Associazione Italiana AIFM Finiture dei Metalli

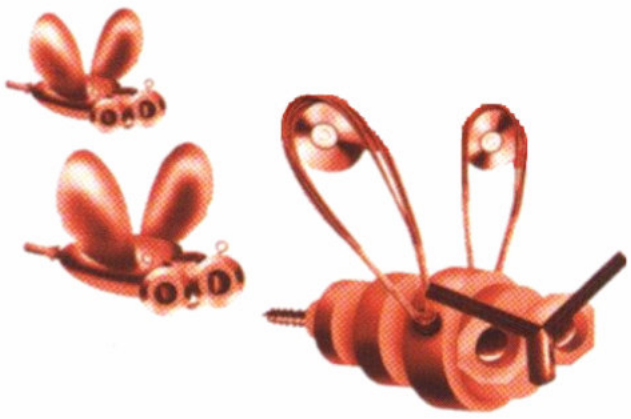
senaf MESTIERE FIERE

ATTI CONVEGNO

"IL FUTURO DELL'INDUSTRIA GALVANICA: UN NUOVO APPROCCIO INTEGRATO PER LA PREVENZIONE E LA RIDUZIONE DELL'INQUINAMENTO"

Venerdì 1 aprile 2005 ; ore 09:30 - 12:45

Fiera di Parma - Spazio Convegni del Salone T&F (Trattamenti e Finiture)



tf

10ª Edizione

TRATTAMENTI & FINITURE

Macchine, impianti e prodotti per il trattamento e la finitura delle superfici.

Machines, plants and products for treatment and surface finishing.

FIERE DI PARMA

31 MARZO - 2 APRILE 2005

Programma del convegno

Ore 09,30 Registrazione dei partecipanti al Convegno

Ore 09,45 **Protezione e colorazione di superfici per deposizione di film sottili con procedimenti da vuoto e elettrochimici**
Massimiliano Bestetti, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano

Ore 10,10 **World Resources Company: il riciclo dei rifiuti contenenti metalli e la responsabilità per il futuro**
Andrea Cattaneo, WRC GmbH, Seriate (Bergamo)

Ore 10,35 **Finiture saldabili alternative alla lega Stagno-Piombo: situazione e prospettive, e presentazione del progetto europeo ELFNET (European Lead Free Network)**
Antonello Vicenzo, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano

Ore 11,00 **Tecnologia delle passivazioni trivalenti su depositi di zinco e zinco leghe**
Claudio De Val, Coventya Srl, Villorba (Treviso)

Ore 11,25 **Processi e passivazioni Cr - free nei trattamenti di finitura dei metalli: tipologie, meccanismi chimici e settori applicativi interessati**
Franco Falcone, Metal Surface Technologies (consulente Chemetall), Milano

Ore 11,50 **"Galvano Machine": un nuovo sistema a più alta compatibilità ambientale per l'applicazione dei trattamenti galvanici su minuteria metallica**
Umberto Spina, Glomax Srl, Bellusco (Milano)

Ore 12,15 Discussione finale

Ore 12,45 Chiusura del Convegno

Moderatori: Pietro Luigi Cavallotti (Politecnico di Milano e A.I.F.M.)

Evento organizzato da:
A.I.F.M. (Associazione Italiana Finiture dei Metalli)
Via Renato Fucini, 6 - 20133 Milano
Telefax 0270631970; E-mail: asfimet@tin.it ; Sito internet: www.galvanotecnica.org

In collaborazione con SENAF

Protezione e colorazione di superfici per deposizione di film sottili con procedimenti da vuoto e elettrochimici

Massimiliano Bestetti – Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano - Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano – e-mail: massimiliano.bestetti@polimi.it

POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

Protezione e colorazione di manufatti per deposizione di film sottili di titanio mediante impiego di tecniche da vuoto ed elettrochimiche

