solo una lieve azione lubrificante, ma non causano macchiature o corrosione. Essi sono adatti anche per applicazioni leggere dove l'aspetto della superficie è importante. Per operazioni di taglio più severe è essenziale aggiungere composti grassi o E. P. agli oli minerali base.

Questi oli composti "puri" o "tal quali" vengono usati per operazioni pesanti a velocità basse o moderate. In queste, come in tutte le applicazioni di lavorazione meccanica, l'accessibilità alla zona di lavoro è un fattore di grande importanza. Per agire efficacemente come lubrificante, il fluido deve raggiungere la zona di lavoro in quantità adeguate e deve penetrare il più possibile tra le superfici. E' desiderabile una bassa viscosità per facilitare l'alimentazione di fluido con tubo o a getto e la sua rimozione dalla regione di lavoro. Tuttavia, per alcune operazioni, è necessario usare un fluido di alta viscosità che viene applicato lentamente e che non si ricupera. Il taglio pesante di ingranaggi e la maschiatura sono di questa categoria. La viscosità di un olio composto è determinata principalmente da quella dell'olio minerale base.

6.2.3 QUALITÀ ACCESSORIE DEL LUBRIFICANTE



Immagine 4: olio lubrificante minerale intero ad elevata viscosità

Quando si sceglie un fluido da taglio si devono considerare altri fattori oltre alla capacità refrigerante e lubrificante. La viscosità è già stata menzionata. Questa è strettamente associata col tipo di operazione. Per la tornitura è di solito desiderabile avere una copiosa alimentazione di fluido e si preferisce una bassa viscosità in quanto il fluido può essere pompato e filtrato facilmente. In operazioni come il taglio di ingranaggi mediante creatore o maschiatura, l'utensile si muove lentamente e si possono applicare direttamente

sull'utensile dei fluidi viscosi. In realtà per questo tipo si possono usare anche dei grassi e qualche volta sono anche raccomandate delle paraffine.

La macchiatura e la corrosione possono limitare la scelta del fluido da taglio. E' anche importante considerare la possibile corrosione della stessa macchina utensile o di componenti ad essa associati come le valvole nel circuito di alimentazione del fluido. Alcuni fluidi possono deteriorarsi dopo un servizio prolungato e possono anche generare sostanze corrosive. Per esempio, se gli oli clorurati vengono esposti per lunghi periodi all'aria umida, vi può essere pericolo di formazione di acido cloridrico ed alcuni composti di zolfo possono ossidarsi diventando acidi. Si deve avere particolarmente cura per evitare la rottura delle emulsioni con la conseguente separazione delle due fasi di olio e di acqua. I moderni oli emulsionabili sono molto più stabili di quelli di una volta, ma la stabilità può essere inficiata dalla scorretta procedura di diluizione, come quando si versa l'acqua nell'olio senza adeguato mescolamento o quando si miscela in proporzioni errate, oppure quando si usa acqua dura o eccesso di addolcitore di acqua. La decomposizione può essere accelerata dalla presenza del truciolo che è inizialmente in uno stato chimico attivo, provenendo dalla zona di taglio. La filtrazione è perciò importante sia per ragioni chimiche sia per evitare il bloccaggio dei tubi o il danneggiamento della pompa di circolazione.



Immagine 5: bricchetto di trucioli di ghisa

Il truciolo di ghisa è particolarmente soggetto ad assorbire i costituenti oleosi ed indebolisce progressivamente l'emulsione. Il truciolo d'acciaio può decomporre gli additivi grassi nei fluidi emulsionabili o nei fluidi da taglio, riducendo la loro efficacia. La maggior parte delle operazioni di lavorazione meccanica comportano la presenza di molti metalli differenti (per es. il mandrino, l'utensile e il pezzo) e perciò non si devono ignorare gli effetti elettrochimici.

Vi sono molti pericoli fisiologici associati ai fluidi da taglio, anche se l'uso corretto di sostanze propriamente miscelate può eliminare questi pericoli per la maggior parte degli operatori.

Gli operai che sono di costituzione allergici a certe sostanze, possono non essere in grado di adoperare alcuni fluidi. Il rischio più ovvio è rappresentato dalle dermatiti, ma, se si prendono normali precauzioni nel caso di ferite aperte, la maggior parte dei fluidi da taglio sono del tutto sicuri. Alcuni componenti dei fluidi da taglio permettono la riproduzione di batteri. Alcuni di essi possono essere dannosi come pure possono generare odori sgradevoli. L'odore viene associato allo sviluppo di batteri anaerobici, che può essere evitato insufflando aria nel serbatoio di alimentazione anche se questa è soltanto una risoluzione parziale del problema. I fluidi che tendono a formare gomme dovrebbero ovviamente essere evitati nelle lavorazioni fatte con un sistema di circolazione d'olio ed anche la schiuma può causare inconvenienti. Se si forma un blocco di aria in conseguenza di accumulo di schiuma, l'adduzione di fluido si può interrompere bruscamente con serie conseguenze. Per controllare o prevenire questo fenomeno si possono usare agenti antischiama. La formazione di fumi dipende dal fluido e dalla temperatura ed è particolarmente probabile che essa sia fastidiosa con oli di bassa viscosità. Se si ha una eccessiva emissione di fu-

mo viene impedita la visibilità e vi può essere pericolo per la salute. La fumosità può essere controllata da un misuratore di flusso, ma se essa ha luogo si rimedia normalmente passando a un lubrificante meno volatile oppure riducendo la severità dell'operazione.

6.3 Prodotti chimici per la deformazione a freddo

La lubrificazione nella deformazione a freddo dei metalli rappresenta una parte piccola ed altamente specializzata della tecnologia della lubrificazione. In primo luogo la situazione fisica è differente per il fatto che uno dei due componenti del sistema di attrito, cioè il pezzo, è sottoposto a una deformazione plastica, mentre nel caso della lubrificazione convenzionale, entrambi i componenti rimangono essenzialmente nel campo delle deformazioni elastiche. La presenza della deformazione plastica rende necessario riconsiderare i meccanismi base relativi all'attrito e alla lubrificazione.

In secondo luogo gli obiettivi della lubrificazione durante la lavorazione dei metalli sono complessi.

Le ragioni per cui si interpone un materiale lubrificante tra il materiale base che deve essere lavorato e gli utensili o stampi che producono la deformazione possono essere elencate come segue:

- Riduzione dell'attrito. Sebbene valori elevati dell'attrito portino a perdite di potenza non necessarie e aumentino i carichi applicati alle attrezzature, questi fattori non sono sempre di grande importanza. I costi della potenza spesso rappresentano solo una piccola aliquota del costo totale per portare a termine una operazione di lavorazione. Il risparmio ottenuto con una piccola riduzione del coefficiente di attrito può essere trascurabile. Analogamente, una diminuzione nel carico di lavoro può non avere alcuna conseguenza reale a meno che la diminuzione sia così forte da permettere il trasferimento di un dato lavoro su una macchina più piccola e più leggera. In alcuni processi vi è tuttavia un vantaggio ben definito a lavorare con il carico più basso possibile. Esempi di tali processi sono la trancitura e la estrusione a freddo, dove gli sforzi imposti possono raggiungere la resistenza a rottura del materiale dell'utensile; la laminazione a freddo di nastro sottile, dove carichi elevati causano distorsioni elastiche indesiderate nel laminatoio; operazioni di trafilatura possono portare alla rottura del prodotto. D'altra parte si deve anche rilevare che un coefficiente di attrito troppo basso può anche causare delle difficoltà. Nella laminazione, per esempio, il materiale da lavorare non può essere trascinato nel laminatoio se il coefficiente di attrito non supera un certo valore minimo;
- Riduzione dell'usura. La riduzione dell'usura dell'utensile è di importanza più o meno grande a seconda del costo dell'utensile stesso e a seconda delle tolleranze e della finitura superficiale richieste al prodotto. Velocità di usura particolarmente basse sono essenziali nelle operazioni finali eseguite con stampi sagomati; altrimenti i prodotti avranno dimensioni errate. Un lubrificante per lavorazione metallica, oltre che per ridurre l'usura impedendo il contatto metallo/metallo sulla interfaccia pezzo/utensile, può anche essere



Immagine 6: utensile da taglio usurato

richiesto perché agisca come strato a cuscino capace di ridurre gli effetti delle sollecitazioni da impatto oppure perché agisca come isolante termico per la protezione degli utensili dai danni conseguenti al contatto col metallo caldo.

- Realizzazione della finitura superficiale richiesta. Grazie alle loro proprietà di impedire il contatto metallo/metallo, i lubrificanti possono prevenire sul prodotto lo sviluppo di superfici segnate e scadenti. Tuttavia non basta produrre semplicemente una superficie non danneggiata; può essere richiesto un aspetto brillante e riflettente oppure opaco e ciò è fortemente influenzato dal lubrificante impiegato.
- Controllo della temperatura. Nelle operazioni di lavorazione a freddo si deve spesso usare un lubrificante/raffreddante per la rimozione del calore generato dalla deformazione plastica (e la quantità di calore più piccola generata dalle perdite per attrito), per evitare il deterioramento delle proprietà del prodotto e per impedire un innalzamento incontrollato della temperatura che renderebbe inefficace il lubrificante.
- Controllo del cambiamento di forma. In alcune lavorazioni la forma del prodotto è collegata alla forma degli utensili. L'estrusione e lo stampaggio con stampi chiusi ne sono esempi ovvi. In altri casi, come nello stampaggio di preparazione tra stampi piani e nella laminazione di sgrassatura, soltanto parte del metallo è in contatto con gli utensili; le superfici libere assumono una forma dipendente dal sistema di sollecitazioni applicato, il quale a sua volta è influenzato dal coefficiente di attrito. Un importante esempio è la lavorazione di piattine, dove il rapporto di allungamento longitudinale e l'espansione laterale sono molto influenzati dal lubrificante in uso.
- Controllo della distribuzione della sollecitazione nel prodotto. Agendo sul sistema di sforzi applicati, il lubrificante può influenzare la distribuzione delle sollecitazioni interne del prodotto.



Immagine 7: matassa di piattine

Il cambio del lubrificante può perciò modificare l'entità delle sollecitazioni interne come pure le proprietà meccaniche generali del prodotto. Può così influire anche sulla tendenza alla rottura del materiale in lavoro.

L'importanza relativa di questi vari fattori deve essere ben valutata nella scelta di un lubrificante per una particolare lavorazione metallica poiché è frequente il caso in cui possono essere contemporaneamente soddisfatte tutte le varie esigenze. Per esempio un olio spesso e viscoso per laminazione può essere molto adatto alla riduzione del coefficiente di attrito e quindi del carico di laminazione, ma può non essere indicato per ottenere un laminato ben riflettente. Naturalmente si deve ricorrere a un giusto compromesso. Scegliendo un lubrificante per lavorazione metallica si devono tener presenti anche altri fattori: il più importante dal punto di vista tecnico è relativo al fatto che il lubrificante non deve macchiare o corrodere i prodotti. Particolarmente quando questi devono avere una finitura brillante dopo una lavorazione a freddo, si deve adottare un lubrificante che si possa facilmente rimuovere prima della ricottura oppure che possa volatilizzarsi nei primi stadi del processo di ricottura senza lasciare residui dannosi o che rovinino l'aspetto della superficie. I fattori rimanenti influenzanti la scelta del lubrificante sono fundamentalmente economici. Per stabilire i costi totali di lubrificazione si devono mettere in conto molte voci comprendenti il

costo principale, la possibilità di un minor ritmo produttivo dovuto a un lubrificante meno buono, la facilità di applicazione e di rimozione, i costi di capitale delle attrezzature per la circolazione ed il recupero del lubrificante, gli eventuali costi aggiuntivi per ridurre rischi d'incendio o pericoli per la salute degli operatori.

6.4 Lubrificanti per specifiche operazioni di lavorazione

Tutti i processi di lavorazione dei metalli sfruttano il comportamento plastico dei metalli e delle leghe metalliche per cambiare la forma dei materiali di partenza in una forma più utile. A parte questo i vari processi di lavorazione dei metalli hanno pochi elementi in comune. Il cambiamento di area superficiale può essere considerevole, come nell'estrusione e nella laminazione, o trascurabile come nella imbutitura profonda. Gli sforzi di contatto possono essere molto elevati (laminazione di nastro sottile) o molto piccoli (piegatura). Il materiale da lavorare può essere in contatto con utensili rigidi stazionari (trafilatura di filo), con materiali teneri deformabili (stampaggio con matrici di gomma) o con nessun utensile del tutto (come nella fase di deformazione della formatura idraulica).

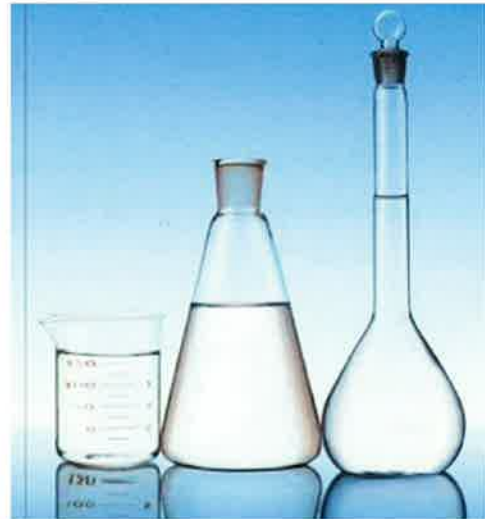


Immagine 8: olio minerale bianco

Le velocità del movimento relativo possono essere molto alte (trafilatura di filo ad alta velocità) o molto basse (coniatura). Le temperature possono essere molto varie, da quelle prossime al punto di fusione (estrusione a caldo di super leghe) fino a quelle molto inferiori allo zero ("crioformatura").

Si aggiunga a questo elenco il fatto che vengono sottoposti ai progetti di lavorazione moltissimi metalli o leghe differenti, molti dei quali richiedono considerazioni individuali, e si concluderà che è quasi impossibile generalizzare sui lubrificanti che devono essere impiegati nelle operazioni di lavorazione dei metalli.

6.4.1 TIPOLOGIE DI LUBRIFICANTI

I lubrificanti si possono classificare in gruppi. Gli oli minerali puri a base di idrocarburi sono relativamente stabili e possono essere usati come film protettivi contro la ruggine e la corrosione. Essi non forniscono una lubrificazione untuosa (o limite) e vengono impiegati da soli soltanto come lubrificanti per lavorazioni metalliche leggere. Gli oli grassi, di origine animale o vegetale, contengono sostanze polari e forniscono una buona lubrificazione untuosa. Essi si ossidano facilmente dando luogo a prodotti che provocano ispessimento e formazione di depositi e incrostazioni. Sono spesso sgradevoli da usare a causa del loro odore. Vengono spesso impiegati direttamente dei composti polari come alcuni sali metallici di acidi grassi. Gli oli per lavorazione dei metalli più largamente usati sono oli composti costituiti da un olio minerale base con aggiunte di oli grassi, acidi grassi, ecc. per conferire proprietà di lubrificazione untuosa. Nei composti per trafilatura vengono frequentemente usati altri additivi E. P. , basati su composti che contengono zolfo, fosforo e cloro. La loro efficacia in altre lavorazioni è discutibile ed i loro svantaggi – velocità di usura accelerate e macchiatura – rendono necessario evitare il loro uso indiscriminato.

Saponi asciutti, grassi (saponi dispersi in olio minerale) e paraffine vengono impiegati nelle operazioni di trafilatura sia da soli che in varie combinazioni con acidi grassi liberi o altri lubrificanti untuosi.

Dove è di primaria importanza l'azione di raffreddamento, vengono preferiti fluidi a base di acqua.

Trovano largo impiego le emulsioni fatte con oli emulsionabili, sia da sole che con l'aggiunta di composti polari. È importante la composizione chimica dell'acqua usata per fare l'emulsione: un contenuto troppo elevato di impurezze può provocare la rottura dell'emulsione e la possibile macchiatura del prodotto. Sono state usate soluzioni acquose di sapone per la trafilatura; più spesso esse vengono usate semplicemente come mezzo per applicare il sapone che viene poi essiccato sul filo prima della trafilatura. I lubrificanti solubili in acqua hanno il vantaggio di essere facilmente rimossi dopo l'operazione. Gli oli sintetici hanno trovato finora solo piccole applicazioni nelle lavorazioni metalliche. Tuttavia i materiali sintetici applicati come film secchi stanno acquistando importanza. Per esempio, il basso coefficiente di attrito del politetrafluoroetilene (PTFE) può mantenersi tale sotto condizioni di lavorazione dei metalli. Mentre i lubrificanti untuosi ed E. P. si possono considerare operanti attraverso la formazione di un film solido, il vero lubrificante classico a film solido rimane la grafite. Poiché la grafite aderisce bene alle superfici metalliche, essa viene spesso impiegata per il pretrattamento di utensili, stampi e matrici, come additivo per gli altri lubrificanti a temperatura ambiente e, particolarmente, come lubrificante per operazioni a temperature elevate. Sfortunatamente la grafite non può essere facilmente rimossa alla fine del processo di lavorazione. Compresi in questa classe dei solidi lamellari vi sono il bisolfuro di molibdeno ed altri composti inorganici recentemente sviluppati. Film di metalli teneri (piombo, rame) sono stati impiegati come lubrificanti in operazioni di trafilatura molto difficoltose: il costo dell'applicazione e della rimozione gioca a loro sfavore. Materiali solidi inerti, quali gesso, mica e talco, vengono spesso aggiunti come sostanze riempitive o di carica a composti di trafilatura per mantenere una separazione fisica tra pezzo e stampi. L'esempio migliore dell'impiego come lubrificante di un solido fondente è rappresentato dal vetro nel processo Sejournet di estrusione a caldo. Per finire si devono menzionare i pretrattamenti superficiali che sono usati non necessariamente per produrre un film lubrificante, ma per aumentare l'efficienza di un lubrificante applicato successivamente. Questi comprendono i rivestimenti alla calce o la leggera ossidazione dell'acciaio prima della trafilatura di filo ed il rivestimento con fosfati prima della trafilatura a freddo.

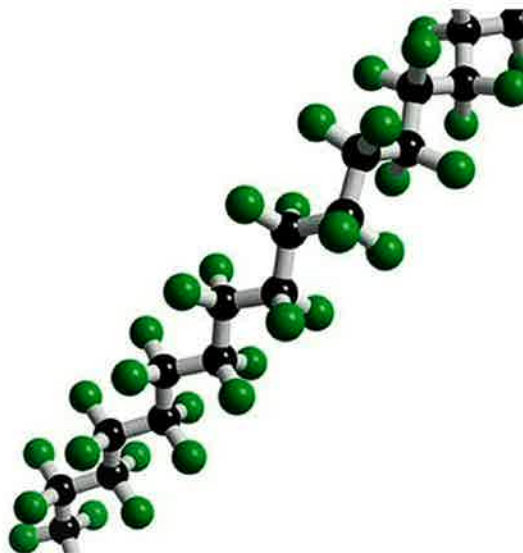


Immagine 9: molecola di politetrafluoroetilene, meglio noto come teflon

Per un dato processo e materiale da lavorare, la scelta di un tipo di lubrificante è spesso semplice, ma la selezione reale di un particolare lubrificante – la sua composizione e la condizione ottimale per il suo uso – è tutt'altro che facile. In una situazione reale si devono prendere in considerazione fattori così numerosi (l'attrezzatura disponibile, il tonnellaggio prodotto, la gamma di prodotti da eseguire con una data attrezzatura, dettagli di trattamenti pre e post lavorazione) da far sì che ciascun problema di lubrificazione debba essere

trattato per conto suo. La scelta finale del lubrificante viene fatta soltanto dopo un'attenta valutazione del lavoro.

6.4.2 ESTRUSIONE

L'estrusione, come è comunemente intesa, è un processo a caldo per ottenere dei prodotti lunghi e semi-finiti di spessore trasversale uniforme partendo da billette fuse di diametro relativamente grande. Essa è largamente usata per le leghe di rame e alluminio ma può essere praticamente applicata a tutti i metalli, dal piombo tenero o puro agli acciai resistenti al calore ed ai metalli ed alle leghe refrattarie. Poiché l'estrusione è un processo in cui viene imposto un alto grado di costrizione meccanica sul materiale in lavoro, le rotture sono meno probabili che in altri processi.

Allo stesso tempo gli sforzi di lavorazione tendono ad essere elevati e possono essere ridotti soltanto operando ad alte temperature. Alti sforzi, alte temperature, o entrambi insieme, comportano seri problemi di lubrificazione.

Solitamente, nell'estrusione a freddo si usano rivestimenti solfati da conversione sui pezzi e saponi o cere come lubrificanti. Invece nell'estrusione a caldo per acciai e metalli refrattari si usa il vetro, che mantiene buona viscosità ad alta T e agisce da barriera termica. Oppure si usa grafite o disolfuro di molibdeno. Per leghe non ferrose si usa lubrificante o al massimo grafite. Se si hanno problemi di adesione al contenitore si usa una camicia di materiale soffice come il rame (canning).

6.4.3 LAMINAZIONE

Fra tutti i processi di lavorazione dei metalli, la laminazione a caldo è di gran lunga il più diffuso.

Fortunatamente, rispetto all'estrusione, la lubrificazione del metallo rovente non costituisce un problema serio. Indubbiamente, a volte è desiderabile un coefficiente d'attrito discretamente elevato, in modo che grandi pezzi di metallo possono essere affermati dai cilindri e possano subire una notevole riduzione di spessore ad ogni passata. Nella laminazione a freddo, al contrario, la lubrificazione riveste un'importanza primaria in quanto serve a ridurre il carico sui cilindri e ad ottenere la voluta finitura superficiale del prodotto. La lubrificazione dei laminatoi, naturalmente, costituisce un argomento a parte. Gli oli viscosi ed i grassi molto consistenti nati per la lubrificazione del laminatoio non devono assolutamente contaminare il lubrificante da laminazione.

Nella laminazione di nastri sottili, dove gran parte del carico dipende dallo stato di deformazione indotto dall'attrito, le condizioni di lubrificazione devono essere controllate accuratamente.

Riguardo la laminazione a freddo, un olio minerale contenente additivi polari è quello che meglio si adatta a fungere da lubrificante standard. Se il fattore più importante è la riduzione del carico sui cilindri, si può aumentare la viscosità dell'olio base. Normalmente però di preferiscono le viscosità più basse in quanto vi è la doppia esigenza di ottenere una superficie lucida e di evitare le macchie.

Gli additivi polari sono di frequente oli grassi; la loro percentuale viene aumentata al crescere della severità della lavorazione. Alcuni composti chimici sintetici stanno sostituendo gli additivi naturali: si può ottenere la riduzione di attrito richiesta senza provocare un attacco chimico ed evitando le difficoltà connesse con l'asportazione del lubrificante e con la macchiatura.

