

PERIODICO - ORGANO UFFICIALE DI A.I.F.M.
ASSOCIAZIONE ITALIANA FINITURE DEI METALLI
I - 20133 MILANO - Via Sismondi, 50



Galvano **Tecnica** e nuove finiture

DIRETTORE: PROF. LUCA MAGAGNIN

Tariffa R.O.C. Poste Italiane SpA - Spedizione in abbonamento postale
D.L. 353/2003/conv. In L. 27/02/2004 n° 46/art.1 comma 1, DCB Milano.



Eventi consigliati

2020

- CHINA 2020 S-EXPO Surface Finishing Expo
- S Expo Surface
- SICAM 2020
- 32bi mu fieramilano
- Surface Technology GERMANY
- FASTENER FAIR ITALY
- EUROSURFAS The International Surface Treatment Event

2021

- ALUMINIUM TWO THOUSAND
- Tornitura Show
- IVS INDUSTRIAL VALVE SUMMIT

www.galvanotecnica.org

IN CASO DI MANCATO RECAPITO SI PREGA INVIARE AL CMP ROSERIO PER LA
RESTITUZIONE AL MITTENTE CHE SI IMPEGNA A PAGARE IL DIRITTO FISSO DOVUTO

RONALLOY™ GT-300 BRONZO BIANCO ELETTROLITICO: UNA ALTERNATIVA ESENTE DA CIANURI E PIOMBO AI CLASSICI DEPOSITI DI NICHEL / RONALLOY™ GT-300 ELECTROLYTIC WHITE BRONZE: A CYANIDE-FREE, LEAD- FREE ALTERNATIVE TO TECHNICAL NICKEL DEPOSITS

Adolphe Foyet, Jonas Guebey and Margit Clauss - DuPont Electronic and Imaging,
Grossmatte 4, 6014 Luzern, Switzerland; Adolphe.foyet@dupont.com

1. INTRODUZIONE

Per molti anni, il nichel è stato il rivestimento più utilizzato per finiture igienico-sanitarie e decorative grazie alle sue caratteristiche di basso costo e resistenza a corrosione in combinazione con rivestimenti superficiali di cromo, palladio o oro flash. Tuttavia il nichel, se da una parte presenta eccellenti prestazioni funzionali, nell'utilizzo di lungo periodo di particolari rivestimenti può dar luogo a rilascio. Ciò che rappresenta un problema per le attrezzature che operano ad alta temperatura. In aggiunta, oltre alla sua nota carcinogenicità, una parte significativa della popolazione soffre di allergie cutanee dovute al contatto con nichel. La direttiva dell'Unione europea (94/27/EC) e la versione modificata del 2015 prescrivono un limite di rilascio del nichel di $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{settimana}$ per gli articoli destinati a entrare in contatto diretto e prolungato con la pelle. Ciò che ha determinato la necessità di sostituire il nichel nelle applicazioni che prevedono un utilizzo a contatto diretto con la pelle o con acqua potabile.

L'elettrodeposito di bronzo bianco, per il suo aspetto molto simile a quello del nichel, è uno dei principali candidati per la sostituzione del nichel elettrolitico. Ma la maggior parte degli elettroliti di bronzo bianco disponibili in commercio sono indesiderabili perché contengono cianuro, come agente complessante di metalli pesanti quali il piombo, e gli "affinatori della grana cristallina". Molto lavoro è stato richiesto per rimuovere queste sostanze chimiche tossiche dalla formulazione del bronzo bianco. I processi alternativi privi di cianuro sono stati formulati usando acido solfosuccinico [1], pirofosfato [2- 4], tiourea o tioli [5]. Per quanto ne sappiamo, queste formulazioni non sono abbastanza stabili per la produzione commerciale e nessun processo stabile di bronzo bianco senza cianuro si è reso disponibile sul mercato.

Per rispondere a queste crescenti esigenze industriali, **DuPont Electronics and Imaging** ha sviluppato un nuovo processo di elettrodeposizione che produce depositi bianchi e semi-lucidi di bronzo. L'elettrolita è privo di cianuro, piombo o qualsiasi altro metallo pesante e produce un deposito binario di bronzo bianco con composizione stabile della lega sulla intera gamma di densità di corrente.

Il processo Ronalloy™ GT-300 White Bronze è in funzione da più di un anno in condizioni di produzione reali, in modalità di elettrodeposizione sia a telaio sia a rotobarile. Le prove industriali hanno dimostrato che il nuovo bronzo bianco esente da cianuro è chimicamente stabile e fornisce depositi con prestazioni sostanzialmente invariate anche con l'avanzare dell'età del bagno. La trattazione che segue presenta i parametri operativi e le caratteristiche del processo Ronalloy™ GT-300 White Bronze.

1. INTRODUCTION

For many years, nickel has been the go-to coating for sanitary and decorative finishing due to its low cost and corrosion resistance characteristics in combination with chrome, palladium, or gold flash. However, while nickel has excellent functional performance, nickel can leach out from plated parts during long term use. This is a concern for equipment that operates at high temperature. In addition to the well-known carcinogenicity of nickel, a significant portion of the population suffers from allergic skin reactions triggered by contact with nickel. The European union directive (94/27/EC) and the amended version of 2015 established a nickel release limit of $0.88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ for articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin. This has driven demand for a nickel replacement in applications where there is direct skin contact or contact with potable water.