Massimiliano Bestetti

Convegno AIFM. Il futuro dell'industria galvanica: un nuovo approccio integrato per la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento

Fiera di Parma 2005

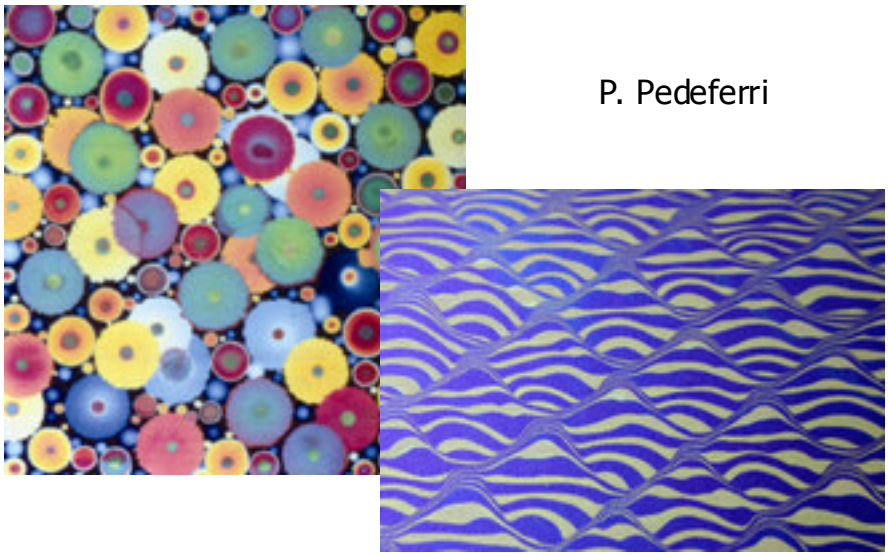
Colori di interferenza su titanio

P. Pedeferri

(EP 1 199 385 A2 - 19.10.2000)

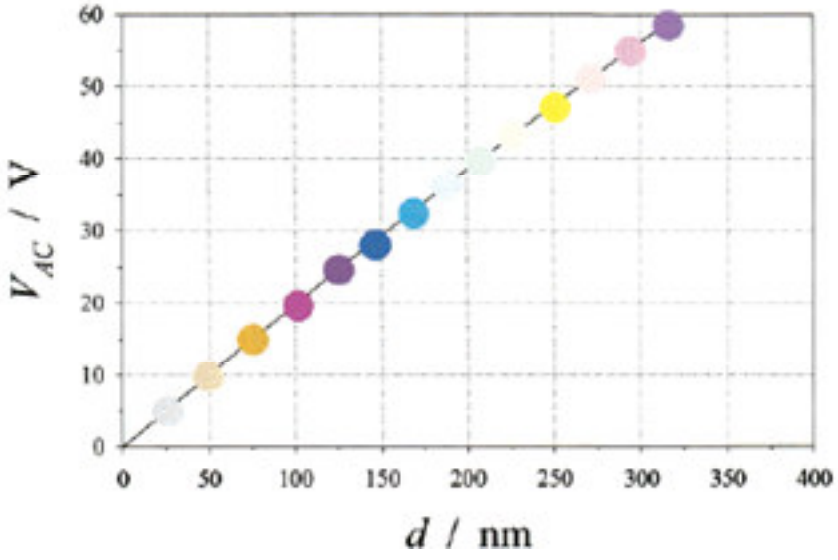
"Method of coloring titanium and its alloys through anodic oxidation"