L'avvento dei laminatoi ad alta velocità ha fatto nascere il problema della dissipazione del calore. Il raffreddamento a spruzzo dei cilindri è divenuto una necessità ed ha portato all'uso di emulsioni come lubrificanti da laminazione. Anche con un efficace raffreddamento a spruzzo, la temperatura a cui giunge il materiale lavorato in un laminatoio tandem ad alta velocità per nastro d'acciaio può essere di 200° C. Così diventa indispensabile effettuare un raffreddamento selettivo per mantenere la bombatura dei cilindri. Le emulsioni sono ampiamente usate per la laminazione a freddo del rame e dell'acciaio; esse sono evitate per la laminazione a freddo dell'alluminio, dove è richiesta una finitura superficiale di elevata qualità, a causa della formazione di macchie, anche per il rame e per l'ottone si preferiscono gli oli alle emulsioni.

Un fattore importante è la facilità di impiego e di mantenimento in buone condizioni del lubrificante. Ciò è legato a varie caratteristiche, come facilità di miscelazione, uniformità dell'emulsione, stabilità durante l'uso e durante la circolazione. Nei sistemi a circolazione è importante la depurazione dell'emulsione da effettuarsi per mezzo di filtrazione ed anche i decantazione delle particelle sospese e disoleazione per coalescenza dell'olio libero.

Laminatoi con cilindri a gruppo Sendzimir. Il metodo standard per la produzione di nastro metallico in spessori molto piccoli comporta l'uso di grandi laminatoi, talvolta con quattro o cinque gabbie in tandem per ottenere una produzione elevata. Come già detto, sono richiesti lubrificanti speciali, che diano origine ad un coefficiente d'attrito basso. Un metodo in alternativa per la produzione di nastro sottile con elevata precisione consiste nell'uso di un laminatoio Sendzimir con cilindri a gruppo. Il piccolo diametro dei cilindri di lavoro mantiene relativamente basso il carico totale ed evita l'insorgere di intensi strati di sollecitazione dovuti all'attrito, quindi anche le sollecitazioni dovute all'attrito locali rimangono basse. Per produrre nastro sottile non sono quindi necessariamente richiesti valori dell'attrito estremamente bassi. Infatti, un coefficiente di attrito troppo basso comporterebbe uno svantaggio, ciò perché il secondo ordine di cilindri è normalmente costituito dai cilindri di comando, i quali devono trasmettere il moto a quelli di lavoro tramite i cilindri primi intermedi sfruttando il contatto superficiale.

I lubrificanti più comunemente usati nei laminatoi Sendzimir sono oli minerali di media viscosità, poiché la grande quantità di calore generato deve essere asportata dal lubrificante, vi è una certa tendenza a scegliere oli di viscosità minore anche per gli acciai inossidabili. Sono stati usati oli emulsionabili per la laminazione ad alta velocità di acciai al carbonio, ancora col vantaggio di migliori proprietà di asportazione del calore.

6.4.4 TRAFILATURA

I vari processi di trafilatura di fili, di barre, di tubi, nonché l'imbutitura profonda e lo stampaggio, hanno un elemento in comune: la forza necessaria per eseguire l'operazione viene trasmessa attraverso la parte del materiale che è già stata lavorata. Poiché tale forza non può superare la resistenza meccanica del materiale trafilato, vi è un limite all'entità della deformazione che può essere imposta durante una singola operazione. Nessun miglioramento della lubrificazione o della tecnica di lavorazione può rendere possibile il superamento di una certa deformazione massi-



Immagine 10: alcuni prodotti lubrificanti utilizzati nella trafilatura

ma in ciascuno stadio.

Per raggiungere grandi deformazioni finali, occorre effettuare una sequenza completa di singoli processi. Nella trafilatura dei fili, il materiale può attraversare fino a cinquanta filiere separate. I costi delle filiere tendono ad essere elevati, in parte perché la gran maggioranza delle filiere non è registrabile. Quando l'usura ha raggiunto un valore tale da far superare la tolleranza di lavorazione, la filiera deve essere ritirata dal servizio per essere revisionata (generalmente viene rettificata al calibro immediatamente superiore). Nei processi di trafilatura lo scopo principale della lubrificazione è quindi quello di ridurre l'usura delle filiere e di prevenire l'asportazione di materiale e la rigatura del filo. La lubrificazione al fine di ridurre lo sforzo di trafilatura riveste spesso una importanza secondaria.

Ciascun processo di trafilatura ha caratteristiche proprie e deve essere considerato isolatamente. In questa sede ne è stato prescelto uno: la trafilatura dei fili. La trafilatura delle barre è sostanzialmente simile a quella dei fili, con l'eccezione che le velocità sono molto inferiori, vi è quindi un severo incentivo all'aumento della produzione adottando le massime riduzioni possibili. La combinazione di basse velocità con elevate sollecitazioni sulle filiere rende particolarmente difficile la lubrificazione. Si deve sovente ricorrere a misure estreme, compreso l'uso di vari trattamenti preliminari come la fosfatazione per l'acciaio, l'ossalatazione o la salatura per gli acciai inossidabili e l'adozione di composti per trafilatura viscosi, spesso abbondantemente caricati e contenenti additivi quali grafite, bisolfuro di molibdeno e composti E.P.

La trafilatura dei tubi ha generalmente caratteristiche simili, con l'ulteriore complicazione dovuta al fatto di dovere lubrificare anche la "spina" che lavora l'interno del tubo.

Le tecniche di trafilatura dei fili sono divise in due grandi classi: trafilatura a bagno o trafilatura a secco. Le differenze risiedono principalmente nei pretrattamenti e nei metodi di lubrificazione, ma si estendono anche al disegno dei banchi di trafilatura. La trafilatura a bagno si usa sempre per la produzione di fili sottili. La trafilatura a secco viene normalmente impiegata per i diametri grandi e medi. Il rame costituisce un'eccezione in quanto viene normalmente trafilato in presenza di un fluido, quali che siano le sue dimensioni, benché anche qui le primissime passate sui grandi diametri possano essere effettuate a secco. La lubrificazione nella trafilatura a secco è più efficace che in quella con film fluido, in quanto si può formare un film lubrificante di maggiore spessore; sono possibili maggiori riduzioni per ciascuna filiera senza che l'usura sia eccessiva. La trafilatura a secco è quindi la preferita per i fili di maggiore diametro, per i quali non è molto importante una finitura ottima.

6.4.5 STAMPAGGIO E IMBUTITURA

Lo stampaggio delle lamiera viene eseguito tramite utilizzo di lubrificanti che devono aiutare la deformazione della lamiera senza crearne la rottura. Successivamente, gli oli utilizzati per lo stampaggio devono essere asportati altrimenti creerebbero problemi alle operazioni successive.

L'imbutitura è più esigente in fatto di lubrificazione: oltre a ridurre l'usura degli stampi, ad evitare l'asportazione di materiale ed a ridurre gli sforzi durante l'operazione, il lubrificante determina il modo in cui il metallo scorre entro lo stampo ed ha quindi una influenza importante sulla possibilità di ottenere pezzi con determinate forme e dimensioni. Si utilizzano oli interi, la cui viscosità varia, e di molto, a seconda che la lavorazione (stampaggio o imbutitura qualsivoglia) sia gravosa oppure no.

* * *

CAPITOLO SETTIMO

Il Trattamento delle Acque (1)

7.1 Il trattamento delle acque: generalità; 7.2 Pretrattamento delle acque; 7.3 Impianti di raffreddamento o cooling: generalità; 7.4 Impianti di raffreddamento o cooling: problemi eventuali; 7.5 Circuiti vapore o boiler: generalità; 7.6 Circuiti vapore o boiler: problemi eventuali.

7.1 Il trattamento delle acque: generalità



7.1.1 L'ACQUA

L'acqua è il composto più diffuso in natura ed è il componente principale degli organismi di cui rappresenta in media il 70% del peso. La maggior parte dell'acqua che si trova sul pianeta Terra è, ovviamente, negli oceani e solo una piccola parte è temporaneamente "immagazzinata" sulla terraferma: nei laghi, nei ghiacciai e nel sottosuolo.

L'azione combinata del riscaldamento solare e della gravità garantiscono la circolazione continua dell'acqua: quella della superficie oceanica evapora, forma le nubi e cade sui continenti sotto forma di neve, pioggia e grandine, formando così ghiacciai, fiumi e laghi. I fiumi trasportano l'acqua verso il suolo e quindi al mare. Parte dell'acqua che precipita dal cielo penetra nel terreno, forma corsi d'acqua sotterranei, riemerge e scorre anch'essa verso il mare.

Anche le acque dei fiumi, dei laghi e dei mari, evaporando: forniscono altro vapore all'atmosfera favorendo precipitazioni, ritornando quindi agli oceani concludendo, ma al tempo stesso ricominciando, il suo ciclo.

L'acqua è quindi un elemento essenziale per l'equilibrio della natura ma anche per l'uomo: come bevanda, per l'igiene e come sorgente di energia, materia prima di produzione, via per i trasporti e base delle attività ricreative della vita moderna.

La disponibilità d'acqua, purtroppo, non è inesauribile: ogni giorno sentiamo parlare di surriscaldamento del pianeta e di scarsità idrica dovuta all'esplosione demografica e alle necessità dell'agricoltura e dell'industria: Conseguentemente, è sempre più indispensabile preservarla, controllarla e se possibile accrescerla. Questo ci porta a configurare una serie di principi fondamentali che ci introducono all'argomento "trattamento delle acque", obiettivo di questo capitolo:

- alterare la qualità dell'acqua significa nuocere alla vita dell'uomo e degli altri esseri viventi che dipendono da essa;
- la qualità dell'acqua deve essere tale da soddisfare le esigenze delle utilizzazioni previste, ma soprattutto i requisiti per la salute pubblica; quindi, dobbiamo risparmiarla;
- la buona gestione dell'acqua deve formare oggetto di un piano stabilito delle autorità competenti;
- la salvaguardia dell'acqua implica un notevole sforzo in ricerca scientifica, formazione di specialisti ed informazione pubblica.

7.1.2 COSA SIGNIFICA TRATTAMENTO ACQUE?



Quando si parla di trattamento delle acque, si è portati a pensare che questo riguardi quasi esclusivamente le acque di scarico. Le applicazioni in cui viene utilizzata l'acqua sono invece molteplici; conseguentemente, sono molteplici anche i prodotti chimici per prevenire o risolvere problemi originanti dalle caratteristiche dell'acqua stessa. Infatti, sia essa di rete, di pozzo, depurata, demineralizzata, addolcita o osmotizzata, in relazione al suo utilizzo l'acqua comporta sempre problematiche risolvibili con pochi mg/l di prodotti chimici.

Partendo dalle cose semplici, proviamo a pensare ad esempio al radiatore dell'auto: circola sempre la stessa acqua che, a volte, dobbiamo aggiungere o cambiare totalmente. In linea di principio, il radiatore non dovrebbe rompersi mai, ma se non si manutene bene l'auto, i sali contenuti nel liquido di raffreddamento si depositano, consentendo ad alcuni batteri di creare un buchino, piccolo ma sufficiente a fermare la macchina. Con qualche mg/l di anti-incrostante e disperdente, questo problema non accadrebbe. Sempre nel radiatore potrebbe avvenire un congelamento dell'acqua e, per prevenirlo, siamo soliti ad aggiungere dell'anti-gelo.

Pensiamo anche alle nostre caldaie, a quante volte si incrostanto per le caratteristiche di durezza dell'acqua nelle nostre zone. Basta aggiungere un anti-calcare idoneo ed il problema si risolve.

Nel settore industriale, quando si parla di trattamento delle acque, ci si riferisce principalmente a tre grossi settori:

- raffreddamento o *cooling*;
- riscaldamento o *boiler*,
- depurazione o *waste*.

7.2 Pretrattamento delle acque

Prima di approfondire e sviluppare ognuno dei tre settori in cui è sommariamente suddiviso il trattamento delle acque, è auspicabile dedicare qualche pagina al pretrattamento delle stesse: necessario in molte delle applicazioni sopra indicate, che verrà ripreso e trattato in diverse situazioni in relazione a diversi concetti. Nel caso del *waste*, ove ovviamente il concetto di acqua di alimentazione perde di significato, il pretrattamento va inteso applicato alle acque di reintegro.

Chi più chi meno, ogni pretrattamento prevede alcuni tra gli *step* descritti in seguito.

7.2.1 ADDOLCIMENTO PER PRECIPITAZIONE CON CALCE

Si tratta di un processo usato per ridurre la durezza, l'alcalinità, la silice ed altri contaminanti presenti nell'acqua grezza. Il precipitato viene eliminato mediante sedimentazione e filtrazione e, l'acqua addolcita può essere utilizzata come alimento nelle torri e nei circuiti di raffreddamento oppure nelle caldaie previa demineralizzazione. Con questo trattamento, la durezza calcica può essere ridotta fino a 35 – 50 mg/l come CaCO₃.

Il trattamento con la calce riduce la durezza e l'alcalinità dell'acqua secondo la reazione:

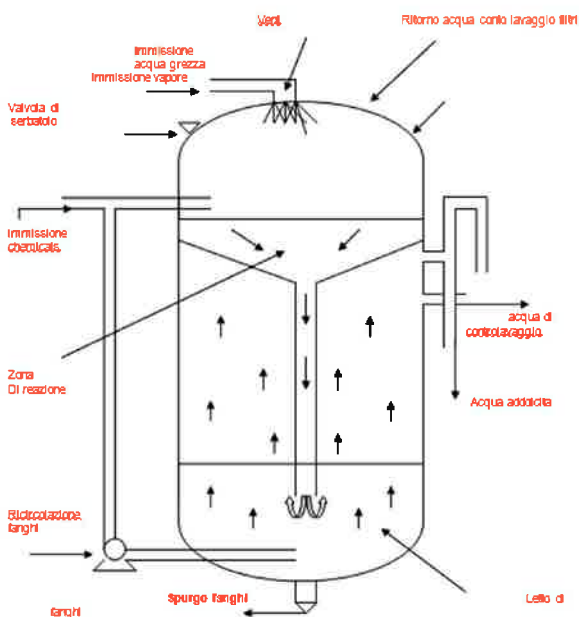


Se l'alcalinità dell'acqua è superiore alla durezza totale, sarà presente allora, del bicarbonato di sodio che potrà essere abbattuto aggiungendo anche solfato di calcio:

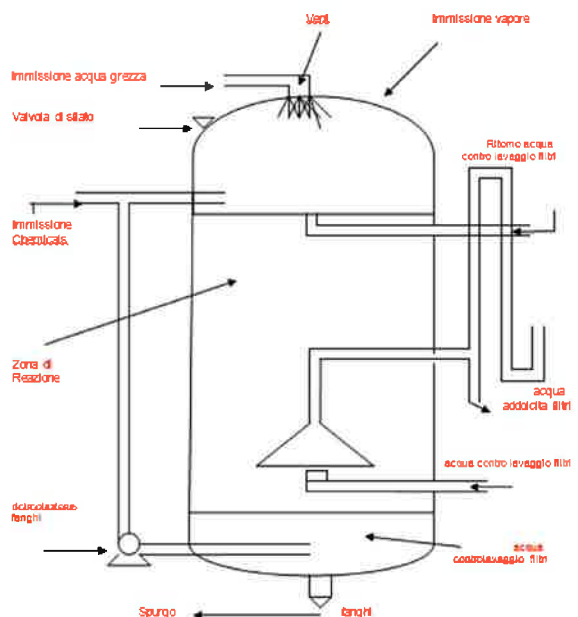
L'addolcimento con calce può essere effettuato:

- a freddo (a temperatura ambiente);
- a caldo (a temperature anche superiori a 100°C).

SISTEMA IN CONTINUO UPFLOW



SISTEMA IN CONTINUO DOWNFLOW



I sistemi di addolcimento con calce idrata a caldo possono essere di due tipi:

- in continuo *upflow*: l'acqua ed i *chemicals*, immessi dall'alto, fluiscono verso il fondo attraverso un tubo discendente. Il livello del letto di fanghi è tenuto sopra del punto di scarica del tubo discendente assicurando così un elevato contatto tra fango e acqua
- in continuo *downflow*: l'acqua ed i *chemicals* vengono immessi dall'alto ed attraversano il *vessel* finchè, invertendo direzione, entrano in un imbuto. In questa fase il fango si separa dall'acqua e precipita sul fondo.

Nell'immagine a monte si apprezzino le differenze tra i due tipi di addolcitore usati. In entrambe i sistemi, l'acqua è nebulizzata dall'alto e riscaldata mediante vapore: così vengono abbattuti ossigeno e anidride carbonica.

La degassazione è una delle caratteristiche distintive salienti tra l'addolcimento a freddo (che non la prevede) e quello a caldo. Un'altra differenza tra i due processi è che in quello a freddo l'acqua in uscita può dar luogo a fenomeni di post precipitazione. Per evitare l'inconveniente, si può stabilizzare l'acqua riducendo il pH da 10.2 a 7.8 mediante aggiunta di acido.

L'addolcimento può essere affiancato ad altri pretrattamenti, quali ad esempio:

- riduzione del cromo esavalente: prima di essere eliminato come gli altri metalli, il cromo esavalente deve subire una riduzione a cromo trivalente con l'utilizzo di bisolfito di sodio o di solfato ferroso o di solfuro di sodio.

Il metodo più utilizzato però è quello con sodio bisolfito a pH 2:



- riduzione di sostanze organiche colorate: se presenti sotto forma di colloidali vengono ridotte mediante adsorbimento dei fanghi;
- riduzione degli oli: vengono ridotti per adsorbimento sui fanghi. Alte concentrazioni di oli (>30 mg/l) vanno eliminate preventivamente perché, per le loro caratteristiche disperdenti possono creare trascinamenti. In questo caso occorre rompere l'emulsione. Per approfondimenti, si rimanda al capitolo dedicato al trattamento delle acque reflue.

7.2.2 LA FILTRAZIONE

La filtrazione è un processo che ha lo scopo di eliminare le eventuali particelle solide rimaste in sospensione; sfrutta il passaggio di una miscela solido/liquido attraverso un mezzo poroso che trattiene la parte solida e lascia passare quella liquida.

Per fare questa operazione è sufficiente far passare il refluo entro filtri costituiti anche solo da sabbia oppure da altri materiali, quali ad esempio antracite, ossidi di ferro, materiali plastici, pomici oppure attraverso reti metalliche o tele.

L'azione filtrante avviene:

- per sedimentazione: le particelle con massa volumica diversa da quella del fluido, sono soggette a forza di gravità. La loro cattura è dovuta al contatto con grani del materiale filtrante;
- per intercettazione: una particella apparentemente nulla che si sposta seguendo il flusso liquido può venire fermata dal grano del materiale filtrante semplicemente per ingombro sterico;

- per diffusione dovuta a movimenti browniani: lo spostamento di particelle piccole è soggetto ad effetti idrodinamici che possono provocarne la migrazione laterale e il contatto con il grano del filtrante.

I fenomeni di ritenzione sono prevalentemente attribuibili alle forze di Van der Waals, nonché a quelle di repulsione delle cariche superficiali presenti sia sulla superficie dei grani filtranti che sulle particelle.

In funzione delle dimensioni delle particelle in sospensione, vengono definiti due tipi di filtrazione:

- la filtrazione di grosse particelle: riguarda le particelle di dimensione superiore a 30 micron, le quali vengono “catturate” per sedimentazione, per intercettazione ed anche per effetti idrodinamici. La loro ritenzione è dovuta a fenomeni di attrito e di spinta del fluido;

la filtrazione di particelle piccole: riguarda particelle con dimensione di circa un micron. La “cattura” avviene principalmente per intercettazione, mentre la ritenzione per le forze di Van Der Waals e forze chimiche.

L'efficienza del processo, dipende da diversi fattori:

- natura, granulometria, porosità del letto filtrante;
- caratteristiche della sospensione da filtrare;
- dimensioni del letto filtrante e tempo di ritenzione all'interno di esso;
- condizioni idrauliche e chimico-fisiche di funzionamento.

In tutti i casi, ogni sistema di filtrazione, deve essere dotato di dispositivi per il lavaggio in controcorrente dei mezzi filtranti per rimuovere quanto trattenuto.

7.2.3 ALTRI PRETRATTAMENTI

Gli ultimi due pretrattamenti salienti che ancora non abbiamo toccato sono lo scambio ionico e l'osmosi inversa. Saranno esaurientemente discussi nel capitolo destinato al trattamento delle acque reflue.

7.3 Impianti di raffreddamento o *cooling*: generalità

Per impianto di raffreddamento si intende un particolare sistema di apparecchiature e/o dispositivi il cui compito è quello di abbassare la temperatura dell'ambiente circostante o di mantenere tale temperatura a valori relativamente bassi. Tale diminuzione di temperatura può essere ad esempio mirata al funzionamento di una macchina o di un'apparecchiatura elettronica.

I circuiti di raffreddamento sono spesso considerati, se non il cuore, quantomeno il “sistema” circolatorio degli stabilimenti. Un corretto trattamento di questi circuiti non solo permette un risparmio di acqua, ma soprattutto consente di salvaguardare le apparecchiature e conseguentemente di ridurre i costi di manutenzione.

Il trasferimento termico dall'elemento da raffreddare al fluido avviene principalmente per convezione, e quindi per scambio di calore sensibile (per i sistemi che non prevedono una transizione di fase del fluido refrigerante) o per scambio di calore latente (nel caso di un cambiamento, come ad esempio avviene nei cicli frigoriferi).

7.3.1 TIPOLOGIA DI SISTEMI DI RAFFREDDAMENTO

Ad un primo livello, i sistemi di raffreddamento a liquido si possono suddividere in:

- sistemi di raffreddamento ad acqua, e soluzioni acquose;
- sistemi di raffreddamento a olio, o simili fluidi apolari;
- sistemi di raffreddamento mediante altri liquidi.

Per i primi sistemi, il liquido refrigerante può essere costituito da semplice acqua. In altri casi è invece una miscela: all'acqua possono venire aggiunte particolari soluzioni, quali antigelo, anticorrosivi ed una serie di altri prodotti, mirati ad evitare problematiche funzionali ai circuiti. In genere, necessitano di un sistema di circolazione del fluido, come una pompa, e lavorano nell'ambito di temperature per cui il fluido rimane allo stato liquido: non troppo oltre il centinaio di gradi.

I secondi sistemi utilizzano diversi tipi di oli, in genere minerali (idrocarburi, oli silicici, cloro e/o fluoro-carburi). A volte sono sistemi semplici, muniti solo di un radiatore e circolazione passiva, e possono lavorare anche a temperature dell'ordine di alcune centinaia di gradi.

Gli ultimi sistemi incorporano una varietà di liquidi, di tipo specifico per l'applicazione in oggetto: da metalli ai sali inorganici fusi. Si cita come esempio il raffreddamento tramite sodio, piombo, o leghe metalliche dei noccioli di reattori nucleari, presenti in alcune tipologie di centrali nucleari, con temperature di esercizio dei fluidi refrigeranti anche prossimi al migliaio di gradi.

In questa sede, focalizzeremo la nostra attenzione sui circuiti di raffreddamento a liquido: la tipologia in assoluto più utilizzata negli stabilimenti industriali.