Electrodeposited white bronze is one of the primary candidates to replace electrolytic nickel due to similarities in the deposit appearance. However, most commercially available white bronze electrolytes are undesirable because they contain cyanide compounds as complexing agents and heavy metals, such as lead, as grain refiners. A lot of work has been done to remove these toxic chemicals from the white bronze formulation. Cyanide-free alternative processes were formulated using either sulfosuccinic acid [1], pyrophosphate [2- 4], thiourea, or thiol compounds [5]. To the best of our knowledge, those formulations are not stable enough for commercial production and no stable cyanide-free white bronze process is commercially available.

To address these developing industry needs, a new white bronze electroplating process has been developed by **DuPont Electronics and Imaging** which produces white and semi-bright white bronze deposits. The electrolyte is free of cyanide, lead, or any other heavy metals and produces a binary white bronze deposit with stable alloy composition over the current density range. The Ronalloy™ GT-300 White Bronze process has been operating for more than one year under true production conditions in both rack and barrel plating modes. The industrial tests demonstrate that the new cyanide-free white bronze is chemically stable and provides a substantially stable deposit performance as the bath ages. The product parameters and characteristics of the Ronalloy™ GT-300 White Bronze process will be discussed in the paper.

2. CHARACTERISTICS OF THE RONALLOY™ GT-300 WHITE BRONZE ELECTROLYTE

The codeposition of two elements such as copper and tin which have large differences in reduction potential is difficult.

2. CARATTERISTICHE DELL' ELETTROLITA RONALLOY™ GT-300 BRONZO BIANCO

La codeposizione di due elementi, quali il rame e lo stagno, che presentano grandi differenze nel potenziale di riduzione è alquanto difficile. Generalmente, per diminuire il divario del potenziale di riduzione tra gli elementi da depositare si fa ricorso alla complessazione. L'elettrolita acido di bronzo bianco a base di MSA contiene ioni di rame (I), agenti complessanti non a base di cianuri, un affinato di grana organico e un additivo.

Tutti questi componenti servono a ottenere un deposito di buon aspetto e buone prestazioni nell'intervallo della densità di corrente applicabile. Al bagno si aggiunge anche un antiossidante per stabilizzare lo stagno (II) e ridurre la formazione di fanghi di stagno. I parametri operativi ottimali del Ronalloy™ GT-300 White Bronze sono riassunti nella Tabella 1.

La densità di corrente massima applicabile è 2,5 A/dm² per la produzione a bassa agitazione a rotobarile o a telaio. Per queste tecniche di placcatura, l'agitazione è di solito ottenuta combinando l'azione della pompa da filtro con il movimento del catodo da 2 a 4 m/min operando a telaio, e rotazione da 5 a 15 giri/minuto a rotobarile. La densità di corrente massima applicabile è uguale a quella utilizzata nei processi dei bronzi contenenti cianuro. Tuttavia, la densità di corrente dell'attuale processo può essere aumentata alzando la concentrazione dei metalli nel bagno.

Generalmente, si raccomanda l'uso di anodi solubili di bronzo, per evitare di alimentare il bagno con i sali dei metalli. Nel caso in cui la concentrazione dei metalli diminuisca o in caso di squilibrio nel rapporto rame-stagno, il processo può essere regolato utilizzando una soluzione di stagno metansolfonato o la soluzione Ronalloy™ GT-300 Copper Concentrate fornita da DuPont.

Una delle principali aree di interesse nello sviluppo di questo processo è stata la selezione degli agenti complessanti adatti per la stabilizzazione degli ioni rame (I) in un elettrolita molto acido, e per consentire la co-deposizione dello stagno. La combinazione degli agenti complessanti con l'additivo consente una composizione della lega molto stabile. Un altro vantaggio della bontà del sistema dei complessanti utilizzato è la sostanziale riduzione dell'evoluzione di idrogeno al catodo, osservata durante lo sviluppo del processo, con una velocità di deposizione (0,5 µm/min a 1 A/dm²) più alta rispetto ai processi di bronzo bianco contenenti cianuri che depositano circa 0,5 µm/min a 2 A/dm².

La curva della velocità di deposizione della Figura 1a è prossima a una funzione lineare della densità di corrente e rimane stabile con l'invecchiamento del bagno. Ciò conferma che lo sviluppo di idrogeno non aumenta al crescere della densità di corrente e che il rendimento di corrente è quasi costante all'interno della finestra di lavoro.

La figura 1b evidenzia l'elevato rendimento della corrente catodica del processo. Il rendimento superiore al 95% conferma ulteriormente la bassa evoluzione di idrogeno e contribuisce alla riduzione della tensione interna e della porosità del deposito di bronzo, con formazione di un deposito meno fragile e con migliore resistenza a corrosione. Inoltre, l'alto rendimento di corrente contribuisce a una duttilità relativamente elevata del deposito di bronzo, con allungamento da 0,8 a 1,2% (misurato secondo ASTM B489-85 [6]). Questi valori sono alti rispetto al bronzo bianco binario ottenuto da elettrolita al cianuro a basso rendimento di corrente.