Disegni su titanio

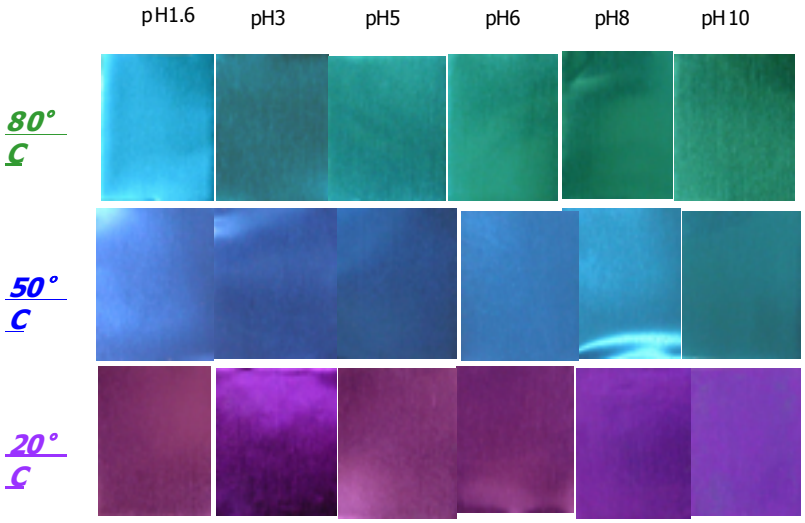


P. Pedeferri

Scala dei colori di interferenza

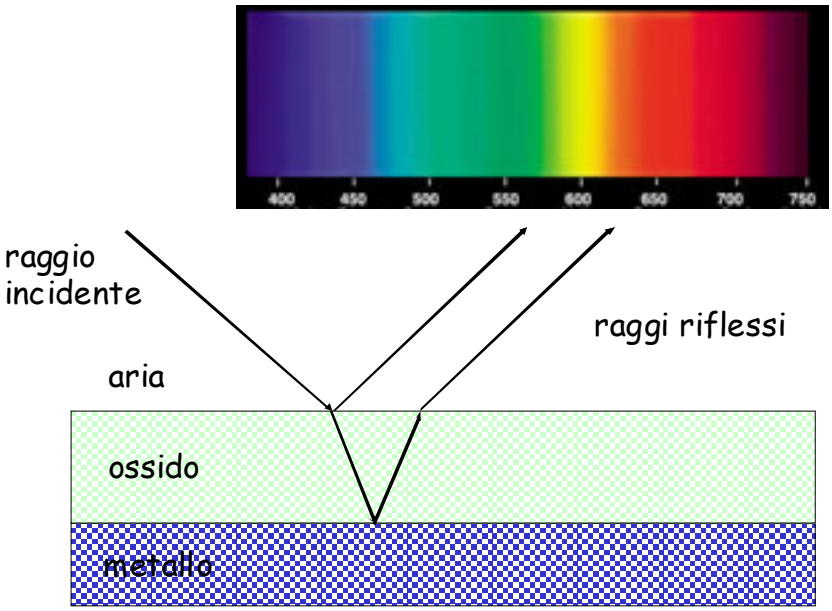


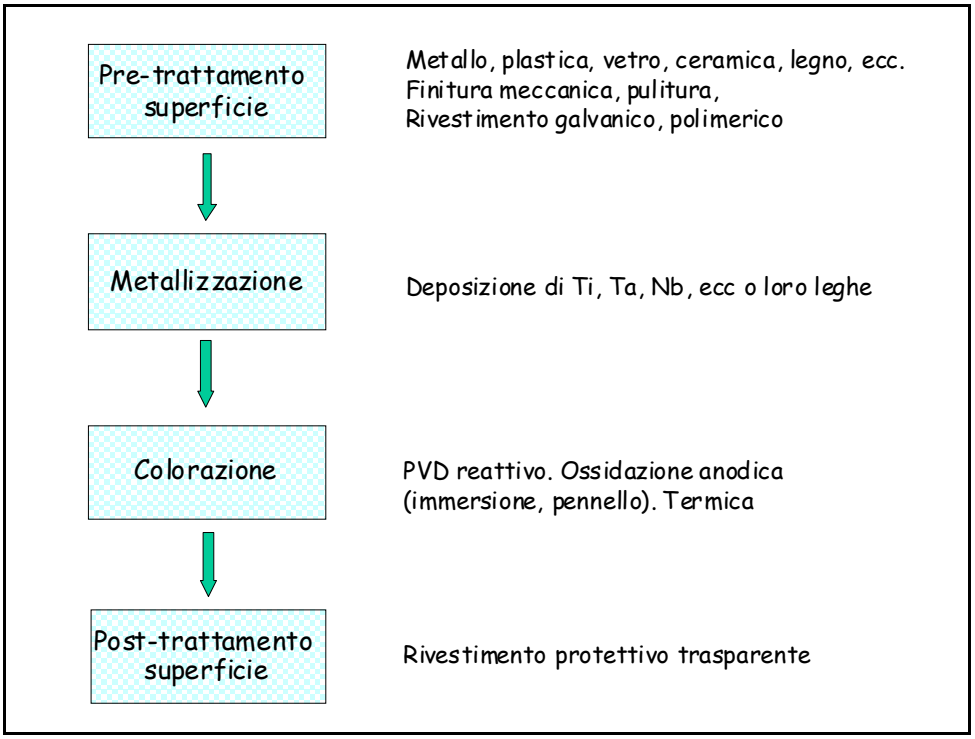
Colori di interferenza su niobio