Esistono diversi tipi di circuiti di raffreddamento a liquido. Nonostante siano basati su diversi bilanciamenti e complicate progettazioni, tutto sommato presentano le stesse problematiche. I più diffusi sono:

- il circuito a perdere, altrimenti detto a passaggio unico;
- il circuito a ricircolazione chiuso;
- il circuito a ricircolazione aperto.

7.3.2 CIRCUITO A PERDERE

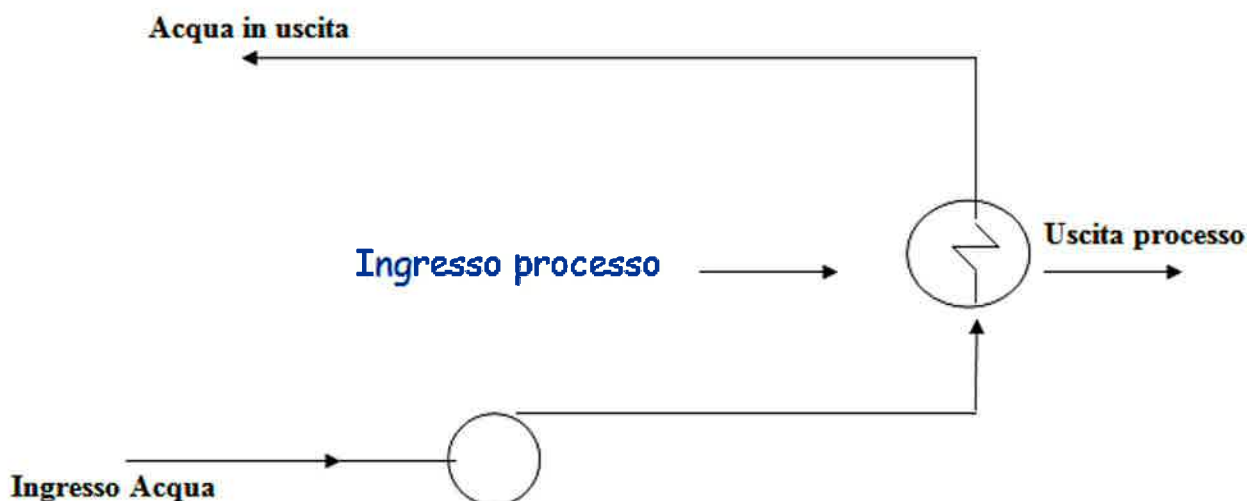
In questi impianti l'acqua entra, raffredda ed esce: in parte ancora in fase liquida (e calda) ed in parte sotto forma di vapore. Tale dissipazione è ovviamente dovuta all'effetto refrigerante del circuito. Si tratta di impianti ormai poco usati, considerando i grandi sprechi di risorse idriche (e di danaro) che comportano.



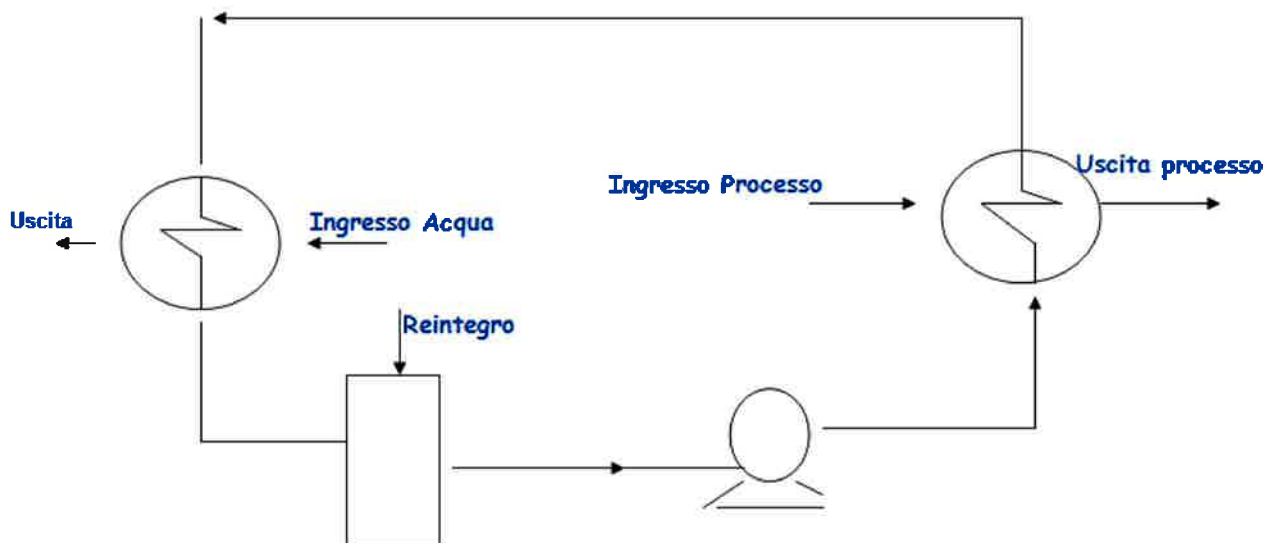
Immagine 1: gigantesca torre di raffreddamento

L'acqua viene pescata mediante una pompa da un bacino idrico (in alcuni casi può trattarsi anche di acqua di mare) oppure origina dall'acquedotto. Non è previsto un ricircolo e per questo tale sistema è anche detto a passaggio unico.

E' lo stesso principio con cui sono raffreddati alcuni motori nautici.



7.3.3 CIRCUITO A RICIRCOLAZIONE CHIUSO



E' uno dei due sistemi di raffreddamento a liquido che prevedono il ricircolo d'acqua. Nel sistema chiuso, il liquido viene mantenuto in modo stagno in un circuito; Conseguentemente, se ne usa una ben determinata quantità, ed i costi sono limitati. Inoltre, per le stesse ragioni le caratteristiche dell'acqua rimangono costanti nel tempo.

L'impianto di refrigerazione dei motori automobilistici sono un buon esempio di sistema chiuso.

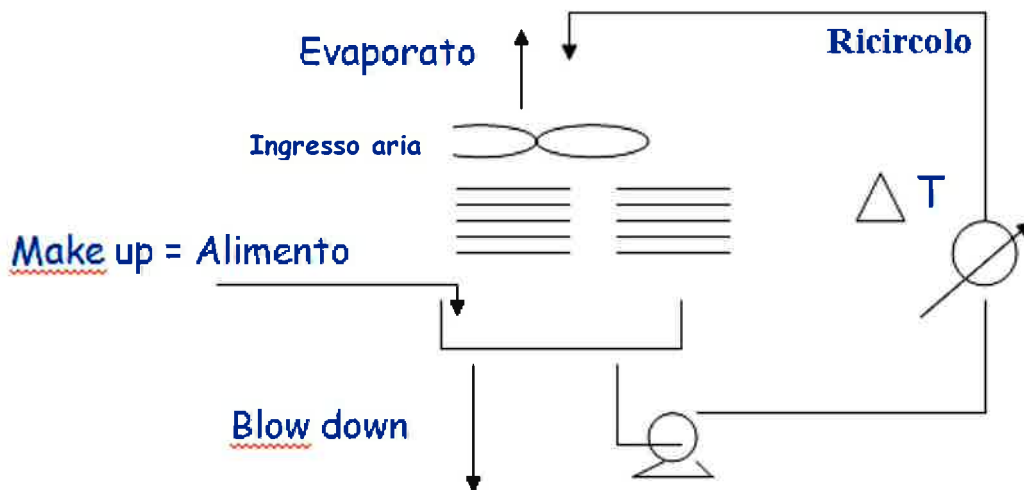
Solitamente sono presenti le seguenti componenti:

- **radiatore**: è costituito da un serbatoio atto a far raffreddare il liquido proveniente dal monoblocco. Esso è costituito da una griglia di tubicini ed alette che, attraverso

il contatto con l'aria esterna, consentono un rapido abbassamento della temperatura del liquido;

- ventola (non sempre presente): aiuta il radiatore nell'operazione di raffreddamento del liquido, qualora il passaggio dell'aria non fosse sufficiente all'abbassamento della temperatura;
- vaschetta d'espansione: è un piccolo serbatoio con due funzioni, l'eventuale rifornimento di liquido mancante nell'impianto di raffreddamento o la raccolta di quello eventualmente in ebollizione nell'impianto, per impedirne la fuoriuscita all'esterno.

7.3.4 CIRCUITO A RICIRCOLAZIONE APERTO



Si tratta dei sistemi più utilizzati in assoluto per raffreddare gli impianti industriali. In questi circuiti, lo scambio termico avviene essenzialmente per evaporazione dell'acqua a contatto con l'aria e dipende dall'umidità di essa. Più precisamente, ne è inversamente proporzionale: tanto più elevata è l'umidità, tanto meno efficiente è il processo.



Immagine 2: torre evaporativa dalle dimensioni contenute

Si tratta di un fenomeno molto comune, facilmente riscontrabile nelle giornate di caldo umido: la sudorazione, il sistema di refrigerazione con cui siamo attrezzati per far fronte al surriscaldamento, diviene inefficace, considerato che l'elevata pressione parziale dell'acqua nell'atmosfera rende difficile l'evaporazione del sudore.

Nel caso degli impianti industriali, per massimizzare la superficie di contatto aria-acqua si usano le torri evaporative.

Una torre evaporativa o di raffreddamento è uno scambiatore di calore (1) gas-liquido nel quale la fase liquida cede energia alla fase gassosa, riducendo così la propria temperatura. Nella grande maggioranza dei casi, la fase gassosa è costituita da aria o vapore d'acqua, mentre la fase liquida da acqua di vario tipo. Lo scambio di

calore può essere effettuato mediante contatto tra le fasi (in questo caso si parla di torre di raffreddamento "tout court") o a superficie in uno scambiatore di calore a tubi, piastre o altro (in questo caso si parla più sovente di batteria di raffreddamento).

(1) in impiantistica, lo scambiatore di calore (o semplicemente scambiatore) è un componente in cui si realizza uno scambio di energia termica tra due fluidi a temperature diverse.

La torre evaporativa a circolazione forzata è di gran lunga il tipo di torre più usato, specie nel raffreddamento dell'acqua. E' costituita da (vedi immagine 2):

- una struttura di contenimento (A), in cemento, metallo o plastiche varie, dotata alla base di aperture (B) per la circolazione dell'aria atmosferica, indotta dal ventilatore (C);
- un sistema di distribuzione dell'acqua, costituito da ugelli di distribuzione (D) e da un riempimento solitamente plastico (E);
- una vasca (F) di raccolta dell'acqua raffreddata.

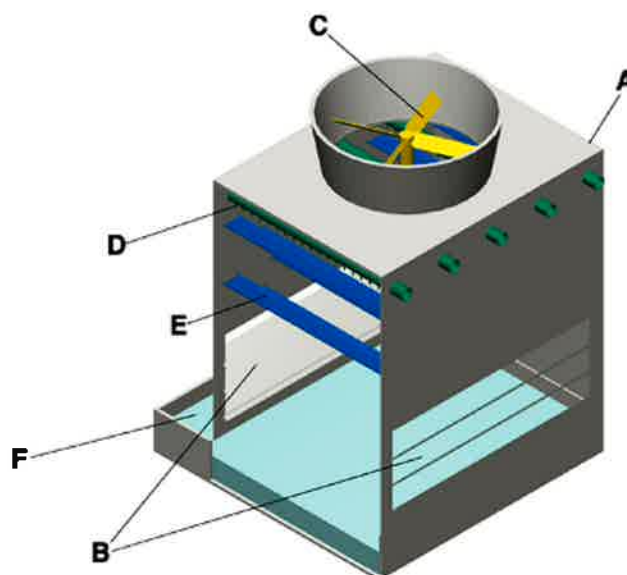


Immagine 3: schema di una torre evaporativa a circolazione forzata

A volte la torre è dotata di una vasca dell'acqua calda, ossia quella che ritorna dal processo; tale vasca è dotata di pompe che rilanciano l'acqua alla torre vera e propria. La circolazione dell'aria è garantita dall'energia spesa nel ventilatore (C). Si preferisce posizionare il ventilatore all'uscita della torre anziché all'entrata (B), perché altrimenti potrebbero crearsi degli anelli di ricircolazione all'esterno della torre, dovuti al fatto che parte dell'aria uscente dall'alto potrebbe essere aspirata dai ventilatori posti in basso. Questo ridurrebbe l'efficienza dell'apparecchiatura. D'altra parte, il ventilatore posto all'uscita (esastore) è soggetto a rapida corrosione ed a guasti dovuti all'umidità dell'aria convogliata, inconveniente ovviamente assente nel ventilatore all'ingresso (di spinta).

7.4 Impianti di raffreddamento o *cooling*: problemi eventuali

I problemi che si possono verificare nei circuiti di raffreddamento sono principalmente tre:

- la deposizione;
- la corrosione;
- il *biofouling* e la contaminazione biologica.

Vediamoli nel dettaglio.

7.4.1 LA DEPOSIZIONE

I depositi di minerale, collettivamente noti come calcare, consistono principalmente (ma non esclusivamente) di carbonati di calcio e di magnesio, generalmente insolubili. La formazione di calcare ha luogo quando i suddetti sali soprassaturano l'acqua in cui sono disciolti, finendo per cristallizzare e precipitare.

I minerali contenuti nel gesso o nella pietra calcarea si disciolgono nell'acqua man mano che questa penetra nel terreno e si raccoglie nelle falde acquifere. Questi minerali rimangono nell'acqua e vengono trasportati nella rete di alimentazione. Inevitabilmente raggiungono gli impianti idrici, dove col tempo si accumulano e causano ostruzioni nelle tubature, perdita di efficienza e il guasto prematuro dei componenti.

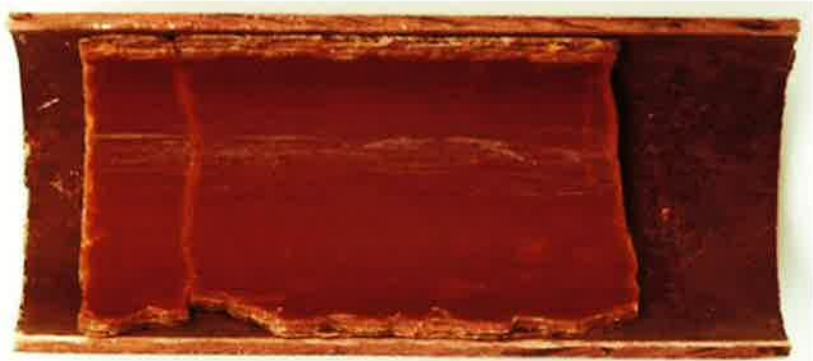


Immagine 4: parete interna di un tubo ricoperta di calcare

All'accumulo di calcare contribuiscono diversi fattori, tra cui:

- elevata durezza dell'acqua;
- elevata temperatura dell'acqua;
- elevata alcalinità dell'acqua;
- metallurgia del sistema (superfici corrose, solidi sospesi).

La logistica del fenomeno è la seguente:

- soprassaturazione della soluzione acquosa. Questa fase è influenzata dalla durezza, dalla temperatura e dal pH dell'acqua;
- nucleazione ed iniziale crescita dei cristalli. Questa fase è influenzata principalmente dalla metallurgia del sistema. Il fenomeno della nucleazione, assieme all'accrescimento, è uno dei meccanismi attraverso cui avviene la cristallizzazione.

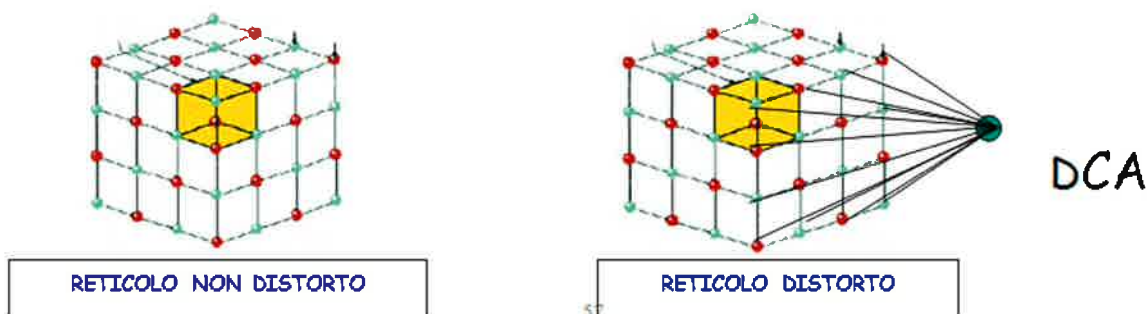
Il fenomeno della nucleazione aumenta il numero dei cristalli presenti in un solido, mentre il fenomeno dell'accrescimento aumenta le dimensioni di questi cristalli. Se la velocità di nucleazione è molto elevata rispetto alla velocità di accrescimento, allora il solido presenterà una struttura più vicina allo stato amorfo, mentre se la velocità di accrescimento è molto elevata rispetto alla velocità di nucleazione, il solido presenterà una struttura più vicina a quella di solido monocristallino. La nucleazione ha luogo in corrispondenza di un centro di nucleazione, che è un corpo estraneo o un'impurità;

- aggregazione e precipitazione;
- fouling (2) o deposizione.

(2) Il termine inglese *fouling* (che deriva dal verbo inglese *to foul*, letteralmente "sporramento", "insudiciamento", "incrostazione") si riferisce al fenomeno dell'accumulo e deposito di organismi viventi, animali e vegetali sia unicellulari che pluricellulari (biofouling), o di altre sostanze non-viventi (organici o inorganici) su superfici dure. In tal caso si parla di *fouling* propriamente detto.

Abbiamo visto che la deposizione è imprescindibile dalla precipitazione dei minerali sotto forma di cristalli. Inibire la crescita dei suddetti cristalli è un ottimo modo per prevenire incrostazioni di natura calcarea nei sistemi di refrigerazione. Per attuare questo proposito si fa uso dell'effetto soglia, anche detto effetto *threshold*: l'inibizione della precipitazione nelle soluzioni soprassature (es CaCO_3 , CaSO_4) con concentrazioni substechiometriche di inibitore (DCA: *deposit controlling agent*).

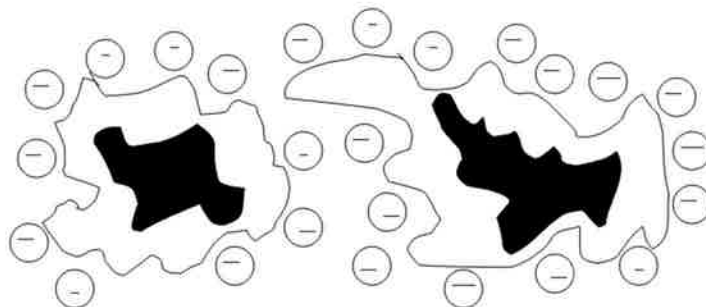
Le molecole di inibitore sono attratte dalla superficie del cristallo in crescita. Tale attrazione è dovuta principalmente alla presenza di cationi metallici (Ca, Mg, Ba) con i quali hanno un'elevata affinità. Una volta adsorbite, le molecole di inibitore sulla superficie e sugli spigoli del cristallo disturbano enormemente la regolarità della crescita cristallina. Così distorto, il cristallo non solo smette di crescere, ma non aderisce neppure più alla superficie ed è facilmente disperdibile.



Se tutto questo avviene durante la fase di nucleazione, e cioè durante la fase in cui un certo numero di molecole nella soluzione iniziano a aggregarsi facendo crescere il cristallo, l'inibitore ha la capacità di disturbare a tal punto la crescita del nucleo da farlo ridisciogliere.

I poliacrilati sono tipici inibitori con attività distorcente del reticolo. Hanno le seguenti caratteristiche:

- hanno basso costo;
- ferro, calcio e cationi in generale influenzano negativamente la funzionalità.



Altri agenti anticalcare basano la loro efficacia sulla dispersione dei sali incrostanti in fase di aggregazione. Agiscono andando a generare sui microcristalli una carica superficiale (e negativa), tale indurli a respingersi elettrostaticamente.

Abbiamo visto che i solidi cristallini sono costituiti da più cristalli, connessi tra loro: la repulsione elettromagnetica ne impedisce l'aggregazione ed il conseguente *fouling*.

La loro efficacia dipende da numerosi fattori:

- dai loro gruppi funzionali: possono essere omopolimeri o copolimeri (3);
- dal loro peso molecolare;
- dalla stabilità dei polimeri.

(3) Il termine copolimero indica tutte quelle macromolecole la cui catena polimerica contiene monomeri (piccole molecole reagenti) di due o più specie differenti.

Es: -A-B-A-B-A-B-...-A-B-

I migliori agenti antideposito appartengono proprio alla categoria dei disperdenti e sono i fosfonati, unitamente ad alcuni composti organici del fosforo.

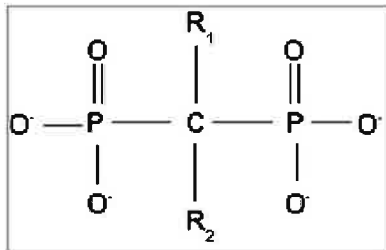


Immagine 4: immagine schematica di un bifosfonato

Tra i primi sono utilizzati i bifosfonati, i trifosfonati ed i tetrafosfonati. Tra i secondi citiamo l'acido fosfonobutiltricarbossilico. Sono particolarmente attivi nei confronti del CaCO_3 .

Citiamo in ultimo i copolimeri sulfonati: un'altra classe di prodotti disperdenti, efficace nei confronti di ferro, zinco e fosfati di calcio.