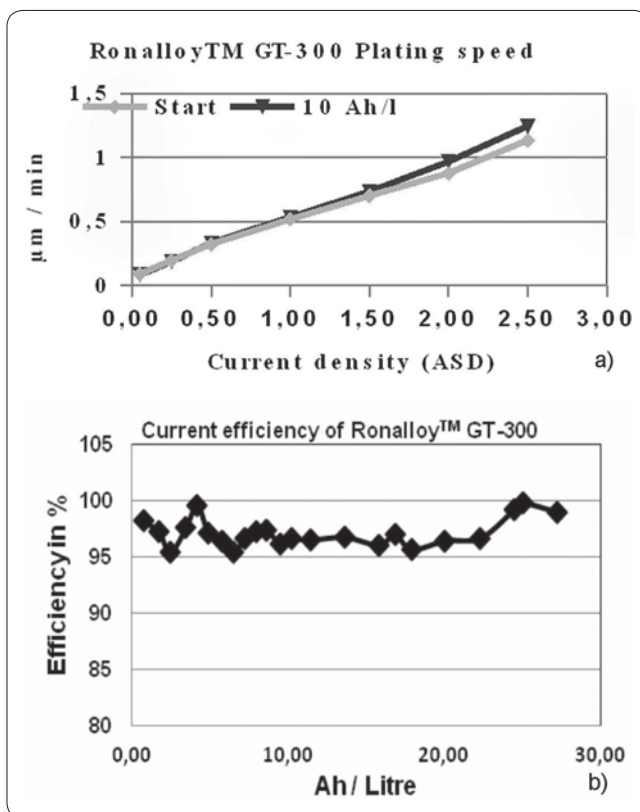


Fig. 1 - Rendimento di corrente in funzione dell'età del bagno (a) e della velocità di deposizione (b) del Ronalloy™ GT-300 / Current efficiency as a function of the bath age (a) and plating speed (b) of Ronalloy™ GT-300

Metal complexation is generally used to reduce the reduction potential gap between elements to be deposited. The methane sulfonate based acidic white bronze electrolyte comprises copper (I) ions, non-cyanide complexing agents, an organic grain refiner, and additive; all help to maintain good deposit appearance and performance over the applicable current density range. An antioxidant is also added to stabilize tin(II) and to reduce the rate of tin sludge formation.

The optimal operating parameters of Ronalloy™ GT-300 White Bronze are summarized in Table 1. The maximum applicable current density is 2.5 A/dm² for low agitation production using barrel or rack. For such plating techniques, agitation is usually obtained by combining the filter pump agitation together with the cathode movement at 2 to 4 m/min for rack plating, or by rotation at 5 to 15 rpm in the case of barrel plating. The maximum applicable current density is in the same range as for cyanide-containing bronze processes. Nevertheless, the current density of the actual process can be extended by increasing the metal concentration in the bath.

Generally, soluble bronze anodes are recommended during production so that replenishment with metal salt can be avoided. In some cases where the metal concentration drops or in case of an imbalance in the copper-to-tin ratio, the process can be adjusted using either tin-methane sulfonate solution or using the Ronalloy™ GT-300 Copper Concentrate solution provided by DuPont.

A main area of focus in the development of this process was on the selection of suitable complexing agents to stabilize copper

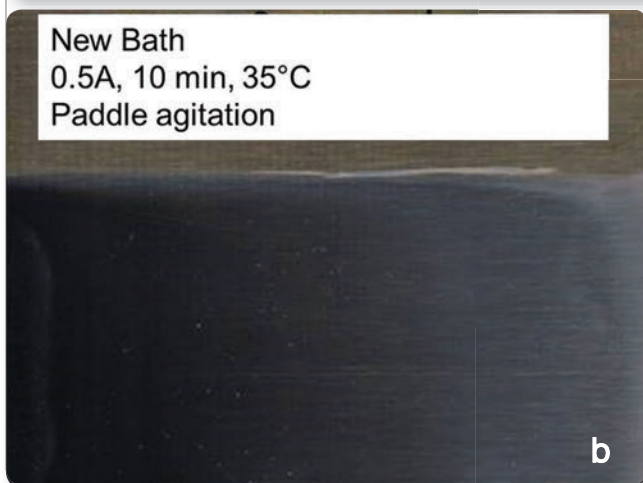


Fig. 2 - Esempio di pezzi rivestiti a rotobarile (a) e aspetto di una cella di Hull (b) di Ronalloy™ GT-300 White Bronze / Example of brass parts plated using barrel (a) and Hull cell appearance (b) of Ronalloy™ GT-300 White Bronzespeed

3 - CARATTERISTICHE DEL DEPOSITO DI RONALLOY™ GT-300 WHITE BRONZE

Aspetto

Il deposito Ronalloy™ GT-300 White Bronze può essere lucido o semi-lucido a seconda dell'aspetto iniziale della superficie. La Figura 2a mostra un esempio di bronzo lucido ottenuto a rotobarile. Superficie e foro sono uniformemente ricoperti dallo strato di bronzo bianco.