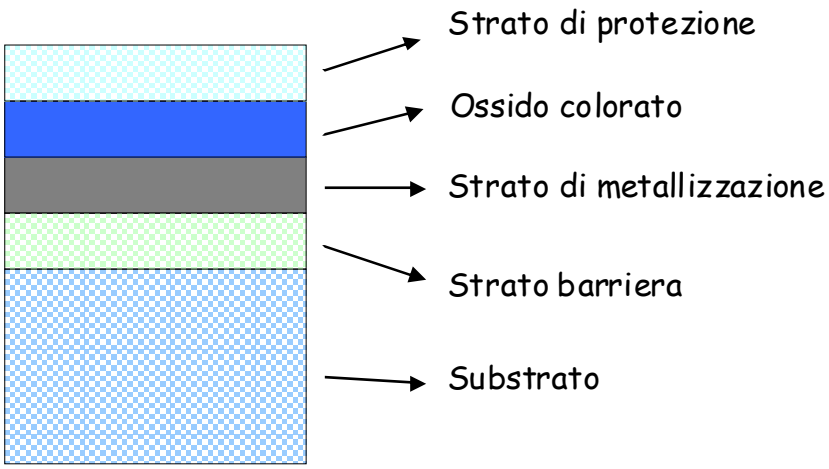
Effect of electrolyte pH on dielectric properties of anodic films formed on niobium.
K. Kuramochi, H. Asoh, T. Mochizuki, S. Ono (Japan) – ISE 2004 (Thessaloniki)*