7.4.2 LA CORROSIONE

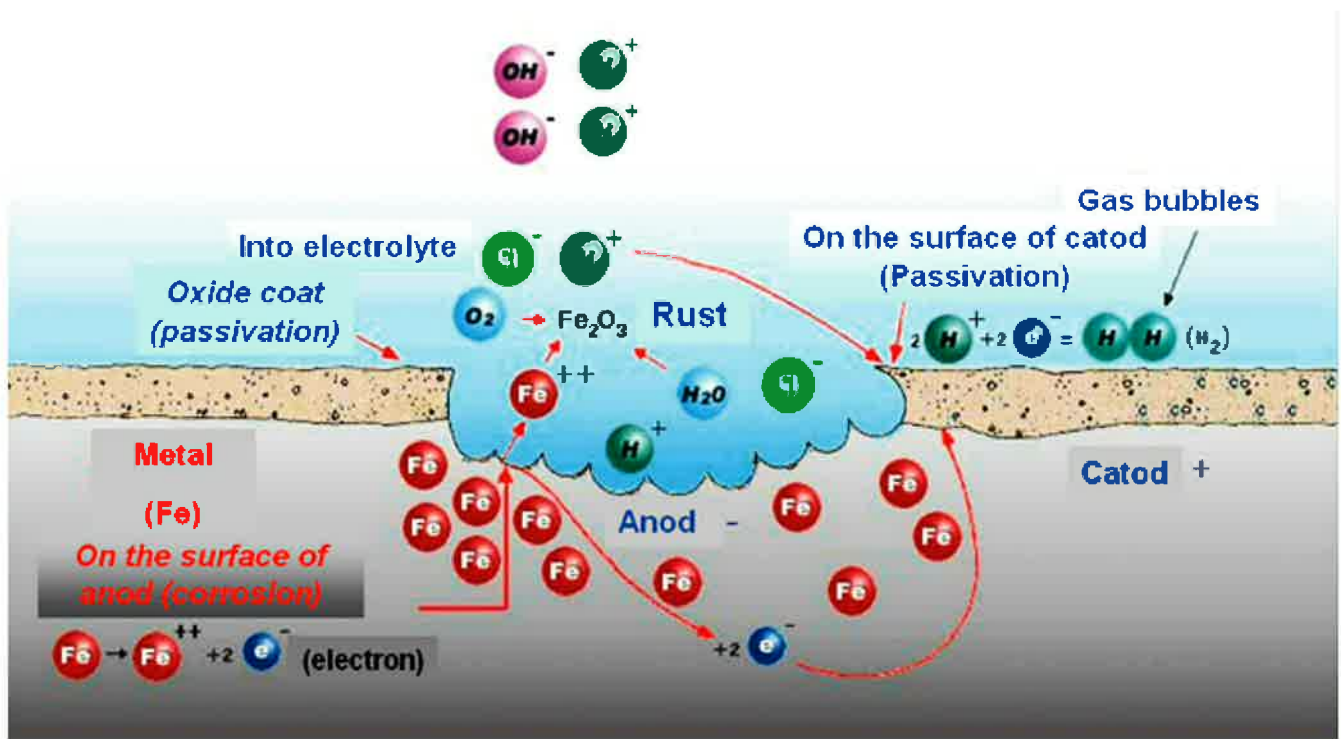


Immagine 5: meccanismo della corrosione da ossidazione

Il termine corrosione (dal latino com- particella indicante insistenza e rodere, per "consumare") indica un processo di consumazione lenta e continua di un materiale, che ha come conseguenze il peggioramento delle caratteristiche del materiale coinvolto.

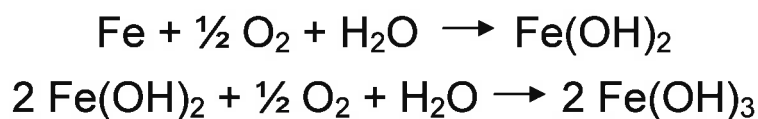
Possono essere coinvolti da tale fenomeno molte tipologie di materiali, sebbene il termine "corrosione" venga comunemente associato ai materiali metallici (cioè i metalli e le loro leghe). La corrosione dei metalli può essere definita come un processo di degradazione e ricomposizione con altri elementi. Tali elementi si trovano ad un livello energetico maggiore di quello a cui stanno i corrispondenti minerali, per cui sotto determinate condizioni ambientali sono soggetti a corrosione.

La corrosione dei materiali metallici può essere classificata a seconda dell'ambiente in cui ha luogo la corrosione:

- corrosione a umido: se avviene in presenza di acqua o di altro elettrolita;
- corrosione a secco: negli altri casi (ad esempio nell'ossidazione a caldo dei metalli o nell'ossidazione in atmosfera secca).

Nel contesto trattato in questo capitolo, il fenomeno corrosivo interessato è evidentemente il primo. Più precisamente, si tratta di corrosione a umido per attacco diretto (o corrosione chimica): il materiale metallico è attaccato da particolari sostanze chimiche (anche solo dall'ossigeno disciolto) in presenza di acqua liquida (od anche di vapore acqueo). Si tratta di un'ossidazione.

Le reazioni che intervengono nel fenomeno della corrosione ossidativa sono le seguenti:



Le condizioni favorevoli alla corrosione sono le seguenti:

- contatto acqua-metallo (inevitabile entro una conduttura refrigerante);
- incremento temperature dell'acqua: il calore favorisce la cinetica chimica;
- acqua satura di ossigeno: l'ossidazione induce corrosione;
- presenza metallurgie diverse. Ciò genera una cella galvanica, fautrice dell'omonima tipologia di corrosione. Il metallo meno nobile si comporta da anodo, depauperandosi.

Oltre alla corrosione ossidativa ed a quella galvanica, un circuito di raffreddamento può andare incontro anche al *pitting*: già visto nel capitolo dedicato alla conversione superficiale delle superfici metalliche.

Sottovalutare, più precisamente non prevenire, la corrosione induce a dover far fronte a malfunzionamenti e conseguentemente a danni economici anche gravi. In questi casi si va incontro a:

- sostituzione delle parti corrose;
- fermate di impianto e conseguente mancata produzione;
- perdita di efficienza;
- *overdesign* (una complessità dell'impianto superiore alle necessità);
- inquinamento dei prodotti;
- problemi di sicurezza e di inquinamento.



Immagine 6: componenti tubulari completamente corrose

Per limitare e/o evitare che la corrosione avvenga, vengono utilizzate delle sostanze chiamate inibitori di corrosione. Si tratta di composti chimici che, se aggiunti in piccole concentrazioni, rallentano la corrosione elettrochimica dei metalli in ambiente acquoso (o in presenza di umidità). Un buon inibitore di corrosione, aggiunto in titolo di ppm, può causare il rallentamento della reazione di corrosione fino a oltre il 95%.

Ne esistono di due tipi: gli inibitori di corrosione catodici e quelli anodici. La maggior parte di inibitori agisce rallentando selettivamente una delle due semireazioni elettrochimiche di corrosione: la scarica dell'agente ossidante (semi reazione catodica) o la dissoluzione degli ioni metallici (semi reazione anodica).

- Esempi di inibitore catodico sono i sali zinco, aggiunti in forma solubile alla fase acquosa. Il meccanismo di inibizione sfrutta il fenomeno della precipitazione di sali (ossidi o idrossidi) insolubili che, ricoprendo la superficie metallica con un film inerte, la scherma e rallenta la scarica dell'ossigeno disciolto in acqua, o di altri agenti ossidanti e corrosivi. Il film è di discreto spessore, opaco, continuamente rinnovato dalla precipitazione di ulteriori ossidi sulle zone dove perda la sua continuità. Altri agenti inibitori catodici sono costituiti da miscele di fosfati (quale, ad esempio, esa-metafosfato sodico) e di agenti antincrostanti (fosfonati, poliacrilati di sodio, polimaleato di sodio, eccetera) che favoriscono la precipitazione controllata e uniforme di sali di calcio fino a formare un film sottile che agisce analogamente agli ossidi di zinco.
- Sono inibitori anodici quelli che interferiscono con la semi reazione anodica di dissoluzione del metallo, attraverso un agente che possa promuovere e stabilizzare la formazione di un strato passivo di ossidi del metallo base. Tali agenti possono essere ioni fortemente ossidanti, quali i cromati, i nitrati e i nitriti (solitamente sotto la forma di sali sodici o potassici) o altri agenti che, in presenza di ossigeno atmosferico quale agente ossidante, favoriscano, in adeguate condizioni, la formazione di ossidi passivi (silicati solubili di potassio, molibdati alcalini).

7.4.3 IL BIOFOULING E LA CONTAMINAZIONE BIOLOGICA

Nella nota 2 abbiamo già visto cosa si intende per *fouling* e per *biofouling*. Approfondiremo in questo paragrafo il secondo concetto.

Il *biofouling* si può presentare in due forme distinte. La prima è il microfouling o slime, e consiste nella formazione di un biofilm: una sottile pellicola biologica costituita da microrganismi che danno vita ad un complesso micro ecosistema.

Il biofilm è composto da:

- batteri;
- alghe unicellulari;
- cianobatteri;
- miceti.

La presenza del microfouling può causare:

- biocorrosione;
- contaminazione batterica di ambienti sterili;
- diffusione di microrganismi patogeni;
- perdita di efficienza di scambio termico.



Immagine 7: sezione di tubo ricoperta di biofouling

Successivamente, sul biofilm può formarsi il macrofouling, costituito dagli insediamenti di organismi superiori incrostanti. Riguardo a questo fenomeno, non interessando minimamente gli impianti di raffreddamento, non ci dilungheremo oltre.

Le cause che influiscono sulla fioritura del biofouling sono le seguenti:

- concentrazione sostanze nutrienti;
- incremento temperatura acqua;
- lavaggio dell'aria come effetto collaterale del raffreddamento dell'acqua;

- tempo di residenza dell'acqua nel circuito.

I batteri che compongono il biofouling sono categorizzabili come segue:

- **batteri sessili**: sono in grado di aderire alle superfici e determinare la formazione di depositi biologici. A questa tipologia appartengono i batteri nitrificanti. Essi ricavano l'energia dalla conversione dell'ammonio in nitrato, con formazione intermedia di nitrito e con conseguente abbassamento del pH. Tale acidificazione può innescare un meccanismo di corrosione;
- **batteri planctonici**: a differenza dei sessili, essenzialmente bentonici, i planctonici vivono dispersi nell'acqua e solo fortuitamente entrano in contatto con il fondo: per inciso, con le superfici interne delle tubature;
- **batteri aerobici**: hanno bisogno di ossigeno per i loro processi vitali. Una specie di batteri aerobici sono i **ferrobatteri**, che utilizzano l'energia prodotta dalla conversione dell'idrossido ferroso in ferrico. I ferrobatteri inglobano i prodotti del metabolismo nella capsula mucillaginosa che li avvolge e formano depositi sulle superfici, favorendo lo sviluppo di batteri anaerobici sotto questo deposito da essi formato;

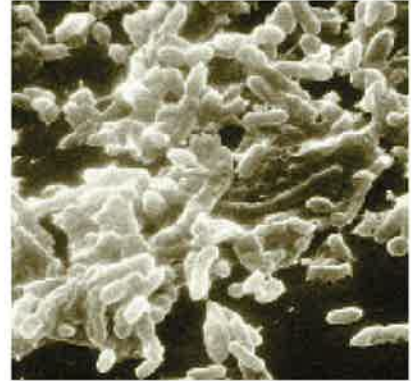


Immagine 8 batteri sessili da biofouling



Immagine 9: la candeggina è un buon biocida

- **batteri anaerobici**: si sviluppano e vivono in assenza di ossigeno. Per alcune specie l'ossigeno è un veleno (strettamente anaerobici), altre sono in grado di adattarsi alla presenza di ossigeno. Una tipologia di questi batteri sono i solfato-riducenti, che ricavano energia dalla riduzione dello ione solfato e avviano processi di corrosione localizzata attraverso la depolarizzazione catodica.

Per controllare e/o eliminare la presenza di contaminazione, si usano dei prodotti chiamati **biocidi** e si dividono in ossidanti e non ossidanti. In entrambi i casi, parametri fondamentali nel controllo microbiologico sono:

- l'impianto entro cui sono fatti circolare.

- il loro dosaggio;
- il tempo di contatto;

I **biocidi ossidanti** sono sostanze in grado di determinare la morte dei microrganismi per ossidazione irreversibile di elementi vitali per la cellula. I biocidi ossidanti più comuni sono:

- cloro e suoi derivati: si utilizza ad esempio il cloro gassoso (Cl₂) oppure l'ipoclorito di sodio (NaClO). Nel primo caso si assiste ad un abbassamento del pH, mentre nel secondo caso si assiste ad un suo innalzamento;
- bromo e suoi derivati: si utilizza ad esempio il bromuro di sodio (NaBrO), abitualmente miscelato con ipoclorito di sodio in proporzione 1 a 1. In alternativa si utilizzano dei bromodonoratori;
- ozono.

Le prime due categorie di biocidi sono sicuramente quelle più diffuse, ma tra quelle a base di cloro e quelle a base di bromo, quale categoria di biocida è opportuno utilizzare? Non esiste una risposta univoca, la scelta dovrà essere fatta caso per caso sulla base di considerazioni tecniche e/o economiche:

- in funzione del pH, la quantità di acido ipobromoso indissociata è sempre maggiore della quantità di acido ipocloroso indissociato. La differenza si accentua all'aumentare del pH e, quindi, i biocidi base bromo sono più efficaci di quelli base cloro a pH alti;
- in presenza di ammoniaca, con il cloro è necessario dosare: occorre arrivare ad avere cloro libero nell'acqua con rapporto stechiometrico pari a 1 mg/l NH₃ : 7.6 mg/l Cl₂. Con il bromo invece non serve dosare: è sufficiente avere anche solo 1 mg/l di alogeno totale;
- considerando i costi, è sufficiente avere 2-3 mg/l di ammoniaca per rendere più competitivo il bromo rispetto al cloro;
- in funzione dell'impatto ambientale, tenendo conto che i limiti di scarico sono 0.2 mg/l di alogeno libero, il bromo è da preferirsi perché normalmente viene dosato in quantità inferiori rispetto al cloro e si esaurisce più rapidamente. Inoltre, le bromoammine sono molto più reattive e, pertanto più instabili delle clororammine;
- in funzione della corrosività. I composti del bromo hanno minor potere ossidante di quelli del cloro.

I biocidi non ossidanti sono molecole organiche sintetiche che hanno la capacità di interferire in modo molto eterogeneo tra loro con i processi vitali dei microrganismi, impedendone la crescita e la riproduzione

	Batteri aerobi	Batteri anaerobi	Miceti	Alghe
BNPD e isotiazoloni	3	2	2	2
BNPD e sali quaternari	2	2	1	2
DBNPA	2	1	1	0
DHG e MBT	3	3	3	3
Sali quaternari e DHG	2	2	2	2
Glutaraldeide	1	1	2	1

I più comuni sono:

- bromonitropropandiolo (BNPD);
- glutaraldeide;
- dibromonitropropioammide (DBNPA);
- metilen bis-tiocianato (MBT);
- dodecilguanide (DGH);
- sali di ammonio quaternario;

- isotiazoloni.

L'efficacia di ognuno di questi può essere riassunta nella semplice tabella a monte: si assume 0 come valore di minima efficacia e 3 come quello di massima:

7.5 Circuiti vapore o *boiler*: generalità

Per circuito vapore si intende un sistema atto a trasformare l'acqua in vapore.

Un generatore di vapore realizza il trasferimento di energia termica verso un liquido provocandone l'ebollizione, in modo continuo ed in condizioni controllate, per impiegarlo come vettore energetico. Vengono classificati in base alla fonte di energia sfruttata dal generatore: può trattarsi ad esempio di un combustibile (metano o gasolio), di energia solare, di energia nucleare, di un altro fluido esausto come nel caso del ciclo combinato e della cogenerazione. La caldaia è invece solo una parte del generatore di vapore a combustione, che coincide fisicamente ma non concettualmente con il combustore.

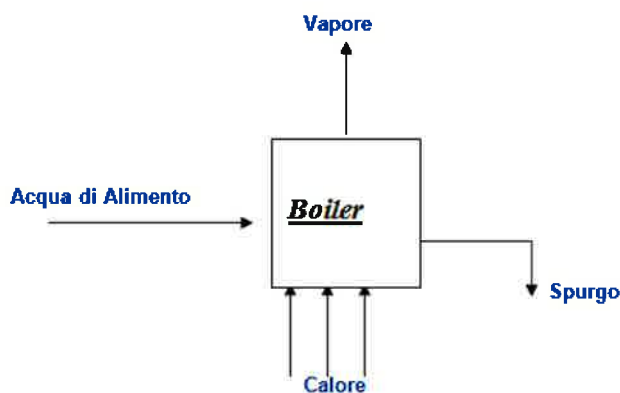
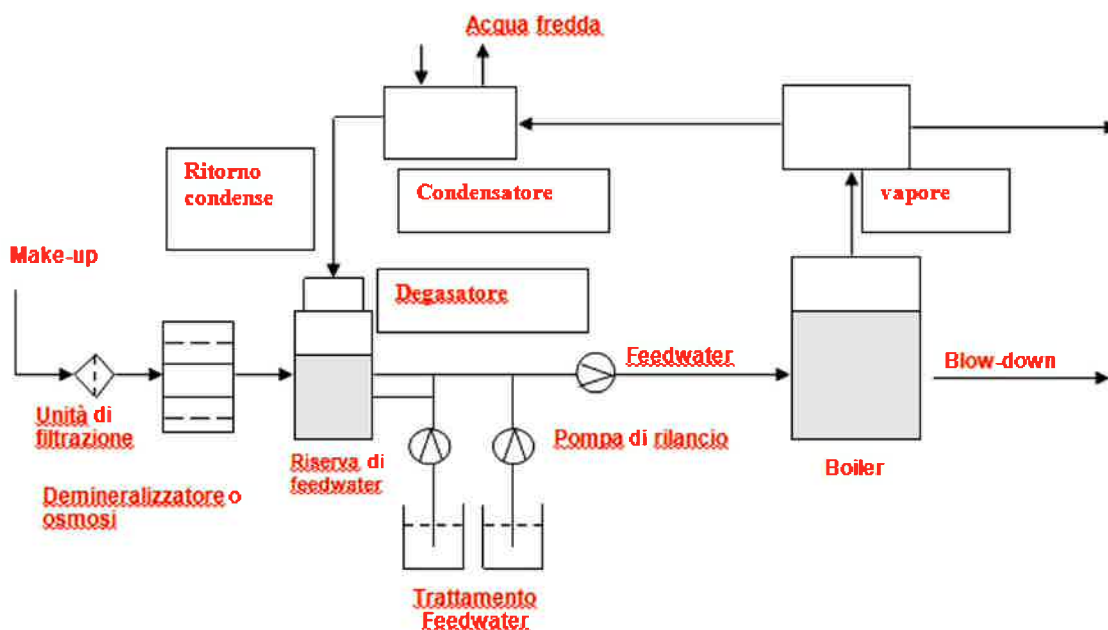


Immagine 10: schematizzazione semplificata del funzionamento di un boiler



Lo schema qui sopra rappresenta un sistema *boiler* complesso ma completo. Il *boiler* è certamente il cuore del sistema. È in questa cisterna, infatti, che l'acqua viene surriscaldata e si produce vapore, il quale entra in circolo nell'impianto. Il vapore non attinto per gli scopi a cui è preposto rimane in circolo finché non incontra il condensatore, che riporta l'acqua allo stato liquido. Passerà da un sistema di degassazione, superato il quale andrà ad alimentare il tank di riserva, unitamente all'acqua di rete in entrata pretrattata (demineralizzata).

ralizzazione per osmosi inversa e filtrazione). L'acqua dal *reservoir* subirà ulteriori trattamenti, prima di essere pompata nel *boiler*. E il ciclo si chiude.

In genere questo tipo di impianti si dividono in:

- sistemi a bassa pressione: lavorano a pressione inferiore a 68 bar;
- sistemi ad alta pressione: lavorano a pressione superiore a 68 bar.

Nel prossimo capitolo esamineremo nel dettaglio i problemi che si presentano in un circuito siffatto e la manutenzione richiesta per arginarli.

7.6 Circuiti vapore o *boiler*: problemi eventuali

L'obiettivo principale di un *boiler* è mantenere costante la produzione di vapore con la massima economicità possibile. Per centrare tale obiettivo, occorre che vengano soddisfatte le seguenti condizioni:

- lo spurgo deve essere il più basso possibile;
- il boiler non deve essere danneggiato;
- le apparecchiature in contatto col vapore prodotto non devono essere in alcun modo danneggiate dalla corrosione e dalle incrostazioni.



Immagine 11: particolare di un boiler danneggiato

Per mantenere il *boiler* in perfetto stato di funzionamento, il terzo punto è fondamentale. Per limitare i danni da corrosione e da incrostazione sono messi in atto i seguenti trattamenti:

- pretrattamento dell'acqua in ingresso: per eliminare i solidi sospesi e disciolti. Il sistema di pretrattamento viene dimensionato in funzione delle necessità di esercizio dell'impianto;
- degassazione dell'acqua: per eliminare i gas disciolti (in particolare l'ossigeno) perché possono provocare fenomeni di corrosione localizzata. Come nel caso precedente, il degassatore viene dimensionato in funzione delle necessità dell'impianto;
- deossigenazione dell'acqua: si aggiungono deossigenanti chimici per eliminare l'eventuale ossigeno residuo a valle del degassatore;
- trattamento interno delle acque di caldaia: si aggiungono additivi chimici con azione disperdente, anti-incrostante ed antischiUMA per il controllo della deposizione di ossidi metallici e di sali incrostanti, per il controllo della corrosione caustica e degli eventuali fenomeni di schiumeggiamento;
- trattamento dei condensati: si aggiungono ammine neutralizzanti ed alcalinizzanti per il controllo della corrosione da acido carbonico.

Entreremo ora nel dettaglio di ognuno dei punti sopra elencati, con la sola eccezione del pretrattamento, cui abbiamo dedicato un intero paragrafo in questo stesso capitolo.

7.6.1 LA DEGASSAZIONE

La necessità di dover degassare l'acqua in ingresso caldaia è legata a problemi di corrosione che i gas in essa contenuti arrecano nel sistema di generazione vapore. Il miglior sistema di degassazione è quello termofisico, che utilizza vapore in controcorrente all'acqua da degassare.

Oltre che sull'effetto strippaggio esercitato dal vapore, il metodo si basa sul concetto fisico per il quale la solubilità di un gas in un liquido diminuisce progressivamente con l'innalzarsi della temperatura,.

I gas che possono essere rimossi per deaerazione termica sono:

- ossigeno;
- ammoniaca, che attacca il rame e le sue leghe formando composti cupro-ammoniacali;
- anidride carbonica, che forma acido carbonico nelle condense di ritorno e quindi corrosione.

La maggior parte del vapore che viene utilizzato per questa operazione viene condensato, diventando poi parte della stessa acqua degassata. Solo una piccola parte viene scaricata in continuo attraverso uno sfiato. Esistono vari tipi di degassatore ma i principali sono:

- a piatti;
- a spruzzo.

Il primo è costituito da un serbatoio, da un tubo di ingresso e da una serie di piatti e pareti di protezione intercamerale.

Il secondo è costituito da un serbatoio nel quale, attraverso valvole a spruzzo, l'acqua viene in contatto direttamente con il vapore. Tale incontro viene indotto solo dopo che il vapore ha effettuato percorsi tortuosi. Tutto questo ha lo scopo di ottenere un migliore contatto.

Il funzionamento, in linea di principio, è uguale per entrambe i sistemi: l'acqua viene spruzzata attraverso il tubo di distribuzione in un'atmosfera di vapore. Si riscalda ad una temperatura di pochi gradi inferiore a quella di saturazione del vapore. Questo causa l'allontanamento dei gas, in modo particolare di ossigeno ed anidride carbonica;

La differenza sostanziale tra i due attiene al modo in cui acqua e vapore entrano in contatto. Nei sistemi a spruzzo è diretto. In quelli a piatti, l'acqua viene convogliata nell'apposita sezione, quindi viene fatta cadere da piatto a piatto, frantumandosi in goccioline finissime. Queste entrano in contatto con il vapore, penetrato nel degassatore attraverso fori nella sezione.