Il centro dei fori interni è coperto in modo uniforme, ciò che dimostra l'elevato potere penetrante del processo. In generale, per le applicazioni in cui è necessaria una superficie molto lucida sarà necessario aumentare la concentrazione del brillantante.

La Figura 2b mostra il deposito di bronzo bianco esente da cianuro applicato su un pannello di ottone utilizzando una cella di Hull a 0.5 A. Il deposito è uniforme nell'intervallo di densità di corrente applicabile da 0,05 a 2,5 A/dm² e l'aspetto viene mantenuto dopo invecchiamento del bagno purché adeguatamente rinforzato con le necessarie aggiunte dei suoi componenti.

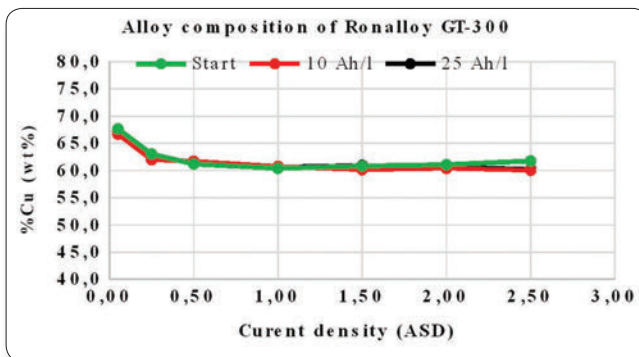


Fig. 3 - Composizione del deposito di Ronalloy™ GT-300 White Bronze in funzione della densità di corrente / Alloy composition of Ronalloy™ GT-300 White Bronze deposit as a function of the current density

(I) ions in a very acidic electrolyte and to allow codeposition of tin. The combination of complexing agents together with the additive allows for a very stable alloy composition. Another advantage of the good complexing system is the substantial reduction of the cathodic hydrogen evolution observed during the process development, leading to a high deposition rate (such as 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ at 1 ASD) as compared to cyanide-containing white bronze processes which plate at around 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ at 2 ASD. The deposition rate displays of Figure 1a is close to a linear function of the current density and it remains stable with the bath age. This confirms that hydrogen evolution does not increase when raising the current density and that the current efficiency is almost constant within the working window. Figure 1b shows the high cathodic current efficiency of the process. Efficiency above 95% further confirms the low hydrogen evolution and contributes to the reduction of the internal stress and the porosity of the bronze deposit, leading to a less brittle layer with improved corrosion resistance. Additionally, the high current efficiency contributes to the relatively high ductility of the bronze deposit, in the range of 0.8 to 1.2% elongation (measured according to ASTM B489-85 [6]). Those values are high as compared to similar binary white bronze deposited from a low current efficiency cyanide electrolyte.

3. CHARACTERISTICS OF RONALLOY™ GT-300 WHITE BRONZE DEPOSIT

Appearance

The Ronalloy™ GT-300 White Bronze deposit can be bright or semi-bright depending on the initial surface appearance. Figure 2a shows an example of bright bronze deposited using barrel plating. The surface and the hole are uniformly covered by the white bronze layer.

The center of the internal holes is uniformly covered, which demonstrates that the process has good throwing power. In general, extra brightener will be necessary for applications where very high brightening is needed.

Figure 2b displays the cyanide free white bronze applied on a brass panel using a 0.5 A hull cell. The deposit is uniform across the applicable current density range from 0.05 to 2.5 ASD and the appearance is maintained after bath aging under suitable replenishment of the bath components.

Alloy Composition

The composition of the bronze deposit was measured using X-ray fluorescence spectroscopy. The result displayed in Figure

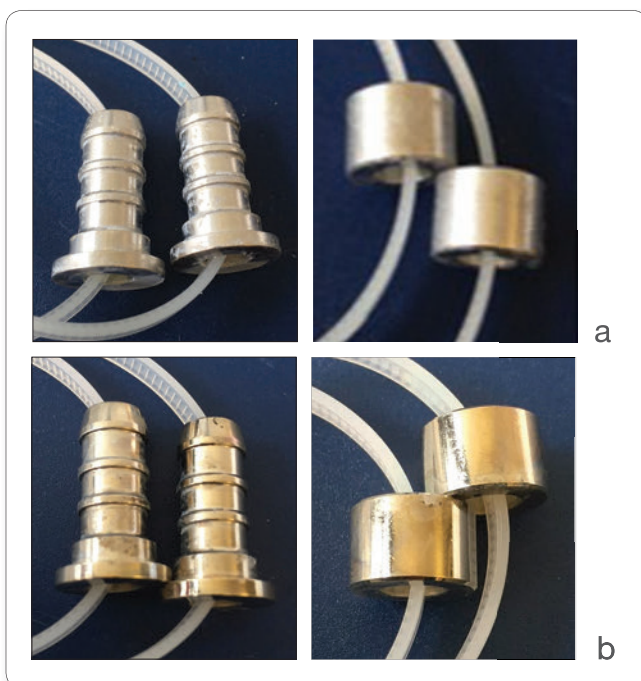


Fig. 4 - Prova di esposizione alla nebbia salina neutra (248 h NSS) su 5 µm di Ronalloy™ GT-300 White Bronze su ottone (a) e 5 µm di Nichel su ottone (b) / Neutral salt-spray test (248 h NSS) of 5 µm Ronalloy™ GT-300 White Bronze on brass (a) and 5 µm Nickel on brass (b)

Composizione della lega

La composizione del deposito di bronzo è stata determinata mediante spettroscopia di fluorescenza a raggi X. Il risultato riportato in Figura 3 evidenzia una lega di composizione stabile in funzione della densità di corrente.