Meccanismo di interferenza della luce



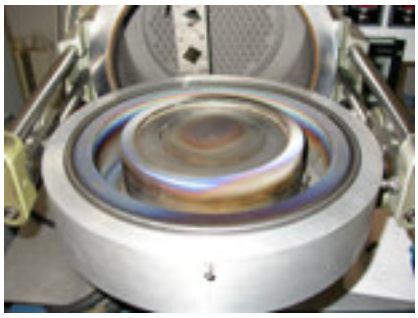


Struttura rivestimento



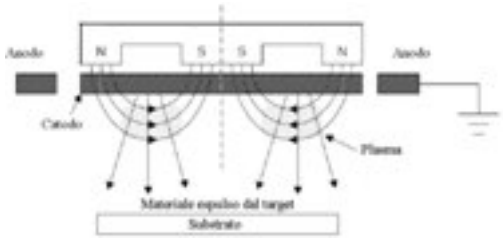
Apparecchiatura utilizzata

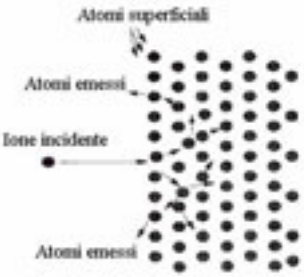
- magnetron sputtering -

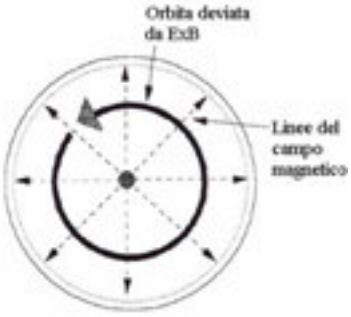


Magnetron sputtering

- principio di funzionamento -





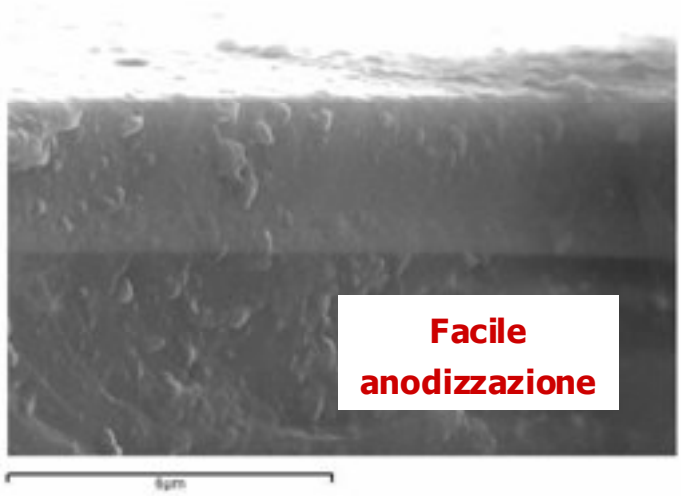


Apparecchiatura utilizzata

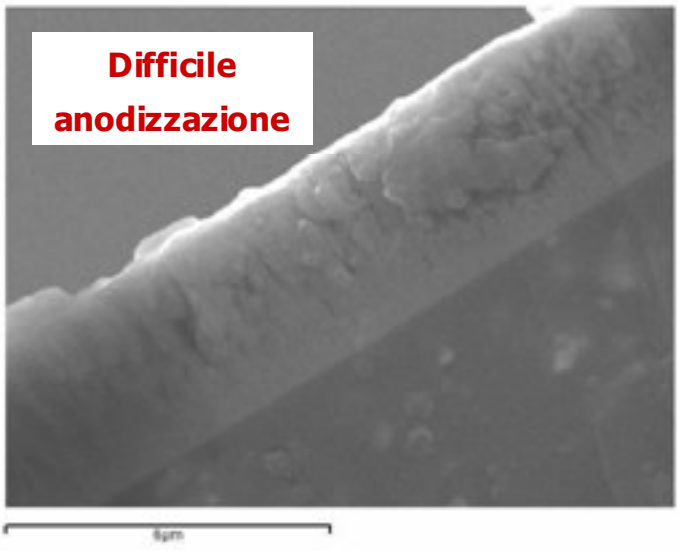
- parametri di lavoro (deposizione Ti) -

- Pressione base: 10^{-6} Torr
- Pressione di lavoro 1→4 mTorr Argon
- Potenza cc: ≈ 400 W (1 A · 400 V)
- Composizione sorgente: Ti (disco)
- Distanza sorgente – substrato: 9 cm