L'acqua degassata cade poi in una sezione di accumulo, mentre il vapore fluisce e si condensa.



Immagine 12: degassatore per impianti boiler

7.6.2 LA DEOSSIGENAZIONE

Tale trattamento è necessario per completare la degassazione, sopra descritta.

Additivando al sistema alcuni componenti chimici mirati, si assicura la formazione ed il mantenimento dello strato di magnetite in caldaia; si controllano inoltre i fenomeni di corrosione da ossigeno nell'economizzatore e nella linea dell'alimento.

I deossigenanti più comuni sono:

- solfito e bisolfito di sodio: sono consigliati quando la temperatura dell'acqua da deossigenare è bassa (< 90°C) e quando la pressione del sistema è < 42bar; La reazione avviene velocemente anche a basse temperature e i costi sono bassi. Lo svantaggio dell'impiego di solfiti e bisolfiti è che aumentano i solidi disciolti in caldaia. Per questa ragione, non è conveniente utilizzare tali *chemicals* in sistemi alimentati ad acqua demineralizzata, per ottenere la quale si sono sostenuti alti costi in pre-trattamento;
- dietilidrossilammina (DEHA): non contribuisce all'incremento dei solidi disciolti in caldaia. E' mediamente volatile e promuove la formazione della magnetite anche in fase di vapore;
- acido ascorbico: è poco utilizzato perché potrebbe causare abbassamenti di pH e quindi contribuire alla conducibilità acida;
- idrochinone: ha una reazione rapida anche a basse temperature e promuove la formazione di magnetite. E' il più indicato nelle conservazioni umide e non contribuisce alla formazioni di solidi disciolti. Viene spesso utilizzato in abbinamento alla dietilidrossilammina; le limitazioni del suo utilizzo sono dovute al fatto che decomponendosi produce residui organici e può colorare leggermente l'acqua;
- altri deossigenanti hanno sostituito l'idrazina, ora vietata per sospetta cancerogenicità. Si tratta di carboidrazide e metilchetossima. Entrambe sono molto volatili e promuovono la formazione di magnetite in fase vapore.

7.6.3 TRATTAMENTO INTERNO DELLE ACQUE DI CALDAIA

Abbiamo visto nei due paragrafi precedenti quali soluzioni sono adottate per evitare, o quantomeno prevenire e limitare, problemi di natura corrosiva. Rimane da risolvere il fenomeno della deposizione del calcare, anch'esso di cruciale importanza per garantire il corretto funzionamento di un impianto *boiler*.

Riguardo la deposizione, avendola già trattata ampiamente nel paragrafo relativo al trattamento delle acque di raffreddamento, rimandiamo al suddetto. In questa sede ci limitiamo a ripetere che le categorie di prodotti utilizzati per questo tipo di problema sono due:

- gli agenti chelanti, i quali interferiscono con la nucleazione e con l'accrescimento dei cristalli. Ricordiamo a tal proposito i poliacrilati;
- gli agenti disperdenti, che compromettono l'aggregazione dei microcristalli in via di formazione. Ricordiamo i fosfonati e gli acidi policarbossilici.



L'azione combinata dei prodotti si qui descritti permetterebbe, in linea di principio, di raggiungere l'obiettivo di un impianto *boiler* ottimizzato. In realtà, però, occorre ancora far fronte ad un'ultima "minaccia". A completamento di quanto sin ora visto, difatti, è necessario far fronte al trattamento delle condense: per proteggere le apparecchiature dalla corrosione del vapore e per recu-

perarlo in forma condensata.

A tale scopo vengono abitualmente utilizzate:

- ammine neutralizzanti/alcalinizzanti: sono composti organici alcalini e volatili che controllano i fenomeni di corrosione acida nelle rete delle condense, neutralizzando l'anidride carbonica e procurando l'innalzamento del pH. Tra queste, le più utilizzate sono:
cicloesilammina, dietilamminoetanolo, metossipropilammina, dimetilpropanolammina; etanolammina.
La scelta è in relazione alla tipologia del sistema ed alla capacità di distribuzione dell'ammina nel vapore;
- ammine filmanti: sono composti organici alcalini a lunga catena carboniosa. Hanno la capacità di reagire neutralizzando l'ossigeno e formando un film aderente alle parte metalliche, evitando il contatto metallo-vapore-acqua. Le più utilizzate sono: octadecilammina, hexadecilammina, diottadecilammina e le ammine etossilate.
- agenti passivanti: sono composti a base di polifosfati o prodotti organici più complessi che aiutano la formazione del film sulle pareti metalliche.

* * *

CAPITOLO OTTAVO

Il Trattamento delle Acque (2)

8.1 Introduzione; 8.2 Depurazione dei reflui, generalità; 8.3 Depurazione dei reflui, trattamenti preliminari; 8.4 Depurazione dei reflui, trattamenti essenziali; 8.5 Depurazione dei reflui, eventuali trattamenti finali; 8.6 trattamento e smaltimento dei fanghi; 8.7 Unità di minimizzazione degli sprechi, generalità; 8.8 Unità di minimizzazione degli sprechi, rigenerazione dei bagni di lavoro; 8.9 Unità di minimizzazione degli sprechi, riciclo delle acque di risciacquo; 8.10 Trattamento delle acque primarie; 8.11 Prodotti chimici utilizzati in impianti di trattamento e riciclo.

8.1 Introduzione

Com'è noto, nel settore della produzione e della lavorazione di manufatti sono impiegate innumerevoli soluzioni chimiche aventi lo scopo di decapare, sgrassare, mordenzare, convertire, etc. le superfici dei lavorati. Il progressivo utilizzo di queste soluzioni ne determina l'inevitabile invecchiamento: si caricano di inquinanti, sali e sottoprodotti di reazione. Quando il carico di composti estranei supera un certo limite, la soluzione esausta deve essere scaricata e ricambiata: parzialmente o totalmente.

Parallelamente, nella massima parte dei casi, ad ogni stadio di trattamento segue una fase di risciacquo, la cui acqua deve essere continuamente ricambiata per consentire l'adeguato svolgimento del risciacquo stesso.

Tradizionalmente, sia le acque di risciacquo in esubero che le soluzioni di lavoro esauste venivano depurate e scaricate. Oggi l'orientamento si sta progressivamente spostando verso l'utilizzo di tecnologie cosiddette di "minimizzazione degli sprechi", che tendono a lavorare con l'obiettivo di rigenerare le soluzioni di lavoro, evitandone così l'esaurimento, e di riciclare le acque di risciacquo, evitando il consumo di ingenti quantitativi di acqua.

Tuttavia, i trattamenti chimico-fisici tradizionali coprono ancora una voce importante nelle soluzioni di processo adottate: nel capitolo che segue ne prenderemo in esame i principi di funzionamento.

8.2 Depurazione dei reflui, generalità

Nel settore specifico la depurazione dei reflui viene compiuta essenzialmente con unità di trattamento di tipo chimico-fisico.

In queste unità, le acque di risciacquo vengono addizionate agli eventuali bagni esausti, preventivamente stoccati in serbatoi, e neutralizzate con soda caustica o con latte di calce.

Il ciclo di depurazione generalmente si compone delle seguenti fasi di trattamento:

- aggiunta di un coagulante;
- neutralizzazione;
- aggiunta di un flocculante



Immagine 1: la depurazione delle acque reflue non è solo un obbligo di legge, ma anche un'esigenza sociale

- decantazione e separazione dei fanghi;
- disidratazione dei fanghi e scarico delle acque.

A contorno dell'impianto base come descritto, il ciclo in alcuni casi può richiedere alcuni ulteriori trattamenti, quali ad esempio:

- disoleazione preliminare dei bagni di sgrassaggio;
- riduzione preliminare del cromo esavalente a cromo trivalente;
- filtrazione finale dell'acqua depurata su letti di sabbia per fermare eventuali fiocchi che non dovessero decantare nel chiarificatore;
- correzione finale del pH (ove fosse necessario eseguire la neutralizzazione a pH elevati);
- aggiunta di agenti adsorbenti quali carboni attivi o bentoni (per abbattere sostanze organiche e/o tensioattivi);
- passaggio finale sul letto di carboni attivi (per adsorbire eventuali fuoriuscite di sostanze organiche e/o tensioattivi) o su resine a scambio ionico (per eliminare eventuali residui salini);
- eventuale aggiunta di additivi per il controllo della precipitazione di alcuni inquinanti.

Di seguito verranno descritti i fondamenti di alcuni dei più importanti processi sopra descritti.

8.3 Depurazione dei reflui, trattamenti preliminari

8.3.1 DISOLEAZIONE DEI BAGNI DI SGRASSATURA E DELLE EMULSIONI OLEOSE

Solitamente, la depurazione dei bagni di sgrassaggio prevede una prima rottura dell'emulsione, con il conseguente allontanamento degli oli e dei grassi, ed una successiva eliminazione degli altri agenti inquinanti mediante miscele con diverse ed opportune soluzioni. Le suddette miscele attengono ai trattamenti essenziali e saranno trattate successivamente.

Un sistema innovativo per disoleare i bagni di sgrassaggio, nell'ottica della loro rigenerazione, è l'ultrafiltrazione. Avendo già esaurito questo argomento nel capitolo dedicato, in questa sede non torneremo su come rigenerare i bagni, dedicandoci al loro smaltimento.

I metodi che permettono la depurazione di emulsioni oleose prevedono due operazioni fondamentali;

- rottura dell'emulsione;
- separazione dell'olio liberato.

Queste operazioni si attuano in pratica con i seguenti sistemi:

- rottura per aggiunta di acido;
- rottura per aggiunta di sali;
- rottura per aggiunta di polimeri (ad esempio poliammidi);

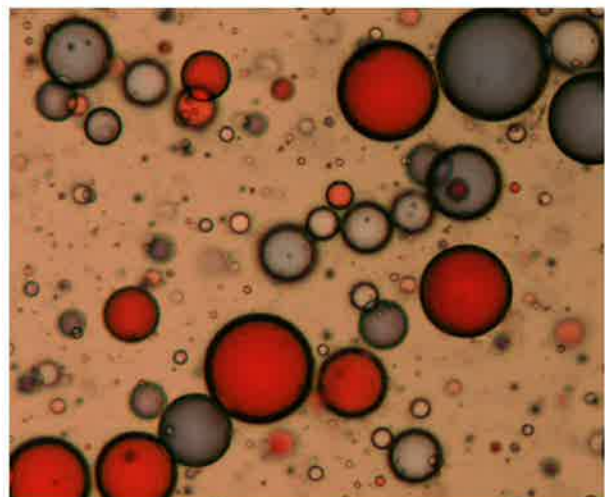


Immagine 2: emulsione acqua-olio a forte ingrandimento

- disoleazione per aggiunta di un prodotto adsorbente (ad esempio bentoniti + carboni attivi);
- rottura e separazione per ultrafiltrazione (rigenerazione del bagno).

Nella scelta del metodo appropriato è utile ricordarsi che non è necessario arrivare ai limiti imposti dalle tabelle, ma è sufficiente ottenere una concentrazione abbastanza bassa da non dare fastidio nei trattamenti successivi. La diluizione con le soluzioni attinenti ai trattamenti successivi e la coprecipitazione di parte degli oli residui con gli idrossidi metallici permetteranno il successivo abbattimento fino a concentrazioni inferiori ai valori consentiti.

Riguardo saponi e tensioattivi, essendo presenti in concentrazioni molto basse, è quasi sempre inutile rimuoverli in modo mirato: basteranno i successivi trattamenti essenziali per abbatterli sotto la soglia di legge.

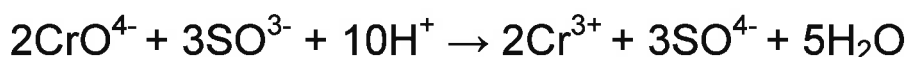
In realtà, anche gli oli e i grassi in emulsione potrebbero venire allontanati nella fase di precipitazione dei metalli pesanti. Si preferisce però eliminarli preliminarmente, in quanto tendono a sporcare la strumentazione e ad ostruire le tubazioni, rendendo difficoltosa l'estrazione dei fanghi. Risulterebbe difficoltosa anche la disidratazione dei fanghi, poiché assumerebbero una consistenza cremosa e sporcherebbero le tele filtranti.

8.3.2 RIDUZIONE DEL CROMO ESAVALENTE

Per potere essere eliminato con gli altri ioni metallici, il cromo esavalente deve subire un pretrattamento di riduzione a trivalente, tale da abbattere la concentrazione di ione esavalente sotto i limiti imposti dalle tabelle vigenti.

Diversi riducenti risultano adatti allo scopo, il più utilizzato è il bisolfito di sodio. Seguono il solfato ferroso ed il solfuro di sodio.

La riduzione con bisolfito avviene secondo la reazione:



Lo studio della velocità di reazione ci rivela una dipendenza del pH come mostrata nella tabella:

pH	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
Minuti	0.1	0.5	5.0	30.0	60.0	200.0

Tempo di completamento al 99%.

In pratica, per avere una discreta velocità che permetta un dosaggio automatico, si opera a pH di circa 2.

Quando si effettua l'aggiunta di reattivo, è importante inoltre ricordarsi che è necessaria una quantità superiore rispetto allo stechiometrico, in quanto una parte di esso viene consumato dall'ossigeno e da altre sostanze riducibili disciolte in soluzione.

Per quanto riguarda l'ossigeno disciolto, si può stimare a questo proposito che si necessitano circa 35 ppm di reattivo, espresso come SO₂.



Immagine 3: emulsione olio-acqua prima e dopo la separazione

Va sottolineato che è preferibile impiegare bisolfito di sodio (NaHSO_3), poiché l'uso del biossido di zolfo (SO_2) comporta seri pericoli di tossicità per l'ambiente.

8.4 Depurazione dei reflui, trattamenti essenziali

8.4.1 ELIMINAZIONE DEI METALLI PESANTI

Dopo aver eventualmente eliminato gli oli e ridotto i cromati a cromo trivalente, si prosegue con la miscelazione dei bagni.

Una caratteristica comune a tutti gli ioni dei metalli pesanti è la loro capacità di formare idrossidi insolubili in acqua che si separano dalla soluzione per precipitazione. Ciascun metallo in forma di idrossido ha una sua caratteristica solubilità in funzione del pH della soluzione. Dalle loro intersezioni con le curve di solubilità, si possono ricavare i valori limite teorici degli intervalli di pH a cui bisogna operare per mantenere la concentrazione di ciascun metallo al di sotto dei limiti di accettabilità.



Immagine 4: calce destinata alla depurazione da metalli pesanti, fosfati e fluoruri

E' pertanto sufficiente regolare il pH della soluzione al valore ottimale e realizzare un appropriato sistema di sedimentazione per raggiungere le migliori condizioni per la separazione metallo-soluzione.

La precipitazione degli idrossidi viene effettuata principalmente con calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o con soda caustica (NaOH).

La calce ha il difetto di generare quantitativi di fanghi maggiori, ma ha il vantaggio di aumentare l'efficienza di sedimentazione, migliorando la filtrabilità. L'uso di calce diventa necessario quando si richiede l'eliminazione di fosfati (presenti nei bagni di fosfatazione e speso di sgrassatura), di fluoruri (presenti nei trattamenti su leghe di alluminio) e di solfati (presenti in alcuni bagni di decapaggio).

Il trattamento con la calce è anche utile per ridurre la durezza (addolcimento) e l'alcalinità dell'acqua trattata.

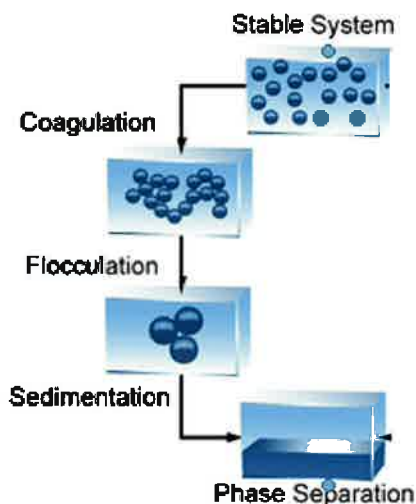
8.4.2 COAGULAZIONE, FLOCCULAZIONE, SEDIMENTAZIONE

Le sospese nell'acqua spesso appaiono di natura colloidale o comunque sono sedimentabili molto lentamente. E' quindi necessario intervenire alterando le forze che tengono separate le particelle, permettendo la formazione di aggregati o fiocchi che sedimentino in tempi più brevi. L'alterazione delle forze che tendono a tenere disperse le particelle si ottiene con l'aggiunta di opportune sostanze chimiche.

L'insieme del fenomeno di precipitazione delle sostanze colloidali idrofobe in una sospensione acquosa si distingue nelle seguenti fasi:

- coagulazione dovuta alla variazione delle forze elettrostatiche, ottenuta per aggiunta di un elettrolita;
- flocculazione dovuta a forze di tipo Van der Waals;

- sedimentazione (o chiarificazione) dovuta alla forza di gravità.



I vari processi vengono aiutati con una debole agitazione, per mezzo di pale che ruotano lentamente e con l'aggiunta di ausiliari di coagulazione per favorire l'accrescimento del fiocco.

Tralasciando gli aspetti puramente teorici del meccanismo alla base dei processi di coagulazione e flocculazione, ci interesseremo principalmente dei diversi prodotti che possono essere efficacemente impiegati come coagulanti: sia di natura organica che di natura inorganica. Il potere coagulante di questi prodotti aumenta con l'aumentare del rapporto carica/raggio dello ione: quindi vengono considerati agenti coagulanti quegli elettroliti che possiedono un tale rapporto elevato.

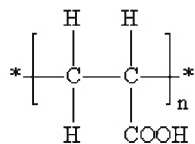
I sali di ferro e alluminio sono stati i primi prodotti impiegati come agenti coagulanti e ancora oggi trovano una larga diffusione soprattutto nella forma di:

- solfato di alluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$): si trova in commercio sotto forma di granuli e di polvere con un titolo di Al_2O_3 intorno al 17%. Ha una buona azione coagulante a pH intorno alla neutralità. Dà un precipitato bianco fioccoso di idrato, che ha composizione diversa a seconda del pH al quale si opera. Come per tutti i sali di alluminio, occorre prestare attenzione alla possibilità di ridissoluzione a pH basici;
- cloruro basico di alluminio ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$): ha un titolo di Al_2O_3 intorno all'11%. Rispetto al solfato di alluminio ha un potere coagulante superiore in quasi tutti i casi; può essere utilizzato in campi di pH da 6 a 8.5;
- alluminato di sodio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$): ha un titolo di Al_2O_3 intorno al 53% e viene spesso usato in miscela con il solfato di alluminio; forma fiocchi di idrato di alluminio che sono caricati negativamente, al contrario di quelli dei solfati di alluminio che sono caricati positivamente;
- cloruro ferrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): viene venduto in soluzione concentrata. È un prodotto largamente usato sia per il suo buon potere coagulante, migliore di quello del solfato di alluminio in quasi tutti i casi, sia per il suo basso costo, avendo come base un sottoprodotto del decapaggio delle lamiere di ferro con acido cloridrico. Agisce in un campo di pH che va da 4 a 10; ha lo svantaggio di essere molto corrosivo e di dar luogo a colorazioni se usato in leggero eccesso;
- solfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): E' venduto sotto forma di cristalli deliquescenti che si ottengono come sottoprodotto del biossido di titanio (pigmento) e del decapaggio delle lamiere di ferro con acido solforico. Nell'impiego si ha formazione di idrossido ferroso, che in presenza di ossigeno passa a idrossido ferrico, più insolubile. Viene impiegato in un campo di pH che va da 8 a 11.
- poliammidi: vengono usate da sole o miscelate con altri composti coagulanti. Hanno il vantaggio, che si contrappone ad un costo più elevato, di produrre un fango più compatto e disidratato.

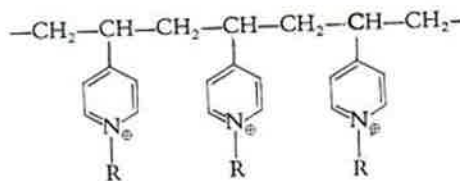
Una volta formato il cosiddetto coagulo, per accelerare il processo di sedimentazione del precipitato viene dosato un agente flocculante. Questo è generalmente costituito da un polielettrolita organico, che ha lo scopo di agglomerare i coaguli in fiocchi di maggiori dimensioni. I polielettroliti possono essere divisi in due gruppi, a seconda di come agiscono:

- quelli che hanno un carattere fortemente ionico e che con la loro carica neutralizzano la carica della particella, riducendo così le forze di repulsione, che impediscono alle particelle di aggregarsi;
- quelli che per la lunghezza delle catene polimeriche possono dar luogo a fenomeni di adsorbimento con le particelle.

I polielettroliti possono avere cariche negative, come gli acidi poliacrilici:



In alternativa, possono avere cariche positive, come i sali quaternari della polivinilpiridina:



Poiché solitamente le particelle sospese hanno carica negativa, si usano generalmente polielettroliti cationici; però si cerca anche di avere molecole con forte potere adsorbente e questo è ottenibile introducendo alcuni gruppi specifici, come per esempio i gruppi ammidici. In questo caso si avrà che i gruppi ionizzabili saranno attratti dalla superficie delle particelle e nello stesso tempo le molecole di polielettroliti daranno luogo ad adsorbimento delle particelle.

Per facilitare l'adsorbimento (1), occorre che le molecole di polielettrolita rimangano nella soluzione distese, senza pericolo di arrotolamento su sé stesse;

questo si ottiene introducendo nella catena polimerica gruppi con cariche alternativamente di segno opposto. Queste lunghe catene funzionano da ponti leganti entro i fiocchi che si formano, favorendo la loro aggregazione.

L'adsorbimento è il meccanismo chimico-fisico per cui molecole, atomi o ioni instaurano tra loro un'interazione di tipo chimico-fisico, attraverso forze di Van der Waals, o elettrostatico sulla superficie di interfase. L'interfase è la superficie di separazione tra due diverse fasi.