La lega elettrodeposta è un deposito binario di Cu-Sn con una composizione prossima al 60% in peso di rame. Questa composizione corrisponde alla fase Cu_3Sn del diagramma di fase rame-stagno. La diffrazione a raggi X è stata ulteriormente utilizzata per confermare la struttura del deposito di bronzo bianco.

L'analisi XRD dell'elettrodeposito tal quale indica la presenza di una fase Cu_3Sn semi-cristallina con ampi picchi di diffrazione. Dopo ricottura a 200 °C per un'ora, il diffrattogramma XRD diventa molto più risolto, a indicazione di un deposito completamente cristallino, corrispondente esattamente alla fase intermetallica Cu_3Sn di riferimento. Avere un composto intermetallico piuttosto che una miscela di fasi separate di rame e stagno è molto vantaggioso perché dà luogo a superiori prestazioni fisiche e chimiche. La resistenza a corrosione di un composto intermetallico come Cu_3Sn è superiore a quella dello stagno e del rame puro.

Durezza e adesione

Il bronzo è un materiale relativamente duro, ma il suo valore di durezza dipende dalla composizione della lega. Un bronzo bianco ad alto contenuto di stagno, dal 50 al 70% in peso, sarà relativamente morbido rispetto a un campione ad elevata concentrazione di rame. Il valore di micro-durezza di 450 HV è stato misurato su uno spesso strato di bronzo Ronalloy™ GT-300 utilizzando un carico di 25 g. Questo risultato non solo è paragonabile al bronzo bianco da bagni al cianuro, ma è anche molto prossimo alla micro-durezza dei depositi di nichel. Pertanto, il

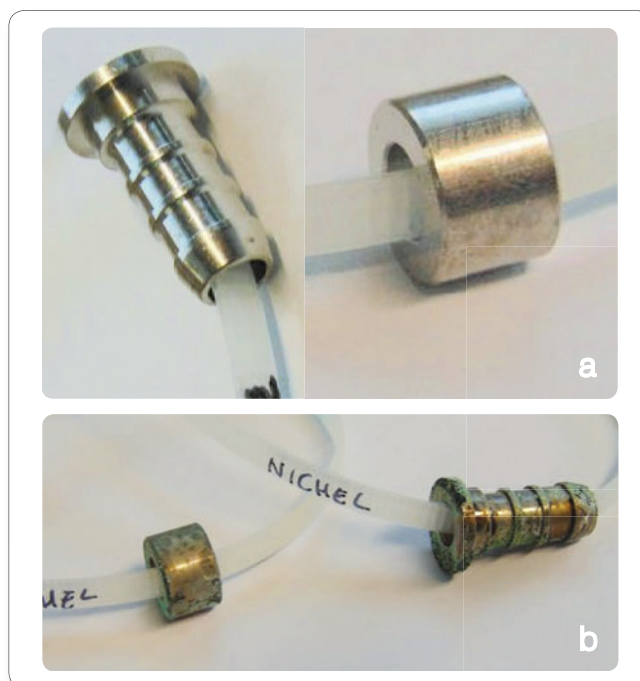


Fig. 5 - Risultati dopo Cass test di 48 h di 5 µm di Ronalloy™ GT-300 White Bronze su ottone (a) e 5 µm di Nichel su ottone (b) / 48 h CASS test results of 5 µm Ronalloy™ GT-300 White Bronze on brass (a) and 5 µm Nickel on brass (b)

3 shows a stable alloy composition as a function of the current density. The electroplated alloy is a binary Cu-Sn deposit with a composition close 60 wt.% of copper. This composition corresponds to the Cu_3Sn phase of the copper-tin phase diagram. X-ray diffraction was further used to confirm the texture of the white bronze deposit.

XRD analysis of the as plated material indicates the presence of a semi-crystalline Cu_3Sn phase with broad diffraction peaks. After annealing at 200°C for one hour, the XRD pattern becomes sharp, indicating a fully crystalline deposit corresponding exactly to the reference Cu_3Sn intermetallic phase. Having an intermetallic compound rather than a mixture of separated copper and tin phases is very desirable as it provides superior physical and chemical performance. The corrosion resistance of an intermetallic compound such Cu_3Sn is superior to pure tin or copper.