Microstruttura compatta



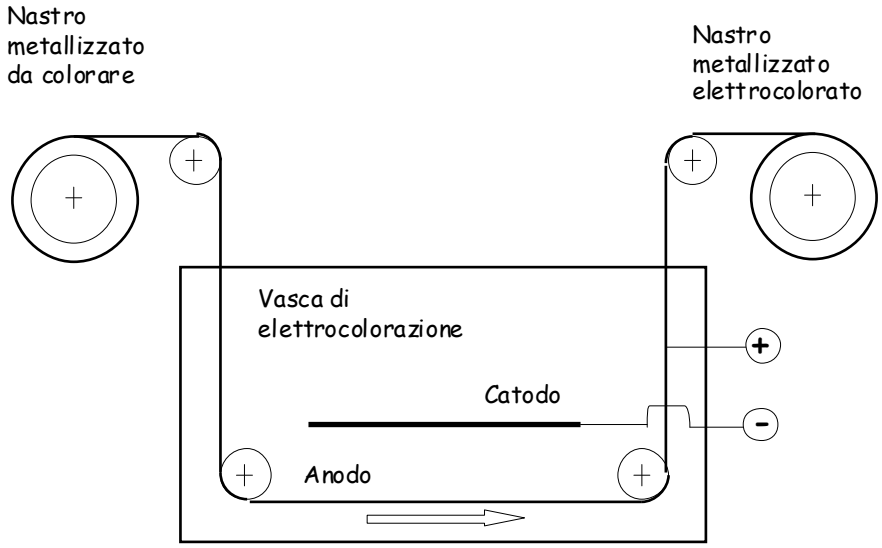
Microstruttura colonnare



Magnetron sputtering Ti + anodizzazione

Vetro

Magnetron sputtering Ti + anodizzazione

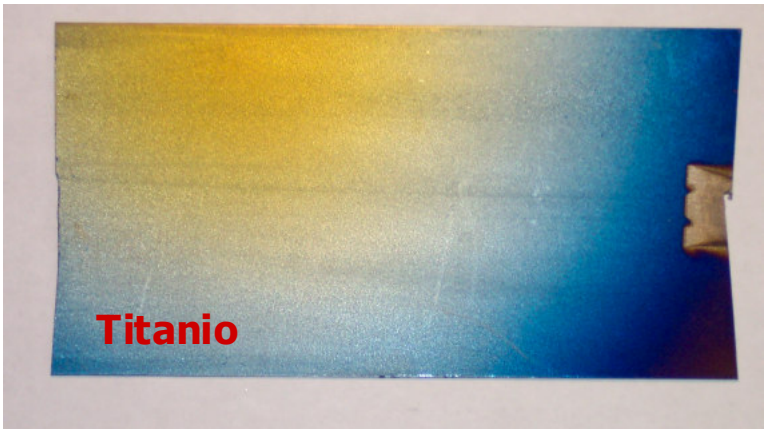


Nastri metallici

Magnetron sputtering reattivo

Vetro

Magnetron sputtering reattivo



Magnetron sputtering reattivo

Conclusioni

Lo sviluppo di prodotti nuovi mediante tecnologie pulite, in tutte i campi della produzione industriale, è un requisito essenziale.

Metodo proposto: PVD (Ti) + PVD reattivo (TiO_2) oppure PVD (Ti) + ossidazione anodica (TiO_2) oppure PVD (Ti) + ossidazione termica (TiO_2).

Applicazione a:
- Metalli
- Ceramiche
- Vetri
- Plastiche
- Tessuti
- Legno
- Materiali cellulosici

World Resources Company: il riciclo dei rifiuti contenenti metalli e la responsabilità per il futuro

Andrea Cattaneo – WRC GmbH – via Venezian 21 – 24068 - Seriate (Bergamo)
Tel.: 035 301844 Fax 035 4240238 – e-mail: a.cattaneo@wrcbergamo.it

Premessa

WRC world Resources Company è una realtà mondiale, che dal 1976 ha iniziato ad occuparsi del riutilizzo di materiali normalmente destinati al confinamento in discarica, un provvedimento che comporta inquinamento dell'ambiente.

Per fare questo WRC ha studiato e brevettato un sistema che permette di ottenere, partendo da rifiuti quali fanghi di idrossidi metallici e polveri contenenti metalli, un concentrato che soddisfa le esigenze dell'industria metallurgica, chiudendo in questo modo un ciclo altrimenti destinato, come già detto, a inquinare l'ambiente.