Accanto agli agenti coagulanti veri e propri, come già accennato, si hanno gli ausiliari di coagulazione; si tratta di

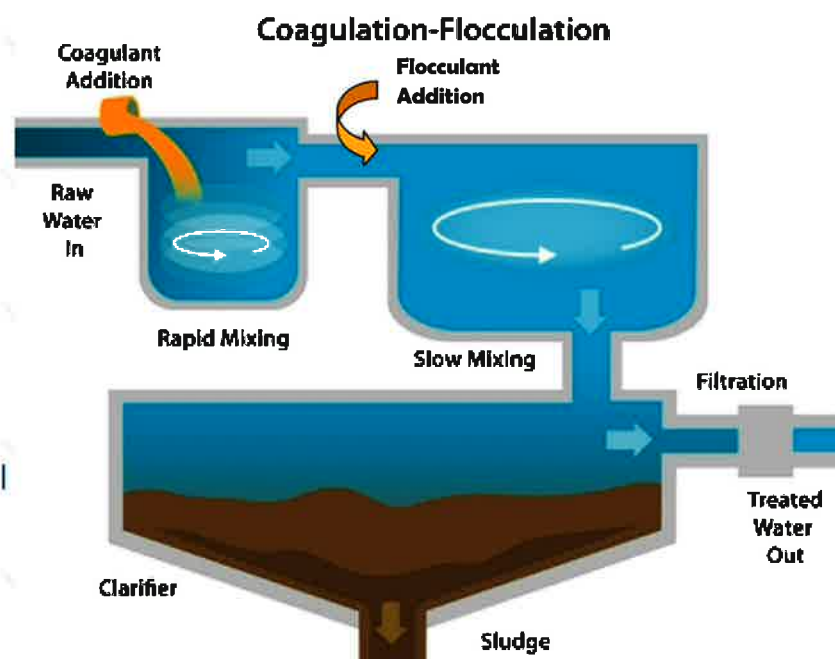


Immagine 5: impianto di coagulazione/sedimentazione in schema

prodotti che permettono un aumento della velocità di flocculazione, una diminuzione delle

quantità di agente coagulante ed un aumento del campo di pH. Spesso vengono aggiunti per avere fanghi più densi e più facilmente disidratabili. Si impiegano come ausiliari la silice attivata, la bentonite e silicoalluminati di origine naturale e sintetica.

Per una completa messa a punto di un processo di coagulazione occorre procedere con una serie di prove di laboratorio, per determinare il tipo di prodotti più adatti, il loro dosaggio, la velocità di sedimentazione, l'optimum di pH, la densità e filtrabilità dei fanghi e altre variabili che possono dipendere dalle caratteristiche dell'acqua da trattare e dal tipo di impianto.

Gli impianti di coagulazione sono costituiti da apparecchi di miscelazione dell'agente coagulante e degli ausiliari con l'acqua da trattare, dell'apparecchio di coagulazione/flocculazione e dal chiarificatore. Mentre la miscelazione deve avvenire in breve tempo per omogeneizzare i coagulanti, la flocculazione, come già detto, deve avvenire con agitazione molto lenta, in modo che i fiocchi possano aggregarsi tra di loro senza depositarsi sul fondo dell'apparecchio.



Immagine 6: gigantesco decantatore circolare a fondo conico

La sedimentazione, che è la fase più lunga del processo, deve avvenire in apparecchi che permettono ai fanghi di depositarsi e di spillare in superficie un'acqua chiarificata, cioè priva di sostanze in sospensione; la sedimentazione può avvenire in bacini stativi o in chiarificatori muniti di lenta agitazione che portano i fanghi ad addensarsi sul fondo.

Questa operazione consente la separazione dei solidi sospesi sfruttando la loro diversa densità rispetto a quella delle acque di rifiuto. Queste

vengono solitamente fatte defluire in continuo in apparecchi di decantazione, con una velocità inferiore a quella di caduta dei fiocchi sospesi nel mezzo acquoso. Tale velocità di caduta è basilare per il proporzionamento degli apparecchi. Per particelle molto fini, in grado di cadere liberamente, è valutabile dalla legge di Stokes (2).

(2) La legge di Stokes esprime la forza di attrito viscoso a cui è soggetta una sfera in moto rispetto ad un fluido, ovvero:

$$F_d = -6\pi\eta r v$$

dove F_d è la forza di attrito viscoso, η è il coefficiente di viscosità, r è il raggio della sfera e v è la velocità della sfera rispetto al fluido. Se il numero di Reynolds è superiore all'unità la legge diviene quadratica.

Nella pratica, per ottenere una buona sedimentazione occorre far sì che la resistenza del mezzo sia la più bassa possibile e che non si abbia turbolenza eccessiva: sia a causa del flusso dell'acqua, sia per moti convettivi dovuti a variazioni di temperatura.



Immagine 7: decantatori lamellari in serie

Il flusso dell'acqua può essere ascendente, quando l'alimentazione della torbida è fatta dal basso del bacino, orizzontale quando l'acqua entra da una parte ed esce dalla parte opposta e radiale nei bacini circolari alimentati al centro. In condizioni di sedimentazione discontinua, cioè quando la sospensione viene introdotta nel decantatore e lasciata a sé, lo strato limpido aumenta con il tempo sino a che sul fondo si raccoglie uno strato inspessito ove sono raccolte le particelle che erano in sospensione.

Nel caso invece di sedimentazione continua, la sospensione viene alimentata in continuo; in questo caso, per allontanare il

solido sospeso, si deve dare un sufficiente tempo di permanenza, cioè il tempo impiegato dalla particella per cadere sul fondo non deve essere superiore al tempo necessario all'acqua per attraversare il decantatore.

I decantatori più usati sono quelli circolari a fondo conico, in cui l'acqua entra al centro senza creare turbolenza ed il liquido esce da una canaletta perimetrale, nella quale stramazza per troppo pieno. Anche i decantatori lamellari sono molto usati: presentano il grande vantaggio di possedere ridotte dimensioni di ingombro.

8.5 Depurazione dei reflui, eventuali trattamenti finali

Spesso a questo punto, prima di procedere con lo scarico, vengono effettuati dei trattamenti con lo scopo di abbattere le ultime tracce di sostanze inquinanti e di particelle solide, eventualmente ancora presenti. Questi trattamenti non sono sempre necessari, ma possono prevenire eventuali malfunzionamenti dei processi a monte.

A seguire elencheremo i più comuni.

8.5.1 I COADIUVANTI DI PRECIPITAZIONE

Alcuni inquinanti possiedono, nelle condizioni in cui viene effettuato il trattamento delle acque, una solubilità tale da lasciare in soluzione una concentrazione prossima ai valori limite imposti allo scarico. Tale situazione si verifica quando sono presenti ioni che interferiscono nei processi di precipitazione: dal semplice ione sodio a composti che generano veri e propri complessi solubili.

Per risolvere il problema, vengono utilizzati degli additivi specifici che creano composti maggiormente insolubili con le sostanze da abbattere. Come esempi citiamo composti a base di sali di bario per abbattere solfati, ferro e alluminio per eliminare tracce di fluoruri e/o fosfati e di composti contenenti zolfo per eliminare tracce di nichel.

8.5.2 LA FILTRAZIONE



Immagine 8: impianto di filtrazione su sabbia

La filtrazione ha essenzialmente lo scopo di eliminare le eventuali particelle solide rimaste in sospensione. L'operazione consiste in un passaggio su letti di sabbia e/o su altri materiali, quali ad esempio antracite, ossidi di ferro, materiali plastici, pomici oppure attraverso reti metalliche o tele.

Se si considera un letto filtrante, si vede che il risultato migliore lo si ottiene facendo percolare la soluzione attraverso materiali a granulometria decrescenti, in modo da permettere a tutto il filtro di lavorare. In questo modo, però,

durante l'operazione di controlavaggio, si arriva ad avere un rimescolamento delle differenti granulometrie. Si può ovviare a questo problema utilizzando materiali a differenti densità, che mantengono la stratificazione voluta.

Solitamente, comunque, i letti sono di sola sabbia a granulometria crescente e solo il primo strato lavora, mentre i successivi fungono da mero supporto. Il passaggio dell'acqua può avvenire dal basso verso l'alto o, più frequentemente, dall'alto verso il basso, per gravità sotto pressione.

In altri tipi di filtri, per migliorare il lavaggio, si insuffla aria da appositi ugelli insieme all'acqua.

Ripulito il filtro, questo entra nuovamente in servizio: il letto filtrante viene cambiato quando, nonostante i lavaggi, non si raggiunge più una sufficiente portata d'acqua.

L'impiego di particolari materiali al posto o in unione alla sabbia migliora l'attrazione e l'adesione delle particelle al mezzo filtrante, il basso costo di esercizio fa preferire la filtra-

zione su strati a quella con filtri meccanici, che avviene con apparecchiature non molto dissimili da quelle tradizionali impiegare per la filtrazione di molti prodotti.

8.5.3 LO SCAMBIO IONICO

Il trattamento si basa sulla capacità di alcuni composti, naturali o artificiali, di scambiare stechiometricamente ed in maniera reversibile gli ioni in essi contenuti con quelli presenti, anche in forte diluizione, nella soluzione da trattare. Si impiegano generalmente resine, con lo scopo di allontanare gli ioni che risultassero ancora in eccesso rispetto ai limiti consentiti. I metalli pesanti vengono fermati dalle resine anioniche se



Immagine 9: varie tipologie di resine a scambio ionico

presenti sotto forma di complessi o composti anionici. Un controllo periodico delle concentrazioni dei vari ioni permette di seguire il grado di esaurimento della resina e di poter procedere con la rigenerazione quando necessario. La fase di rigenerazione viene effettuata con una quantità di rigenerante in eccesso rispetto allo stechiometrico e fornisce una soluzione concentrata da smaltire.

8.5.4 ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI

L'eliminazione delle ultime tracce di sostanze organiche (ed eventuali gas disciolti) viene effettuata per adsorbimento su carboni attivi. In alcuni casi si possono utilizzare anche silicoalluminati, silice, polimeri ed altre sostanze ad elevato sviluppo superficiale.



Immagine 10: granello di carbone attivo e suo adsorbimento schematizzato

L'acqua da trattare viene percolata su letti del materiale adsorbente, generalmente si usano colonne riempite con il materiale granulare, similmente a quanto si fa con le resine scambiatrici. Si usa anche passare l'acqua su filtri contenenti uno strato di adsorbente del tipo già visto per la filtrazione su sabbia.

8.5.5 CORREZIONE DEL PH E RIUTILIZZO DELLE ACQUE TRATTATE

Per ultimo una eventuale adeguata correzione del pH (necessaria quando il pH usato in fase di precipitazione lo impone) permetterà di scaricare l'acqua con le caratteristiche imposte dalla legge.

Il riutilizzo delle acque viene solitamente evitato per l'elevata salinità introdotta, soprattutto con i processi di depurazione. La salinità elevata, infatti, oltre a compromettere la bontà delle finiture, crea spesso dei problemi per la successiva depurazione dei bagni esausti in cui si vengono a sommare gli ioni provenienti dai vari stadi di trattamento (ad esempio solfati e cloruri), rendendo dif-

ficoltoso il loro abbattimento sotto i limiti consentiti. Un parziale riutilizzo può invece risultare spesso un buon compromesso.

8.6 Trattamento e smaltimento fanghi

I fanghi in uscita dal sedimentatore possiedono un contenuto molto limitato di sostanze secche, essendo costituiti per più del 98% da acqua.

Dal momento che il loro smaltimento avviene generalmente tramite il ritiro da parte di ditte specializzate, e risulta perciò molto oneroso, diventa economicamente vantaggiosa una riduzione del quantitativo dell'acqua contenuta.

Si succedono a tale proposito un trattamento di inspessimento uno succes-



Immagine 11: fanghi reflui industriali

sivo di disidratazione ed uno eventuale di essiccamento. Vediamoli nel dettaglio.

8.6.1 L'INSPESAMENTO

L'inspessimento ha lo scopo di ridurre il quantitativo di acqua e di fornire un provvisorio bacino di stoccaggio per i fanghi nel caso che l'unità di disidratazione non sia in funzione (ad esempio durante la sostituzione degli elementi filtranti) o in ogni caso quando lo scarico dal chiarificatore avvenga in continuo. Questa operazione viene attuata mediante semplici bacini di decantazione o attraverso appositi apparecchi muniti di raschiatori rotanti che, smuovendo e rompendo il fango, allontanano le bolle di gas e l'acqua contenuta nei fiocchi.

8.6.2 DISIDRATAZIONE ED ESSICCAMENTO



Immagine 12: una filtropressa

Il fango dopo l'inspessimento viene passato alla fase di disidratazione, che si può attuare tramite filtropressatura, filtrazione su sacchi drenanti, centrifugazione, filtrazione sottovuoto etc.

Il filtro pressa è il più comunemente utilizzato nella disidratazione di questo tipo di fanghi, poiché generalmente è costruito per trattare piccole quantità, è semplice da utilizzare e produce una torta asciutta (30/50% di secco) e facilmente asportabile.

I fanghi vengono pompati dall'inspessitore nel filtro, la a tela di polipropilene trattiene i solidi, mentre la porzione liquida filtrata viene riconvogliata al trattamento primario o scaricata se possiede le adeguate caratteristiche.

Dopo un certo tempo (2/4 h), le camere della pressa sono completamente piene della torta che viene quindi scaricata.

Il costo operativo che maggiormente incide nell'impiego di un filtro a pressa è la periodica sostituzione degli elementi filtranti, la cui vita dipende dal numero di cicli di pressatura per anno e dall'aggressività ed abrasività dei fanghi. Dal momento che le tele sono di polipropilene, si può effettuare periodicamente una loro pulizia per immersione in acidi senza danneggiarle.

In ultimo, le torte possono passare entro forni per l'essiccamento, il quale riduce ulteriormente le masse, con una percentuale di umido che si attesta al 2% circa.



8.7 Unità di minimizzazione degli sprechi, generalità

“Ciclo chiuso”, “scarico zero”, “riciclo totale”...

Sempre più queste parole stanno entrando a fare da cornice nel linguaggio di chi effettua trattamenti chimici in un contesto industriale.

Purtroppo, però, come comunemente accade in un mercato relativamente nuovo in cui non operi un'azienda leader che lo condizioni (nel bene o nel male), esiste ancora un po' di confusione. Questa confusione, già insita nella novità, viene ulteriormente alimentata da quegli impiantisti, un po' "avventurieri", che hanno facile presa sul cliente quando propongono cicli risolutivi estremamente semplici e soprattutto economici.

Una costante fondamentale da tenere ben a mente è che in un qualsiasi ciclo di trattamento, sgrassante, decapante, passivante o sverniciante che sia:

- i particolari processati apportano ai bagni degli inquinanti;
- nei bagni generalmente avvengono delle reazioni superficiali che generano sottoprodotti.

E' bene pertanto partire con la consapevolezza che la produzione di un certo quantitativo di rifiuto dovrà essere necessariamente considerata; quindi è importante cercare di arrivare al miglior compromesso tra il costo dell'impianto ed il quantitativo di rifiuto da smaltire prodotto.

Il suddetto "miglior compromesso" varia sia in base alle peculiarità intrinseche di ogni singolo impianto, che da fattori ambientali propri del sito di produzione (tariffe dell'acqua, costi di smaltimento, disponibilità di personale, costi energetici, etc.) e per questo motivo la buona conoscenza della potenzialità e dei limiti propri di ciascuna tecnologia applicabile è necessaria per operare la migliore scelta di ciclo.

A parte casi particolari, ogni ciclo comprende generalmente delle fasi di trattamento seguite da una o più fasi di risciacquo con acqua. Per potere giungere ad operare con un ciclo chiuso occorre pertanto:

- mantenere il bagno di lavoro adeguatamente efficiente;
- garantire che l'acqua di ultimo risciacquo sia sufficientemente pulita.

La non univocità dei termini deriva dal punto di miglior compromesso costi-investimento prima citato. L'impianto dovrà infatti rispondere alle esigenze puntuali della linea senza necessariamente offrire performances non richieste e non necessarie, che poi graverebbero comunque sui costi di gestione.

Come considerazioni generali ricordiamo l'importanza di:

- formare delle tavole rotonde con l'impiantista ed il fornitore di prodotti chimici, al fine di definire dei precisi target qualitativi;
- assicurarsi della disponibilità del formulatore dei prodotti a fornire correttori in grado di ribilanciare i bagni di lavoro quando questi dovessero sbilanciarsi per l'elevata durata;
- definire in un'unica commessa l'intera unità di trattamento, acquistando un impianto che già contempra in partenza le varie tecnologie selezionate. Questo consente sia di risparmiare in fase di acquisto (ad esempio si ha una sola centralina, una sola struttura di sostegno, etc.) che di disporre di un impianto più "pulito", in cui esista una maggior armonia di funzionamento;
- rivolgersi a società che risultino in grado di proporre una gamma completa di tecnologie, evitando così condizionamenti e forzature di parte;
- evitare di risparmiare prevedendo funzioni da compiere manualmente che vengono poi inevitabilmente rimandate, causando malfunzionamenti degli impianti o comunque riducendo le performances di progetto.

8.8 Unità di minimizzazione degli sprechi, rigenerazione dei bagni di lavoro

Il primo passo per giungere all'obiettivo prefissato è quello di mantenere costantemente efficiente il bagno di lavoro, evitando che questo si esaurisca nel tempo. I bagni di lavoro perdono di efficienza con il progressivo accumulo di sostanze estranee che fungono da inquinanti.

Ogni tipologia di bagno viene naturalmente contaminata da una propria classe di componenti,

Un bagno di sgrassatura alcalina si inquina principalmente per

- oli rimossi dai particolari processati, che in parte si emulsionano, in parte si separano in superficie e in parte saponificano;
- anidride carbonica presente nell'aria, che carbonata le sostanze caustiche;
- metalli che eventualmente vengono solubilizzati dalla soluzione;
- particelle solide rimosse dai particolari che generano fanghi;
- sali contenuti nell'acqua di rete utilizzata per il ripristino dei livelli.

Un bagno di fosfosgrassaggio si inquina principalmente per:

- oli rimossi dai particolari processati, che in parte si emulsionano e in parte si separano in superficie;
- fosfati di ferro (zinco, alluminio) e di calcio che formano una sospensione colloidale che poi si trasforma in fango e incrostazioni;
- sali contenuti nell'acqua di rete utilizzata per il ripristino dei livelli.

Un bagno di fosfatazione si inquina principalmente per:

- fosfati di ferro e di altri metalli pesanti o alcalino-terrosi, che formano una sospensione colloidale che poi si trasforma in fango e incrostazioni;
- trascinalti dei bagni precedenti (es. attivazione, decapaggio sgrassaggio);
- sali contenuti nell'acqua di rete utilizzata per il ripristino dei livelli.

Un bagno di mordenzatura/decapaggio si inquina principalmente per:

- metalli solubilizzati;
 - ossidi ed elementi in lega insolubili che precipitano sotto forma di fanghi;
 - sali contenuti nell'acqua di rete utilizzata per il ripristino dei livelli;
- NOTA: si ricorda che un bagno di decapaggio-mordenzatura può anche operare, se opportunamente additivato, anche come soluzione di contemporaneo sgrassaggio. In questo caso andrebbero naturalmente considerati anche gli inquinanti propri della suddetta operazione.

Un bagno di attivazione si inquina principalmente per:

- trascinalti della soluzione che lo precede.

Un bagno di conversione si attiva principalmente per:

- sottoprodotti di reazione dipendenti dal ciclo di conversione (cromatazione, fluotitanazione, fluorzirconatura, nitrocobaltatura, etc.).

In dipendenza del tipo di inquinante da rimuovere e della natura della soluzione di lavoro, deve poi essere selezionata la tecnologia più appropriata da utilizzare.

Dato l'elevato numero di variabili da considerare, non risulta possibile fornire una linea guida esauriente nello spazio di un paragrafo; pertanto la trattazione che segue sarà limi-

tata all'elencazione delle tecnologie che trovano oggi una certa diffusione di impiego. Alcune di queste sono state già trattate nei paragrafi precedenti, dedicati al trattamento delle acque reflue: in questa sede verranno quindi soltanto accennati.

8.8.1 DECANTAZIONE E DISOLEAZIONE

Sfrutta la differenza di peso specifico dei componenti non miscibili e viene utilizzata per eliminare l'olio libero ed i fanghi sedimentabili. La decantazione può essere compiuta:

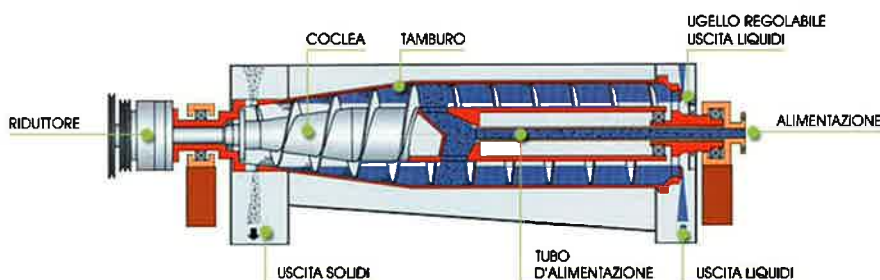
- in continuo, facendo circolare la soluzione all'interno di un decantatore troncoconico o di un decantatore lamellare;
- in discontinuo, prevedendo il trasferimento periodico dell'intero volume della vasca.

In questo caso è prassi comune quella di effettuare il vuotamento e la decantazione in occasione della fermata del fine settimana.

Quando si dovesse operare in continuo, per favorire l'aggregazione delle sospensioni colloidali, è bene prevedere dei tempi di permanenza piuttosto lunghi e pari ad almeno 2 ore, nel caso di decantatori semplici.

La decantazione trova principale impiego nell'eliminazione dei fanghi di fosfosgrassaggio o di fosfatazione cristallina. In questo secondo caso, dovendo gestire maggiori volumi di fanghi, viene generalmente abbinata a sistemi successivi di compattazione, quindi la filtro-pressatura e la disidratazione in sacchi drenanti.

8.8.2 CENTRIFUGAZIONE



Il principio di lavoro di una centrifuga è ancora quello della decantazione, ovvero di una separazione fisica di parti non miscibili aventi diversi pesi specifici.

Data l'elevata accelerazione a cui è sottoposta

Immagine 13: una centrifuga decantatrice portatile

la soluzione durante la centrifugazione, risulta però possibile conseguire l'allontanamento di parti non separabili mediante semplice decantazione. In particolare, si riesce a separare l'olio da emulsioni instabili e buona parte del precipitato presente ancora in forma dispersa. Il risultato di purificazione è pertanto decisamente superiore, come naturalmente è superiore il costo del macchinario.

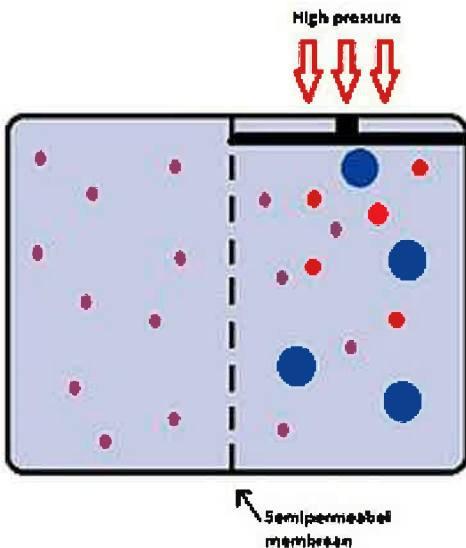
La centrifugazione trova principale applicazione in bagni di sgrassatura alcalini quando si verifichi un apporto di fanghi e di olio non emulsionabile consistente.

8.8.3 LA FILTRAZIONE

La filtrazione è una tecnica di purificazione molto semplice che trova unica applicazione nella rimozione di particelle solide.