Hardness and adhesion

Bronze is a relatively hard material, but the hardness value depends on the alloy composition. White bronze with high tin content such as 50 to 70 wt.% will be relatively soft as compared to a sample with high copper concentration. The micro-hardness value of 450 HV was measured on a thick Ronalloy™ GT-300 bronze layer by using 25 g load. This result is not only comparable to cyanide containing white bronze but is also close the micro-hardness of a nickel deposit. Therefore, the Ronalloy™ GT-300 deposit is suitable for nickel replacement in some technical applications.

In most applications, white bronze is either plated on a copper alloy substrate, such as brass, or on acid copper layer electrodeposited on copper alloys. The adhesion of Ronalloy™ GT-300 White Bronze on those substrates was tested by crimping with a hand crimping tool, the cross-hatch

Tab. 1 - Parametri operativi ottimali del Ronalloy™ GT-300 White Bronze / Optimal operating parameters of Ronalloy™ GT-300 White Bronze

Parametri / Parameters	Densità di corrente anodica tra 0.25 e 2.5 A/dm ² ; Telaio o Barile / For cathode current density 0.25 to 2.5 A/dm ² ; Rack or Barrel	Densità di corrente catodica tra 0.1 e 0.5 ASD, Barile / For cathode current density 0.1 to 0.5 A/dm ² , Barrel
Rame (I) / Copper (I)	15 g/L	11 g/L
Stagno (II)/ Tin (II)	5 g/L	5g/L
Solderon Acid HC	160 ml/L	160 ml/L
Ronalloy™ GT-300 Complexor A	41 g/L	30 g/L
Ronalloy™ GT-300 Complexor B	61g/L	45 g/L
Ronalloy™ GT-300 Additive	1.5 ml/L	1.5 ml/L
Solderon AO-52	15 ml/L	15 ml/L
Temperatura / Temperature	35°C	35°C
Densità di corrente dell'anodo solubile / Soluble anode current density	< 2.5 A/dm ²	< 2.5 A/dm ²
Velocità di deposizione/ Deposition rate	0.5 µm/min at 1 A/dm ²	0.13 µm/min at 0.25 A/dm ²

deposito Ronalloy™ GT-300 è adatto per sostituire il nichel in alcune applicazioni tecniche.

Nella maggior parte delle applicazioni, il bronzo bianco si applica su substrati in lega di rame, quali l'ottone, o su elettrodepositi di rame acido su leghe di rame. L'adesione del bronzo bianco Ronalloy™ GT-300 su quei substrati è stata valutata mediante piegatura con uno strumento di piegatura manuale, con la prova di quadrettatura, e con la cosiddetta prova di shock termico. Con le prove di quadrettatura o dopo aver pressato il substrato con lo strumento di piegatura, non è stata osservata alcuna delaminazione.

La prova di shock termico non ha evidenziato la formazione di bolle o delaminazioni quando i rivestimenti di bronzo su rame acido sono stati riscaldati a 150°C per 144 ore e poi rapidamente raffreddati per immersione diretta in acqua fredda.

Prove di corrosione

I depositi di bronzo bianco sono considerati una finitura non nobile e la superficie è generalmente protetta con uno strato di cromo o di un metallo nobile come oro, palladio, rodio o loro leghe. La resistenza a corrosione del bronzo bianco Ronalloy™ GT-300 è stata confrontata con uno strato di nichel puro, dopo 248 ore di esposizione alla nebbia salina neutra (NSS) e dopo 48 ore di esposizione alla nebbia salina cupro-acetica, prova nota anche come CASS-test. Entrambe le superfici sono state utilizzate senza alcuno strato superiore. La Figura 4 confronta i risultati della prova NSS di 248 h su bronzo bianco e su nichel elettrolitico. In queste prove, il campione viene prima spruzzato in continuo per 100 ore, e poi essiccato per 48 ore mantenendolo nella camera di spruzzatura salina. Viene poi replicata la spruzzatura per altre 100 ore per un tempo di prova complessivo di 248 ore. La soluzione di spruzzatura contiene 50 g/L NaCl a pH 7.0 e la temperatura della camera di nebulizzazione è di 35°C. Come risultato, la superficie di nichel mostra una leggera colorazione

test, and the so-called thermal shock test. No delamination was observed under cross-hatch testing or after pressing the substrate with the crimping tool. For thermal shock test, no blisters or delamination were observed when bronze coatings on acid copper were heated at 150°C for 144 hours followed by a fast cooling by direct immersion in cold water.

Corrosion test

White bronze deposits are considered a non-noble finish and the surface is usually protected using either a chrome layer or other noble metal layer such as gold, palladium, rhodium, or alloys thereof. The corrosion resistance of Ronalloy™ GT-300 White Bronze was compared to a pure nickel layer under 248 hour neutral salt-spray test (NSS) and 48 hour chloride-acetic acid test known also as the CASS test. Both surfaces were tested without any top layer. Figure 4 compares the 248 h NSS test result of white bronze to electrolytic nickel.

For these tests, the sample is sprayed continuously for 100 hours followed by 48 hours drying while keeping the sample in the salt spray chamber. Another 100-hour spray is then applied to make a total test time of 248 hours. The spray solution contains 50 g/L NaCl at pH 7.0 and the temperature of the operating chamber is 35 °C. As a result, the nickel surface shows a light yellowish discoloration without significant corrosion while the bronze samples remain white but showed some corrosion spots. Both samples pass the NSS test because no serious corrosion occurs.