Il concentrato WRC consente non solo di evitare l'inquinamento dell'ambiente ma anche il riuso dei rifiuti, con un effetto bivalente sull'impatto ambientale. Infatti, si evita di dover estrarre altro minerale metallifero, salvaguardando ulteriormente l'ambiente e preservando risorse non rinnovabili per le generazioni future.

Se si considera che l'utilizzo di una tonnellata di concentrato WRC evita di movimentare circa 100 tonnellate di terra mineraria, risultano evidenti i presupposti per lo slogan WRC:

"Il riciclo è un patto con l'ambiente - responsabili per il futuro"

L'organizzazione WRC in Europa e nel mondo

Il nostro impianto Europeo di ricido si trova a Wurzen in Germania nei pressi di Lipsia. Anch'esso, secondo la filosofia WRC è "frutto di un riciclo"; infatti, il sito, ai tempi della Repubblica democratica tedesca, era uno stabilimento per la produzione di motori Diesel.
Oggi, ristrutturato, è il più moderno degli impianti WRC.

Frontalmente sono collocati gli uffici amministrativi, il laboratorio d'analisi e gli uffici marketing, mentre nella parte posteriore troviamo gli impianti di riciclo, il deposito e l'area riservata all'ingresso dei materiali sia su gomma che per ferrovia.

WRC GmbH si trova al centro della nuova Europa ed è facilmente raggiungibile perché l'autostrada dista non più di 15 min, dispone di scalo ferroviario interno e l'Aeroporto di Lipsia dista non più di mezz'ora di auto.

WRC GmbH appartiene alla World Resources Company, una realtà mondiale con sede a McLean, in Virginia vicino a Washington D.C. Negli USA WRC dispone di due impianti di riciclo, situati a Pottsville in Pennsilvania, e a Phoenix in Arizona. Oltre agli impianti di riciclo, WRC ha creato uffici di Marketing in diverse parti del mondo quali: Singapore, Tailandia, Malesia, Giappone, Cina.

In Europa, oltre la sede tedesca, WRC ha uffici in Francia, Inghilterra, Svizzera ed oggi anche in Italia.
In Europa, WRC ha iniziato la sua attività commerciale già dal1981, e nel 1991 ha aperto il primo ufficio commerciale a Wiesbaden. A seguito del successo iniziale, nel 1996 WRC ha deciso di realizzare un primo impianto di riciclo e di aprire contemporaneamente, un ufficio a Basilea, in Svizzera. Nel 1998 è stata individuata a Wurzen l'area ideale per realizzare l'impianto di riciclo, che è diventato operativo dal 1999.

Nel 2000 è poi stato aperto l'ufficio di Parigi per lo sviluppo delle relazioni commerciali con i potenziali clienti in Francia e Spagna.

Nel 2001 WRC GmbH ottiene le certificazioni ISO 9001 e ISO 14001 e la certificazione dal ministero dell'ambiente tedesco come impianto di riciclo. Nello stesso anno inizia l'importazione di rifiuti dall'area Asiatica e nel 2002 e si rende necessaria la realizzazione di una seconda linea di riciclo per consentire la lavorazione di tutti i materiali in entrata.

Il servizio offerto da WRC

I fanghi trattati da WRC provengono generalmente da lavorazioni di aziende galvaniche, dalla produzione di circuiti stampati, dall'industria aeronautica e dalla gioielleria.

Per poter essere riciclato il rifiuto deve essere prima analizzato. Il rifiuto viene raccolto preferibilmente in Big Bag, ma anche con i classici container. Il trasporto ai nostri impianti di riciclo viene effettuato solo da aziende certificate. Il riciclo eseguito da WRC riesce a trattare il 100% dei rifiuti senza generare scarti di nessun genere.