Questa può essere utilizzata come tecnologia unica o in abbinamento ad altre, come fase di pretrattamento. La filtrazione può essere condotta per gravità, sotto pressione, sottovuoto, con filtri a cestello, a manica, a cartuccia, a coalescenza, a tamburo rotante, con filtro-pressate, con filtri a nastro e ancora sulle soluzioni tal quali o con l'aggiunta di coadiuvanti di filtrazione.

8.8.4 L'ULTRAFILTRAZIONE



Il principio dell'ultrafiltrazione è quello della filtrazione molecolare. La tecnologia può essere utilizzata per rigenerare, e quindi mantenere in costante attività, qualunque tipo di soluzione sgrassante e fosfosgrassante. In particolare, con l'utilizzo di particolari filtri a membrane, si riescono a filtrare, ovvero a trattenere, le molecole di olio, i batteri e le sospensioni colloidali e facendo passare, ovvero permeare, solo le molecole (più piccole) componenti lo sgrassante (fosfati alcalini, sali tensioattivi, acceleranti, etc.).

L'unità di ultrafiltrazione risulta pertanto in grado di separare anche l'olio emulsionato in emulsione stabile ed è quindi l'unica tecnologia che risulta in grado di eliminare sia i componenti apportati dai particolari processi che gli inquinanti generati nel bagno.

Il limite di applicazione diventa generalmente il suo costo, che lo rende interessante solo nei casi in cui fosse necessario mantenere il bagno sempre in perfetta efficienza oppure nei casi in cui i volumi di sgrassante recuperato e non smaltito fossero tali da ripagare il macchinario in tempi ragionevoli.

8.8.5 LA FLOTTAZIONE E L'ELETTROFLOTTAZIONE

Queste tecnologie sfruttano la capacità del gas finemente disperso di catturare le microparticelle di olio e fango causandone la separazione superficiale e quindi consentendone l'allontanamento meccanico.

Le tecniche sono molto efficaci, riuscendo a separare olio anche da emulsioni instabili e presentano costi di investimento molto limitati. I principali fattori che ne limitano l'impiego derivano dalla difficoltà di utilizzo su soluzioni schiumogene e dall'elevata perdita di soluzione associata.



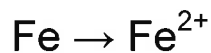
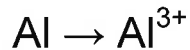
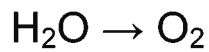
Immagine 14: vasca per elettroflottazione

L'elettroflottazione si basa su un particolare trattamento elettrolitico delle soluzioni acquose, nelle quali viene innescata una serie di reazioni elettrochimiche e chimiche, associate a processi fisici, in grado di favorire la trasformazione ed il successivo allontanamento dei contaminanti. Il processo non richiede sostanziali aggiunte di reagenti chimici, per cui rispetto ad altre operazioni di depurazione si ha un risparmio dei costi di manutenzione e di conferimento dei rifiuti al sistema di inertizzazione o alla discarica.

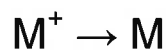
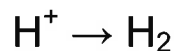
La soluzione da trattare viene immessa in una cella elettrolitica, dopo eventuale correzione del pH. Alla soluzione viene applicata un'opportuna tensione tramite un sistema di elettrodi, costituito in genere da catodi in acciaio o materiale inerte (ad esempio titanio)

e anodi in acciaio o lega di alluminio. La geometria della cella e quella degli elettrodi, nonché il loro numero e la sequenza di collocazione, dipendono dalle caratteristiche della soluzione da trattare.

I fenomeni coinvolti nel processo di scarica agli elettrodi sono di natura elettrochimica, chimica e fisica. Dal punto di vista chimico, all'anodo (l'elettrodo positivo) si verificano principalmente le seguenti reazioni di ossidazione elettrolitica:



mentre al catodo si verificano le seguenti reazioni di riduzione elettrolitica:



dove M^+ indica uno qualsiasi dei numerosi ioni metallici che possono subire la riduzione (come ad esempio piombo, cadmio, rame, zinco, nichel, cromo, argento, oro, ecc.) e perciò depositarsi al catodo, venendo in tal modo allontanati pressoché totalmente dalla soluzione.

A tali fenomeni, che avvengono sugli gli elettrodi, fa seguito una serie di reazioni chimiche la cui natura dipende dalla composizione della soluzione ma che consistono in generale in:

- processi ossidativi o riduttivi, in particolare nei confronti delle sostanze organiche;
- processi di coagulazione e flocculazione, favoriti dalla precipitazione degli ossidi di ferro ed alluminio che si formano spontaneamente ai pH di lavoro come conseguenza della lenta dissoluzione degli anodi.



Immagine 15: cristallizzatore

8.8.6 LA CRISTALLIZZAZIONE FRAZIONATA

La cristallizzazione è una tecnologia che sfrutta la diversa solubilità di un componente quando dovesse variare la temperatura della soluzione in cui si trova disciolto.

Nel caso specifico, si intende con il termine "cristallizzazione frazionata" un processo in cui una massa solida contenente composti diversi viene portata oltre il punto di fusione e, mediante raffreddamento (solitamente lento) fino ad una precisa temperatura, si ottiene la precipitazione del soluto; la torbida viene quindi inviata alla separazione. Spesso questa separazione è seguita da un ulteriore raffreddamento, con separazione ulteriore dello stesso composto, o di un altro, con valori di solubilità più bassi - da qui il nome di cristallizzazione frazionata. I cristallizzatori sono gli apparecchi utilizzati per effettuare una cristallizzazione industriale.

Viene principalmente utilizzata per la rimozione in continuo di solfato ferroso e la contemporanea rigenerazione di bagni di decapaggio a base di acido solforico. L'impiego di

queste unità consente di recuperare l'acido libero per il processo di decapaggio e nel contempo di produrre del solfato ferroso asciutto commercializzabile come materia prima seconda.

Unità concettualmente analoghe sono proposte anche per rigenerare bagni di decapaggio alcalini attraverso la separazione di idrossido di alluminio.

8.8.7 ELETTRODIALISI

L'elettrodialisi è una tecnologia a membrana con cui, attraverso l'impiego di corrente elettrica e di membrane scambiatrici, è possibile fare migrare selettivamente delle molecole cariche positivamente o negativamente.

Utilizzando questa tecnologia è possibile, ad esempio, separare le molecole di alluminio sodico in idrossido di alluminio puro, vendibile, e soda caustica, riutilizzabile, da soluzioni decapanti.

Con geometrie di celle differenti, l'elettrodialisi consente di separare da un bagno di decapaggio acido l'idrossido metallico da smaltire, restituendo dell'acido all'operazione di decapaggio. Analogo risultato può essere conseguito prevedendo una prima neutralizzazione del refluo con soda caustica.

L'elettrodialisi trova anche impiego nel recupero di metalli di un certo valore commerciale dalle soluzioni reflue. In questo caso, il sale del metallo viene separato nei suoi componenti originali, ovvero acido pronto per il riciclo e metallo, sotto forma di lamine e/o granuli.

Un'altra applicazione ancora prevede lo scambio di acidi, in pratica si può utilizzare un acido costoso scambiandolo poi con uno meno costoso, che viene consumato una sua volta.

8.8.8 RITARDO IONICO

Le unità a ritardo ionico sfruttano la diversa velocità di eluizione degli acidi e dei metalli in particolari resine cromatografiche e trovano applicazione primaria nell'allontanamento dei sali metallici dalle soluzioni acide di decapaggio.

Applicando queste unità a una soluzione di lavoro, risulta possibile mantenere perfettamente costanti sia il tenore di metallo che di acido libero.

Come conseguenza, si ottiene un bagno a efficacia costante, si evita la necessità di una sua sostituzione periodica e si riduce il consumo di acido decapante.

8.8.9 SCAMBIO IONICO

Le unità di scambio ionico sono usate principalmente per recuperare un acido di un certo valore commerciale (fosforico, fluoridrico, etc.) consumando in sua vece dei più economici acidi solforico e cloridrico. Il metallo solubilizzato dall'acido viene fermato da una resina a scambio cationico che rilascia la soluzione di acido da riciclare.

La capacità di scambio della resina viene poi ripristinata per scambio con acidi solforico e cloridrico.

L'abbinamento di queste unità a un impianto di elettrodialisi consente di conseguire l'obiettivo di scarico zero e di recupero totale dei *chemicals*.

8.8.10 NANOFILTRAZIONE

Mediante l'impiego delle unità di nanofiltrazione risulta possibile separare, grazie al loro differente ingombro sterico, degli acidi o degli alcali dai sali metallici.

Con l'impiego di questa tecnologia, risulta pertanto possibile mantenere una soluzione di decapaggio con tenore di metalli costante, eliminare i metalli dai reflui allo scarico o ancora concentrare e recuperare dei metalli dalle acque di risciacquo.

Gli impianti di nanofiltrazione trovano principale utilizzo quando si vuole mantenere nella soluzione di decapaggio un tenore di metallo disciolto molto basso.

8.8.11 DIALISI A DIFFUSIONE

Le unità di dialisi a diffusione sfruttano, attraverso l'impiego di particolari membrane scambiatrici, i gradienti di concentrazione per allontanare dei sali metallici dalle soluzioni acide di decapaggio. Analogamente a quanto descritto per le unità a ritardo ionico, con le unità di dialisi a diffusione risulta possibile mantenere costanti sia il tenore di metallo che di acido (o alcali) libero.



Immagine 16: unità di dialisi a diffusione

Come conseguenza, si ottiene un bagno a efficacia costante, si evita la necessità di una sua sostituzione periodica e si riduce il consumo di prodotto decapante.

8.8.12 ESTRAZIONE CON SOLVENTE

Particolari solventi risultano selettivi verso alcuni metalli, consentendo di separare componenti anche molto simili. Esempio di applicazioni idrometallurgiche sono la separazione di nichel e cobalto o ancora l'estrazione del rame da soluzioni nitroammoniacali o ancora l'eliminazione dello zinco da soluzioni di cloruro ferroso o ferrico.

8.8.13 ELETTROLISI

L'elettrolisi trova applicazione nel recupero di metallo da bagni esausti. Ove l'elettronegatività del metallo lo consente, al recupero del metallo corrisponde anche la rigenerazione dell'acido (es. decapaggio rame con acido solforico) senza l'ausilio delle membrane, come nel caso dell'elettrodialisi, già trattato.

8.9 Unità di minimizzazione degli sprechi, riciclo delle acque di risciacquo

Una volta deciso come mantenere pulito ed efficiente il bagno di lavoro, per "chiudere il rubinetto di scarico" è sufficiente purificare le acque di risciacquo contaminate dai trascinamenti, in modo da poterle rendere riutilizzabili e quindi riciclabili nell'impianto stesso.

Anche in questo caso non è possibile parlare di migliore tecnologia, ma occorre selezionare la più semplice, che garantisca la qualità di acqua necessaria per le performances di aderenza e di resistenza alla corrosione del manufatto processato.

Le tecnologie utilizzate per riciclare le acque di risciacquo sono essenzialmente tre e possono operare singolarmente o abbinate tra loro, come descritto in seguito. Si tratta di:

- scambio ionico;
- evaporazione;
- osmosi inversa.

8.9.1 LO SCAMBIO IONICO

Il classico trattamento con resine a scambio ionico prevede l'allontanamento dei sali disciolti per scambio di questi con acqua (idrogenione dalla cationica + ione ossidrilico dalla anionica). Generalmente, lo scambio ionico viene utilizzato con tre diverse finalità, ovvero:

- per demineralizzare l'acqua di ingresso destinata ad alimentare l'ultima rampa di risciacquo;
- per allontanare in continuo i sali dall'ultima acqua di risciacquo e per demineralizzare nel contempo l'acqua di rete necessaria a ripristinare le perdite del circuito;
- per allontanare in continuo i sali dell'ultima acqua di risciacquo, lasciando all'osmosi inversa il compito di demineralizzare l'acqua di rete necessaria a compensare le perdite del circuito.

E' bene ricordare che le resine sono sensibili alle sostanze organiche e che quindi risulta necessario prevedere una precolonna contenente carboni attivi che blocchi l'arrivo dei tensioattivi ed olii.

Naturalmente, la durata dei carboni attivi dipende dal quantitativo di organici che ad esse arrivano; conseguentemente, l'utilizzo di una tecnologia che mantenga costantemente puliti i bagni di lavoro consente di ridurre la frequenza di esaurimento, con ovvi benefici economici.

Ad esempio, mantenere pulito un bagno di fosfosgrassaggio con l'ausilio di un impianto di ultrafiltrazione consente sia di disporre di una soluzione con bassa concentrazione di olio, sia di ridurre la concentrazione di prodotto sgrassante e quindi di tensioattivi nel bagno di lavoro.

Per ridurre il quantitativo di eluati prodotto, è nostro consiglio di prevedere, previa valutazione economica del caso specifico, tutti quegli accorgimenti basilari che consentano di ridurre la produzione, ovvero:

- un impianto di rigenerazione in continuo del bagno di lavoro che consenta di operare con concentrazione di prodotto più bassa;
- un controllo sistematico ed una corretta gestione del bagno, che consenta di operare coi giusti parametri di lavoro (ad esempio, controllando il bagno di fosfosgrassaggio con il solo pHmetro si finisce per lavorare con elevate concentrazioni di fosfato: è più opportuno pertanto correggere il pH con un correttore acido e controllare la concentrazione di prodotto per conducibilità o per titolazione);
- un impianto di riciclo a bassa produzione di eluati;
- una previa demineralizzazione dell'acqua di reintegro mediante una unità di osmosi inversa (vedi seguito);
- un tunnel di trattamento che presenti il più elevato numero possibile di risciacqui;
- un impianto di concentrazione che generi uno spurgo continuo della prima acqua di risciacquo (vedi seguito).

8.9.2 L'EVAPORAZIONE SOTTOVUOTO

Si tratta di una tecnica di concentrazione che può essere utilizzata per incrementare forzatamente il flusso di ricambio delle acque di risciacquo. In pratica, l'acqua di primo risciacquo viene spurgata ed alimenta l'evaporatore, entro il quale si divide in due flussi:

- un concentrato che torna alla vasca di lavoro;
- un distillato che viene restituito all'ultima vasca di risciacquo, per poi procedere nuovamente fino alla prima in controcorrente.

Nonostante il principio della concentrazione per distillazione sia sempre quello di provocare l'evaporazione dell'acqua mediante riscaldamento della soluzione, nello specifico settore vengono utilizzate 4 tecnologie che si differenziano per il metodo utilizzato per la condensazione del vapore nonché la riduzione dei consumi energetici.

Esistono diverse varianti applicative dell'evaporazione. Si tratta di:

- evaporazione sottovuoto con pompa di calore: è il prodotto più installato in Italia. Sfrutta composti alogenati (principalmente Freon) per trasferire il calore di condensazione del vapore distillato alla camera di evaporazione. In pratica, si hanno due zone corrispondenti ad altrettanti scambiatori di calore: nella prima si ha la vaporizzazione dell'acqua e la condensazione del freon, mentre nella seconda avviene il processo inverso.

Per il secondo principio della termodinamica, un passaggio di fase è sempre associato ad una perdita di energia sotto forma di calore (ciò è rilevabile anche dalla presenza di batterie di raffreddamento con aria) e pertanto il consumo energetico minimo necessario ad evaporare un litro di acqua si attesta intorno ai 150-160 W;

- evaporazione sottovuoto con termocompressione: è il tipo di macchinario preferito dai costruttori tedeschi. Utilizza lo stesso vapore generato dalla macchina, opportunamente compresso, come fluido di riscaldamento. In pratica, il compressore aspira il vapore generato dal macchinario, creando in questo il vuoto, e lo comprime ad una pressione superiore a quella atmosferica, prima di restituirlo allo scambiatore di calore.

Così operando, i passaggi di fase sono solo due e pertanto il consumo energetico viene più che dimezzato, passando dai 150 W/litro dell'unità con pompa di calore ai 60 W/litro dell'unità di termocompressione;

- evaporazione sottovuoto con multiplo effetto: negli evaporatori a doppio effetto il vapore generato dal primo stadio viene utilizzato

per riscaldare un secondo stadio, operante a pressione più bassa. Il vapore generato dal secondo stadio può poi essere utilizzato per alimentare un terzo stadio operante a pressione ancora più bassa; in questo caso naturalmente si parla di evaporatore a triplo effetto.

Il riscaldamento del primo stadio viene compiuto con il mezzo più economico disponibile, mentre il gradiente del vuoto viene generalmente conseguito semplicemente aspirando con eiettore il vapore dell'ultimo stadio.

Tra le varie tecnologie evaporative descritte, quella del multiplo effetto è sicuramente la più semplice e robusta e trova applicazione ogni qual volta la portata richiesta renda conveniente l'impiego (si ricorda infatti che unità piccole presentano costi comunque più elevati, richiedendo di fatto due o tre camere di evaporazione);

- evaporazione sottovuoto con recupero diretto del vapore: come ultimo caso di tecnologia ricordiamo quei concentratori che vengono utilizzati come generatori di vapore, in cui il calore viene recuperato non tanto per abbassare i costi di vaporizza-



Immagine 17 evaporatore sottovuoto con termocompressore

zione, bensì indirettamente, attraverso il suo utilizzo (ad esempio per scaldare il bagno stesso di lavoro). Una limitazione all'applicazione di questa tecnologia è il dover legare il ricambio di acqua al fabbisogno di vapore di un'altra utenza.

8.9.3 L'OSMOSI INVERSA

Analogamente all'evaporazione, l'osmosi inversa è una tecnica di concentrazione. Essa opera la separazione dell'acqua sfruttando la capacità di membrane semipermeabili di fare passare, o meglio permeare, l'acqua e di trattenere i sali in essa disciolti, quando sottoposte ad un opportuno gradiente di pressione. Nello specifico, il trattamento di osmosi inversa consiste nel forzare l'acqua attraverso una membrana semipermeabile per separare i solidi disciolti, di origine sia organica che inorganica, pur avendo dimensione dei pori minima, in ordine di micron.

Nel processo di osmosi inversa, vi sono due flussi in uscita dal sistema: il *concentrato (ri-tentato)*, ovvero il flusso che contiene quelle impurità che vengono respinte o che non passano attraverso la membrana e il *permeato*, ovvero il flusso che viene spinto ed attraversa la membrana generando l'acqua osmotizzata. Oltre che per i principi con cui avviene la "produzione" di acqua pulita, le due tecnologie di concentrazione si differenziano per numerosi aspetti pratici che andremo ad elencare:

- i costi di investimento sono paragonabili quando si considerano unità con bassa capacità produttiva, mentre diventano nettamente più favorevoli per l'osmosi inversa quando la richiesta di produttività diventa più elevata;

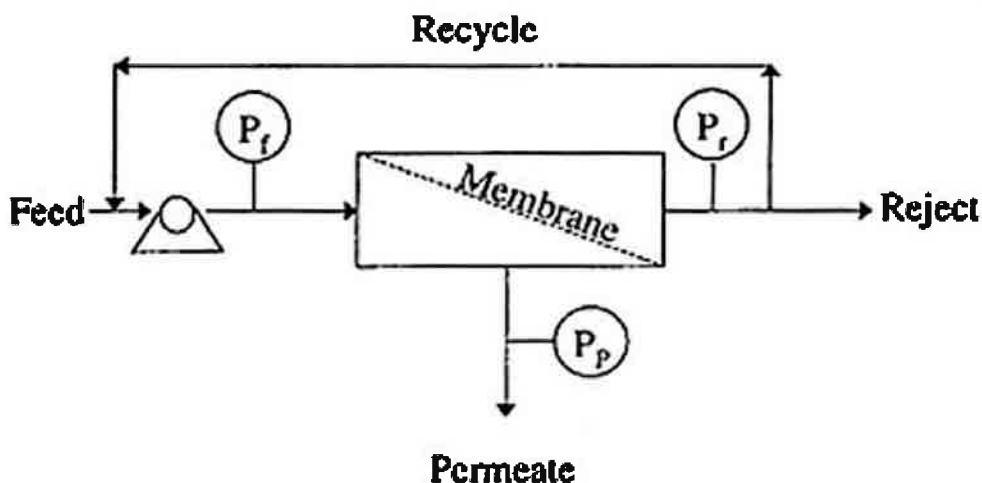


Immagine 18: Sistema di funzionamento dell'osmosi inversa

- l'evaporazione può trattare soluzioni sporche, contaminate di oli e tensioattivi e di materiale in sospensione. L'osmosi inversa richiede soluzioni perfettamente limpide, prive di oli e di materiali in sospensione e con basso tenore di tensioattivi. Di conseguenza, necessiterà anche di un impianto di pretrattamento adeguato;
- l'evaporatore, contrariamente all'osmosi inversa, può trattare soluzioni che nel corso della loro concentrazione producono precipitati;
- l'evaporatore può essere utilizzato per raggiungere concentrazioni saline elevate, mentre l'osmosi inversa presenta dei limiti oltre i quali verrebbero richieste pressioni troppo elevate (generalmente si tratta del 3/5% di contenuto salino limite);

- l'evaporatore, fatta salva una periodica pulizia dello scambiatore di calore, non richiede interventi manutentivi;
Anche l'osmosi inversa presenta una richiesta di interventi manutentivi molto limitata; tuttavia, quando si considera l'applicazione su acque di processo (come in questo contesto), è imprescindibile la presenza di una unità di pretrattamento che invece può richiedere una presenza di personale più importante (ad esempio per la sostituzione di filtri, per il cambio dei carboni attivi, etc.);
- il consumo energetico per produrre un litro di acqua con l'evaporatore è decisamente più elevato di quello da sostenere con l'impiego di una osmosi inversa. Questa differenza diventa sempre più sensibile con l'aumento di capacità produttiva.

Da quanto esposto, risulta chiaro come l'impiego di una unità di osmosi inversa sia più conveniente rispetto ad un evaporatore nel caso di portate importanti.

Tra l'altro, non è infrequente trovare unità in cui vengono abbinate le due tecnologie: unità in cui si ha una prima fase di concentrazione con osmosi inversa, dove si trattano elevati flussi di soluzione aventi un limitato carico salino, a cui segue una successiva fase di concentrazione per evaporazione, compiuta su bassi flussi concentrati.

8.9.4 CONSIDERAZIONI GENERALI

Quando si esegue una comparazione per il caso specifico di una linea di pretrattamento tra unità di concentrazioni (quali l'osmosi inversa e l'evaporazione) e unità di purificazione (come lo scambio ionico), risulta doveroso effettuare le seguenti considerazioni:

- l'unità di concentrazione consente il recupero complessivo di tutti i componenti del bagno di lavoro senza produrre sottoprodotti da smaltire;
- l'unità di concentrazione per osmosi inversa consente il recupero della sola parte salina del formulato, in quanto la frazione organica viene allontanata dal pretrattamento;
- l'unità di scambio ionico non consente alcun recupero, in quanto semplicemente "estrae" dall'acqua i componenti salini ed organici, producendo dei concentrati denominati eluati, da trattare o smaltire;
- l'unità di scambio ionico presenta costi di investimento molto bassi e può essere realizzata prevedendo portate elevate, che siano in grado di compiere ricambi importanti della vasca di risciacquo e quindi di ripristinare velocemente le necessarie condizioni di lavoro quando si dovessero avere dei trascinamenti di soluzione importanti, da parte di particolari che "scodellano".