For the CASS test, the composition of the spray solution was adjusted to meet the DIN50 021[7] standard. The mixture contains 50 g/L NaCl, 0.26 g/L CuCl₂·2H₂O and Acetic acid to adjust the pH to 3.2. The temperature of the spray chamber is 50 °C. The result displayed in figure 5

giallastra senza una significativa corrosione, mentre i campioni di bronzo rimangono bianchi ma presentano alcuni punti di corrosione. Entrambi i campioni superano la prova NSS perché non si ha alcuna grave corrosione.

Nel test CASS, la composizione della soluzione spray è stata regolata per soddisfare lo standard DIN50 021 [7]. La miscela contiene 50 g/L di NaCl, 0,26 g/L di $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e acido acetico per regolare il pH a 3,2. La temperatura della camera di nebulizzazione è di 50 °C.

Il risultato mostrato in figura 5 evidenzia che il Ronalloy™ GT-300 White Bronze può superare questo test aggressivo senza scolorimento o gravi macchie di corrosione. Al contrario, al CASS test il nichel mostra una forte corrosione e alcuni scolorimenti.

Numerose altre prove di invecchiamento ambientale, tra cui il riscaldamento in ambiente umido, alte temperature e prove con zolfo, mostrano che lo strato di bronzo binario ha prestazioni altrettanto buone o migliori dello strato di nichel. Le migliorate prestazioni di resistenza a corrosione del Ronalloy™ GT-300 White Bronze, verificate con diverse prove di corrosione, sono probabilmente dovute alla natura intermetallica del deposito. Il deposito non ha alcuna fase dispersa di stagno o di rame puri che potrebbero reagire separatamente in base ai rispettivi potenziali di ossidazione.

Prove di saldabilità

I vantaggi del bronzo bianco binario non si limitano alla durezza e alla resistenza a corrosione. Il bronzo bianco ha alcune interessanti proprietà elettriche e magnetiche che potrebbero renderlo adatto ad applicazioni elettroniche. In generale, il bronzo bianco è un materiale diamagnetico (non magnetico) con bassa permeabilità e distorsione di intermodulazione; proprietà che lo rendono adatto per applicazioni in radiofrequenze. Il bronzo bianco contenente cianuro è già utilizzato per applicazioni su connettori ad alta frequenza.

Per tali applicazioni, la saldabilità del deposito è uno dei parametri chiave. I risultati di saldabilità del Ronalloy™ GT-300 White Bronze con flusso di un mezzo attivato sono riassunti in Figura 6.

Come rivestito tal quale, i parametri di saldabilità del bronzo esente da cianuro sono paragonabili a quelli del bronzo bianco da bagni al cianuro. Tutti i campioni hanno mostrato un tempo di zero-crossing inferiore a un secondo e un ottimo fattore di stabilità. Ma il Ronalloy™ GT-300 è difficile da saldare dopo prove di invecchiamento come il riscaldamento a secco o in vapore.

In generale, il fattore di stabilità (il rapporto tra la forza bagnante a 10 secondi divisa per la forza di bagnabilità a 5 secondi) è vicino al valore ideale di uno. Ciò indica la buona bagnabilità del deposito di bronzo da parte della lega di saldatura senza piombo. Un fattore di stabilità inferiore a 1 indica che la forza bagnante diminuisce nel tempo e che durante la saldatura si ha de-bagnatura.

4. SOMMARIO

Per eliminare l'uso del cianuro nella elettrodeposizione di bronzo bianco, dopo valutazione e prove industriali riuscite con successo è stato introdotto sul mercato un bronzo bianco binario migliorato, esente da cianuro. Le caratteristiche principali dell'elettrolita Ronalloy™ GT-300 White Bronze e del deposito corrispondente sono riassunte di seguito.

- Elettrolita acido privo di cianuro contenente acido metansolfonico e additivi organici

shows that Ronalloy™ GT-300 White Bronze can pass this aggressive test without discoloration or serious corrosion spots. In contrast, Nickel shows strong corrosion and some discoloration under CASS test.

Many other environmental aging tests including damp heat, high temperature, and sulfur tests show that the binary bronze layer performs as good or better than the nickel layer. The improved corrosion performance of Ronalloy™ GT-300 White Bronze under different corrosion test methods is probably related to the intermetallic nature of the deposit. The deposit doesn't have a dispersed phase of pure tin or copper which could react separately according to their respective oxidation potentials.

Solderability test

The advantage of the binary white bronze is not limited to the hardness and the corrosion resistance. White bronze has some interesting electrical and magnetic properties which could make it suitable for electronic applications. In general, white bronze is a diamagnetic (non-magnetic) material with low permeability and intermodulation distortion; properties which make it suitable for radio frequency applications.