Anche in questo caso, dovendo scegliere quale tecnologia applicare, è opportuno valutare le reali necessità della linea con la consapevolezza che spesso l'abbinamento di due tecnologie può essere la migliore risposta.

8.10 Trattamento delle acque primarie

Per concludere il discorso è bene considerare anche la qualità dell'acqua primaria da utilizzare per il reintegro delle perdite del circuito. In un circuito chiuso è bene infatti che non vengano apportati sali esterni: risulta quindi necessario utilizzare acqua demineralizzata.

Le tecnologie convenientemente applicabili sono fondamentalmente 2, ovvero:

- l'osmosi inversa;
- lo scambio ionico.

A parte casi particolari, l'osmosi inversa può essere applicata senza prevedere pretrattamenti particolarmente impegnativi sull'acqua di rete, di pozzo o industriale. In alcuni casi, possono essere infatti richiesti dei semplici trattamenti di decolorazione, filtrazione meccanica (su sabbia e/o cartuccia), correzione del pH o ancora di dosaggio di antincrostante.

Quando si comparano le due tecnologie emerge che:

- l'osmosi inversa concentra fisicamente i sali in un flusso che nella massima parte dei casi può essere scaricato in acque superficiali, mentre lo scambio ionico separa i sali in un concentrato o eluato da smaltire;
- l'osmosi inversa produce un'acqua con conducibilità leggermente più elevata (8-12 μS) quando comparata con la conducibilità prodotta dallo scambio ionico (0-3 μS), ma comunque ampiamente compresa nei limiti di accettabilità nella massima parte delle linee operanti;
- l'osmosi inversa produce un'acqua priva, oltre che dei sali, anche dei composti non ionici quali la CO_2 , la silice e gli organici (l'acqua proveniente dall'osmosi inversa è generalmente neutra e non corrosiva, contrariamente all'acqua proveniente dallo scambio ionico, che contiene acido carbonico: corrosivo per le parti in ferro).

Come considerazioni generali, si può sostenere che, dovendo acquistare un impianto che tratti le sole acque primarie, la scelta dovrebbe oggi ricadere su un'osmosi inversa, in modo da evitare la necessità di prevedere lo smaltimento degli eluati, lo stoccaggio di acidi e alcali, la sostituzione delle resine, etc.

Avendo invece a disposizione un impianto di scambio ionico già operante sulle vasche di risciacquo, occorre decidere se convenga utilizzare la stessa unità anche per demineralizzare l'acqua di rete o se convenga prevedere un impianto di osmosi inversa dedicato a questo compito.

In questo caso, occorre eseguire un attento calcolo economico, che consideri i costi coinvolti dalle due tecnologie. In particolare, come abbiamo già detto, il costo di trattamento/smaltimento degli eluati è una voce fondamentale.

8.11 Prodotti chimici utilizzati in impianti di trattamento e riciclo

8.11.1 SEPARAZIONE A MEMBRANA

Esistono sul mercato moltissimi prodotti utilizzati nel funzionamento degli impianti di separazione a membrana. Principalmente sono:

- i detergenti: nonostante la geometria delle membrane, la loro finitura superficiale e il regime di flusso turbolento hanno tutte caratteristiche studiate per ridurre i fenomeni di precipitazione e sporcamento. Ciononostante, è comunque necessario procedere con cicli di lavaggio periodici. Per ottimizzare i risultati dei cicli di lavaggio, vengono utilizzati dei detergenti specificatamente studiati. Esistono formulati liquidi e formulati in polvere. Sono contraddistinti da numeri che segnalano il pH indicativo della soluzione detergente che si viene a formare.

Alcuni prodotti sono completi di agenti tensioattivi. Per quelli che non lo fossero, esistono opportuni additivi. Esistono prodotti e additivi ossidanti, altri contenenti

fluoruri (per sporchi silicei), altri ancora contenenti enzimi, destinati questi ultimi a sporchi di natura organica (proteine, amidi, oli, grassi, etc.);

- gli antischiuma: quando dovessero originarsi problemi di schiuma, è bene intervenire modificando la struttura impiantistica. Ove ciò non fosse possibile, si può ricorrere all'uso di agenti antischiuma, facendo particolare attenzione alla scelta di un prodotto che non agisca filmando e quindi sporcando la membrana;
- gli antincrostanti: evitano la crescita di incrostazioni di calcare e/o di silice sulle membrane. Alcuni sono a base di poliacrilati e agiscono distorcendo il reticolo cristallino dell'eventuale precipitato;
- i conservanti: vengono utilizzati per evitare la crescita di flora batterica sulle membrane, sia quelle installate nell'impianto, sia quelle conservate a magazzino;
- i biocidi: vengono utilizzati per sanitzare il circuito di lavoro e le relative membrane, installate operando a pH neutro o a pH acido.

8.11.2 EVAPORAZIONE SOTTOVUOTO

I prodotti chimici maggiormente utilizzati nel funzionamento degli impianti di evaporazione sono:

- i detergenti: nonostante la geometria dei corpi evaporanti e la loro finitura superficiale siano studiati per ridurre i fenomeni di sporco superficiale, è comunque necessario procedere con cicli di lavaggio periodici. Generalmente si usano prodotti multifunzionali a base acida, in grado di rimuovere sia incrostazioni di natura inorganica (sali, metalli, calcare, ossidi, etc.), sia sporco di natura organica. Ove i detergenti standard non fossero sufficienti, occorre utilizzare prodotti specifici, selezionabili tra gli esistenti o formulabili ex novo a seguito di analisi e test eseguiti presso laboratori;
- gli antischiuma: uno dei problemi tipici dei sistemi di evaporazione ha origine dalla formazione di schiuma. Essa può essere eliminata o comunque ridotta a livelli accettabili con l'ausilio di agenti antischiuma. Essi possono essere di natura siliconica (da evitare in aziende in cui si vernicia) oppure sintetica;
- i biocidi: l'uso di evaporatori a pompa di calore che operano a temperature basse può essere origine di proliferazione batterica. Questa può essere controllata utilizzando specifici agenti biocidi, compatibili con il processo di evaporazione stesso.

* * *

CAPITOLO NONO

Trattamenti diversi (cenni)

9.1 Il controllo non distruttivo; 9.2 Prodotti chimici per l'assemblaggio elettronico: i flussanti; 9.3 La burattatura e la vibrofinitura.

9.1 Il controllo non distruttivo

I controlli non distruttivi (CND) sono il complesso di esami, prove e rilievi condotti impiegando metodi che non alterano il materiale e non richiedono la distruzione o l'asportazione di campioni dalla struttura in esame. Sono finalizzati alla ricerca ed all'identificazione di difetti strutturali della struttura stessa.

Si usa spesso l'acronimo NDT, derivato dall'espressione inglese *Non Destructive Testing* o l'acronimo PnD, derivato dall'espressione Prove Non Distruttive.

Nel settore industriale, ogni prodotto di importanza critica (travi per l'edilizia, viti di sostegno, componenti aeronautici, componenti automobilistici, corpi a pressione) deve essere controllato per la verifica della sua integrità e conformità alle norme vigenti. È noto infatti che una piccola cricca superficiale, innocua in condizioni normali, se sottoposta a sollecitazioni da fatica, cresce costantemente di dimensioni fino a portare a rottura il componente.

Vengono utilizzati i metodi di controllo non distruttivo per l'analisi di ogni singolo pezzo, sostituendo in molti campi il più incerto "controllo distruttivo a campione".

Tra le metodologie di controlli non distruttivi sono citabili, in riferimento alla UNI EN 473 le presenti:

- PT - liquidi penetranti: si basa sull'esaltazione della visibilità di difetti superficiali mediante contrasto cromatico tra una sostanza liquida che penetra per capillarità nei difetti (penetrante) ed uno sfondo (rivelatore);
- RT - radiografia: comprendente i sistemi raggi X e raggi gamma;
- UT - ultrasuoni: tecnica che fa impiego di onde acustiche ad alta frequenza (nell'ordine dei MHz per i materiali metallici, dei kHz per materiali più eterogenei quali quelli lapidei ed i conglomerati cementizi), e che comprende anche la metodologia TOFD;
- ET - correnti indotte: tipologia di controllo basato sullo studio della variazione di impedenza di una bobina in funzione del campo magnetico indotto;
- ECT - eddy-current testing: test che si basa sull'esame delle correnti parassite indotte mediante un campo magnetico alternato;
- VT - visual test: sistema di controllo visivo;

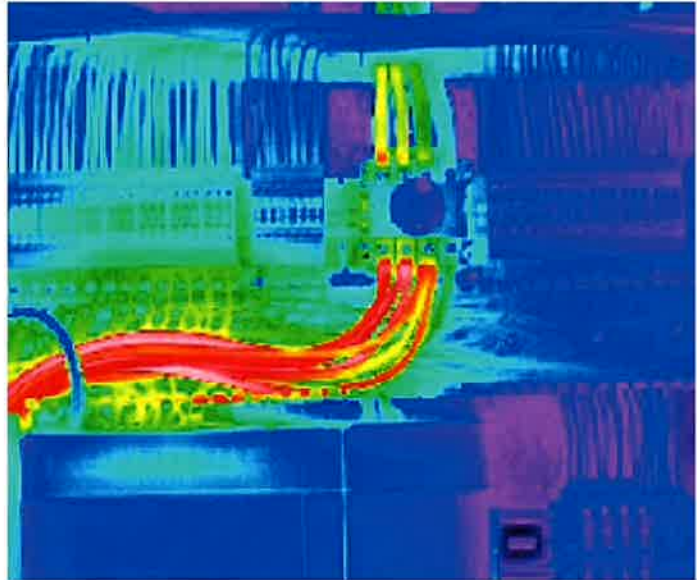


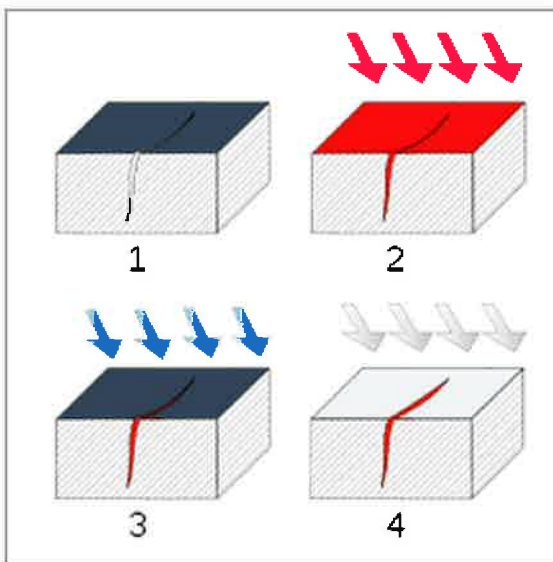
Immagine 1: esame termografico (TIR)

- MT - magnetoscopia: verifica delle alterazioni di flusso del campo magnetico in prossimità della superficie del particolare posto sotto esame;
- AT - emissione acustica: sistema per l'identificazione di propagazione delle difettologie;
- TIR - termografia: analisi della risposta termica in presenza di discontinuità del materiale.

Tutti i controlli non distruttivi sono svolti esclusivamente da operatori certificati EN-473 ISO-9712 Ogni licenza ha un codice ed ognuno è legato ad un operatore.

In questa sede sarà approfondito soltanto il primo dei punti sin qui elencati.

9.1.1 I LIQUIDI PENETRANTI



1. Sezione di un materiale con una imperfezione superficiale non visibile ad occhio nudo
2. Applicazione del liquido penetrante
3. Rimozione del liquido in eccesso
4. L'applicazione del liquido di contrasto rende visibile l'imperfezione

I liquidi penetranti (o controllo *Penetrant Test* PT) sono un prodotto utilizzato nei controlli non distruttivi dei materiali; essi danno il nome alla tecnica stessa di controllo.

La prova non distruttiva detta dei liquidi penetranti è una procedura d'ispezione dell'integrità superficiale di un pezzo ferroso o non ferroso (e possibilmente non poroso superficialmente) in analisi. Il penetrante viene cosparso mediante spruzzatura, pennello o immersione, permettendo così all'azione capillare di agire per il tempo necessario alla penetrazione negli eventuali difetti affioranti. Successivamente il penetrante in eccesso viene rimosso. Al termine di questa procedura, che avviene tramite lavaggio, rimozione con panni umidi o immersione in liquido emulsionabile, la superficie dovrà risultare esente da tracce di penetrante. Infine il pezzo viene cosparso con un mezzo di contrasto detto rivelatore (nelle stesse modalità dell'applicazione del penetrante), che consentirà così al liquido penetrato nelle eventuali discontinuità di riaffiorare

superficialmente. Sarà così possibile, grazie all'azione della capillarità, rilevare sul pezzo in esame le varie eventuali difettologie affiorate. Tipicamente il penetrante è di colore rosso/violaceo (colore legato alla presenza di anilina), mentre il rivelatore (a base di silice amorfa) si presenta nel colore bianco; tale differenza cromatica permette di rendere facilmente visibile l'eventuale difetto affiorante.

Oltre al metodo classico del controllo con penetrante rosso/violaceo, esistono altri metodi più sofisticati e creati per esigenze particolari; citiamo ad esempio il controllo con liquidi penetranti fluorescenti dove il penetrante dopo l'applicazione del rivelatore non è visibile ad occhio nudo, ma necessita dell'utilizzo di una luce nera o lampada di Wood (1) per evidenziarne la fluorescenza. I liquidi penetranti fluorescenti vengono utilizzati principalmente laddove viene richiesta una maggiore sensibilità di controllo (ad esempio nel campo aeronautico) data la loro maggiore accuratezza. Esistono anche liquidi penetranti studiati appositamente per l'applicazione su alte temperature; si presentano tipicamente sotto forma

di cere. La loro applicazione è poco sviluppata e diffusa data la difficoltà di esecuzione del metodo.

(1) Per Lampada di Wood (dal nome dello scienziato statunitense Robert Williams Wood) o a luce nera (Luce di Wood o Black light in Inglese) si intende una sorgente luminosa che emette radiazioni elettromagnetiche prevalentemente nella gamma degli ultravioletti e, in misura trascurabile, nel campo della luce visibile. In molti campi la Lampada di Wood è anche detta semplicemente "lampada UV".

Prima di effettuare il test non distruttivo, generalmente occorre preparare la superficie. A tal proposito vengono generalmente utilizzati prodotti compatibili coi formulati di seguito applicati. Per tanto, si tratta di detergenti a base isoparaffinica, ottimi per rimuovere sporchi di natura organica, quali oli e grassi.

La produzione di liquidi penetranti è diversificata nel confezionamento, a seconda della tipologia di utilizzo. Per uso ad immersione o a spruzzo, il prodotto è confezionato in fusti o *canister*, mentre per applicazioni spray è acquistabile in bombolette da 400 ml.

9.2 Prodotti chimici per l'assemblaggio elettronico: i flussanti

L'assemblaggio dei circuiti stampati si effettua in sue modi:

- montaggio PHT (*plated through hole*): saldatura dei componenti elettronici con lega saldante Sn/Pb o Sn/Ag/Cu in apposite macchine. I componenti vengono inseriti nei fori passanti dei circuiti stampati e poi inseriti nella macchina. Il flussante (1) viene spruzzato sul circuito per disossidare la finitura superficiale che ricopre il rame conduttivo (questa finitura può essere in argento, in lega stagno/rame, in stagno o può essere un passivante organico). Una volta spruzzato il flussante, il circuito procede attraverso la macchina nella zona di preriscaldamento, che fa evaporare la parte alcolica o acquosa del flussante, lasciando il circuito disossidato, in modo da ottenere una buona risalita della lega saldante all'interno del foro passante. Nei fori dove non vi sono componenti e dove non si vuole che la lega saldante penetri, si usa uno speliccolabile, che viene inserito in questi fori prima di applicare il flussante e poi rimosso dopo la saldatura. La lega saldante va periodicamente "tagliata", per ridurre le impurità presenti che indeboliscono la saldatura. Si usano anche dei sali per la pulizia quotidiana della lega in macchina, cioè l'eliminazione delle scorie (ossidi e residui di flussante)

(1) Il flussante (in inglese flux) è un prodotto chimico utilizzato per preparare la superficie metallica alla saldatura. Tutte le superfici metalliche esposte all'aria tendono a creare composti con i gas ivi contenuti e si rivestono di un sottile strato di ossido (passivazione): la sua asportazione è detta decapaggio.

Il flussante utilizzato in elettronica ha tre funzioni:

- *depassivare le superfici da saldare;*
 - *proteggere temporaneamente le superfici fino alla saldatura;*
 - *favorire la bagnatura delle superfici da parte della lega saldante*
- montaggio SMT (*surface mount technology*): è una tecnologia più recente, che comporta il montaggio dei componenti sulla superficie del circuito con l'ausilio di una pasta saldante serigrafata sul circuito. In alternativa alla piastra saldante, si può usare un adesivo applicato serigraficamente o per dispensazione. A seguito dell'applicazione della pasta o dell'adesivo, vi è l'applicazione dei componenti ed il

passaggio in forno, dove avviene la fusione della lega saldante, quindi la saldatura del componente. La lamina SMD (lamina utilizzata per la serigrafia) viene lavata a mano o tramite macchine con dei solventi.

Talvolta vengono utilizzate le due tecnologie combinate, sebbene normalmente tutti i saldatori adottino il montaggio PHT e non tutti abbiano quello SMT.

Per la rifinitura della saldatura (manuale) si usa un filo saldante.

Sempre più importanza sta assumendo l'utilizzo dei *conformal coatings*, vernici a base acrilica o siliconica utilizzate per la protezione finale del circuito assemblato.

E' importante sottolineare come molto spesso problemi di saldatura derivino da problematiche inerenti la produzione del circuito stampato.

9.3 La burattatura e la vibrofinitura



Immagine 2: burattatura con abrasivi sintetici

La burattatura (o barilatura) è una lavorazione meccanica di finitura superficiale.^{[1][2]}

Tipicamente usata per la rimozione meccanica di residui di substrato, in particolare bava, dovuti alla lavorazione come stampaggio, fusione. Particolarmente adatta per dare una finitura superficiale ad un numero elevato di pezzi, di piccole dimensioni.

Avviene per rotolamento e urto dei pezzi in un barile (buratto) ed eventualmente di materiale abrasivo sagomato allo scopo, che velocizza l'operazione. Eventualmente la lavorazione può essere fatta pure in immersione di liquido, con lo scopo di prevenire attacchi chimici. La velocità di rotazione

del buratto influenza la rapidità di lavorazione.

Questa lavorazione provoca variazioni dimensionali generalizzate sulle superfici del pezzo tra i 2 e 20 μm .

9.3.1 BURATTATURA DEI METALLI

La barilatura dei metalli viene utilizzata per brunire, sbavare, pulire, opacizzare (*de-flash*), disincrostare, rimuovere la ruggine, lucidare, brillantare, indurire la superficie, preparare i pezzi per l'ulteriore rifinitura e sbavare gli attacchi di colata, gli sfoghi d'aria e le materozze delle pressofusioni. Il processo è abbastanza semplice: un buratto orizzontale, già contenente l'abrasivo in quantità opportuna, viene caricato con i pezzi e viene poi posto in rotazione (in alcuni casi in roto-vibrazione). Le variazioni di questo processo di solito comprendono strumenti, acqua, lubrificanti e detergenti. Quando il buratto viene posto in rotazione il materiale si solleva fino a quando la gravità fa sì che il livello più alto venga a *franare* verso l'altro lato. Il buratto può anche avere pale, di solito in gomma, che corrono lungo l'interno del buratto, le quali girando catturano e sollevano le parti che alla fine scivolano o cadono.

In un processo a umido viene aggiunto un composto chimico, un lubrificante o sapone per barilatura onde agevolare il processo di finitura, prevenire la ruggine e pulire le parti. Un'ampia varietà di strumenti è a disposizione per raggiungere il desiderato prodotto finito,

i cui materiali comuni comprendono: sabbia, schegge di granito, scorie, acciaio, ceramica e sintetici. Inoltre, questi materiali sono disponibili in un'ampia varietà di forme. Di solito le forme diverse vengono utilizzate nello stesso carico per raggiungere ogni geometria del pezzo.

La barilatura è un processo di finitura economico perché possono essere lavorati una grande quantità di pezzi con poco o nessun controllo da parte dell'operatore. Un ciclo completo può richiedere da 6 a 24 ore con il buratto che gira a 20-38 RPM. La barilatura di solito è più efficiente con il buratto pieno a metà. Alcuni processi utilizzano anche un sistema di filtrazione per consentire la separazione delle parti o altro materiale nel cilindro.

Gli svantaggi di questo processo sono rappresentati dall'azione abrasiva che non può essere limitata solo a determinate aree del pezzo, dai cicli di tempo lunghi e dalla fragorosità della lavorazione.

Il *barile di brunitura* è un tipo di barilatura dove non si desidera ottenere nessuna azione di taglio. L'obiettivo è quello di ridurre le minute irregolarità producendo una superficie pulita e liscia. Per raggiungere questo obiettivo le parti sono in genere fatte cadere contro loro stesse o contro sfere di acciaio, sparate, contro punte con l'estremità arrotondata o coni a palla (*ballcones*). Di solito questo è un processo a umido, che utilizza l'acqua e un lubrificante o detergente, come il sapone o la crema di tartaro. Il buratto non viene caricato oltre la metà e se si utilizzano i *mezzi* allora viene mantenuto un rapporto di 2:1 tra questi e le parti onde preservare i pezzi dallo sfregamento.

La *barilatura a centrifuga* utilizza un buratto al termine di un braccio rotante per aggiungere forze centrifughe al processo di barilatura. Questo può accelerare il processo da 25 a 50 volte.

La *finitura su perno* monta i pezzi da lavorare su perni (*spindles*) ruotanti in senso opposto a quello del flusso dei *mezzi*. Questo impedisce alle parti di interagire fra loro accelerando il ciclo di tempo, ma sono richiesti ulteriore tempo e costi per il fissaggio dei pezzi da lavorare.

9.3.2 LA VIBROFINITURA



Immagine 3: vasca per vibrofinitura carica con abrasivi lapidei

La vibrofinitura è un processo analogo alla burattatura, con la differenza non si avvale del rotolamento per ottenere il suo scopo, bensì le vibrazioni. È utilizzata per sbavare, disincrostare, brunire, pulire e lucidare particolari metallici relativamente piccoli. Questi sono inseriti entro una vasca vibrante, unitamente ad abrasivi simili a quelli già visti per la burattatura. L'azione delle vibrazioni determina l'effetto del processo mediante sfregamento meccanico dei particolari con gli agenti abrasivi. A seconda dell'applicazione il processo può essere a secco oppure utilizzare prodotti chimici.



A differenza della burattatura, questo processo consente anche la finitura di caratteristiche interne dei particolari, è più veloce e silenzioso ed è eseguito in una vasca aperta, sicché l'operatore può valutare in tempo reale la finitura raggiunta.

* * *