Cyanide containing white bronze is already used for high frequency connector applications. For such applications, the solderability of the deposit is one of the key parameters. The solderability results of Ronalloy™ GT-300 White Bronze using medium activated flux are summarized in figure 6. As plated, solderability parameters of cyanide free bronze are comparable to cyanide white bronze. All displayed a zero-crossing time below one second and a very good stability factor. But Ronalloy™ GT-300 is difficult to solder after aging test such as dry heat or steam tests.

In general, the stability factor (the ratio between the wetting force at 10 second divided by the wettability force at 5 second) is close to the ideal value of one. This indicates the good wettability of the bronze deposit by the lead-free solder. A stability factor less than 1 indicates that the wetting force decreases with time and that de-wetting occurs during soldering.

4. SUMMARY

To eliminate the use of cyanide in white bronze electroplating, an improved cyanide free binary white bronze has been introduced to the market after successful industrial evaluation and testing. The main feature of the Ronalloy™ GT-300 White Bronze electrolyte and the corresponding deposit are summarized below.

- Cyanide free acidic electrolyte containing methane sulfonic acid and organic additives
- Copper (I) and tin (II)-based electrolyte with suitable stabilizer providing bronze deposits with low hydrogen evolution and cathodic efficiency above 95 %.
- Process suitable for rack and barrel plating with a maximum current density of 2.5 A/dm².
- Highly stable electrolyte with consistent plating performance under production conditions and over the bath life.
- White bronze deposit consisting of Cu_3Sn intermetallic with good corrosion resistance under NSS and CASS test conditions.
- White bronze deposit with hardness comparable to pure nickel
- White bronze with good adhesion to copper and copper based substrates
- White bronze deposit with solderability parameters comparable to cyanide white bronze

- Elettrolita a base di rame (I) e stagno (II) con idoneo stabilizzatore che fornisce depositi di bronzo con basso sviluppo di idrogeno e rendimento catodico superiore al 95%.
- Processo adatto per elettrodeposizione a telaio e a rotobarile, con densità di corrente massima di 2,5 A /dm².
- Elettrolita ad alta stabilità con prestazioni applicative costanti in condizioni di produzione e durante la vita del bagno.
- Deposito di bronzo bianco costituito da intermetallico Cu₃Sn con buona resistenza a corrosione in condizioni di prova NSS e CASS.
- Deposito di bronzo bianco con durezza paragonabile al nichel puro
- Bronzo bianco con buona adesione a rame e substrati a base di rame
- Deposito di bronzo bianco con parametri di saldabilità paragonabili al bronzo bianco contenente cianuro

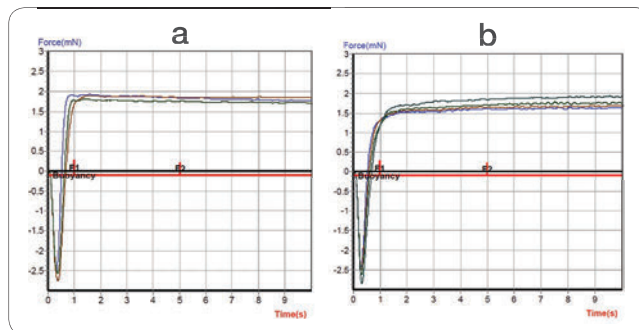


Fig. 6 - Curve di saldabilità di Ronalloy™ GT-300 Bronzo bianco (a) e bronzo bianco ternario contenente cianuro (b); test con flusso di mezzo attivato e lega di saldatura esente da piombo / Solderability curve of Ronalloy™ GT-300 White Bronze (a) and ternary cyanide containing white bronze (b); test using medium activated flux and lead-free solder

Riconoscimenti

Gli autori desiderano ringraziare i fratelli Stefano e Alessandro Carrera dell'azienda **La Tecnogavano S.R.L** per il test di corrosione CASS e per il supporto durante l'industrializzazione.

Acknowledgment

The authors would like to thank the brothers Stefano and Alessandro Carrera of the company **La Tecnogavano S.R.L** for the CASS corrosion test and for support during the industrialization.

RIFERIMENTI / REFERENCES

- [1] Toshihiro Nakamura, Tomio Nagayama, Takayo Yamamoto, Yasushi Mizutani and Hidemi Nawafune; Materials Science Forum Vols. 654-656 (2010) pp 1912.
- [2] Mitsuru Kaneko, Asao Hatta; Mitsuharu Kunii, US6 416 571 B1
- [3] Mueller Bernd, Bronder Klaus, Oberst Frank, Berger Sascha, Manz Uwe; WO2009/135572A2
- [4] Hartmann Philip, Kohlmann Lars, Brunner Heiko, Schulz Klaus Dieter; EP2 103 717 B1
- [5] Isamu Yanada, Masanobu Tsujimoto, Tetsuro Okada, Teruya Oka, Hideyuki Tsubokura, US6 508 927 B2
- [6] ASTM B489-85 (2013) Standard Practice for Bend Test for ductility of Electrodeposited and Autocatalytically Deposited Metal Coatings on metals.
- [7] DIN 50 021 (1988) Spray tests with different Sodium chloride solutions



**Per le ultime notizie
iscriviti gratuitamente
alla newsletter di
www.galvanotecnica.org**