Affermare che con WRC si chiude il cerchio del riciclo dei rifiuti è facile da spiegare: il materiale comincia il suo ciclo di vita nella lavorazione industriale, dove si ha la generazione del rifiuto, che, una volta trattato, torna ad essere utilizzato nelle aziende metallurgiche.

Il ciclo produttivo WRC è abbastanza semplice: analizzato il campione, se il rifiuto risulta riciclabile, il materiale passa attraverso il processo WRC e, una volta lavorato, torna in produzione come materia prima negli stabilimenti metallurgici.

Il trattamento WRC prevede l'uso di gas naturale, elettricità e dei composti chimici necessari al processo di riciclo. Molto importante, però, è la prima fase d'analisi, che serve per determinare le "ricette" che permettono di ottenere i concentrati.
Il processo prevede un ulteriore trattamento delle acque utilizzate nella fase di riciclo, che viene di nuovo filtrata e ritrattata in modo da ottenere acqua ripulita da qualsiasi sostanza nociva, cosi come l'aria espulsa durante il procedimento che viene anch'essa trattata e ri-emessa pulita in atmosfera.

I clienti europei di WRC sono circa 500, distribuiti in 19 paesi diversi. Tra gli altri possiamo citare: Braun, Ericsson, Montblanc, Siemens, Tyco, Rolls Royce e General Electric. Più di 50 clienti provengono dall'area asiatica.

Ora, anche in Italia, sarà possibile usufruire dei servizi WRC, visto che la legislazione impone sempre di più il riciclo dei rifiuti, e che anche coscienza e senso di responsabilità orientano sempre più verso soluzioni più eco-compatibili.

WRC cerca di semplificare quanto più possibile la gestione dei rifiuti per i propri clienti, e segue le loro indicazioni specifiche e le soluzioni che essi preferiscono, cercando di ottimizzare al meglio i trasporti. Il mezzo preferito, in quanto meno inquinante è il trasporto ferroviario, utilizzato dove possibile per i materiali in arrivo e per quelli in uscita per i nostri concentrati.

Il trasporto dei rifiuti viene fatto preferibilmente in Big Bag (1 – 2 ton) o in container (15 – 18 ton), oppure in fusti (300 – 500 kg) o in container AWILOG (5 – 7 ton).

Per garantire un procedimento sicuro, ogni materiale in entrata viene ulteriormente controllato ed analizzato secondo uno standard di raccolta campioni, al fine di garantire un processo sicuro privo di elementi che possono compromettere il trattamento WRC.
I nostri impianti rispondono alle norme più esigenti in fatto di sicurezza, tutto il processo è completamente automatizzato e a tenuta stagna, per evitare agli addetti alle lavorazioni qualsiasi contatto con materiali dannosi per la salute dell'uomo.

Il processo di lavorazione viene controllato in ogni sua fase per mezzo di sensori e sistemi di rilevazione, che analizzano e permettono il controllo di ogni momento della lavorazione.
Il nostro laboratorio analizza i vostri campioni per determinare la loro riciclabilità, un servizio che WRC esegue gratuitamente.

Sulla base dei risultati di queste analisi viene proposto un contratto "su misura". In caso di accettazione, gli uffici WRC provvedono al disbrigo delle pratiche per ottenere la documentazione necessaria al trasporto secondo la legislazione in vigore, e, una volta ottenuta, si potrà dare il via al trasporto assecondando ogni esigenza del cliente.

Negli Stati Uniti siamo stati i primi, nel settore del riciclo, ad aver ottenuto le certificazioni ISO 9001 e 14001 e in Germania abbiamo avuto la ***"nomination"*** per l'Oscar delle imprese.

Finiture saldabili alternative alla lega Sn-Pb: situazione e prospettive

Antonello Vicenzo - Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano - Politecnico di Milano;
e-mail: antonello.vicenzo@polimi.it – tel: 02 23993140

Introduzione

La direttiva europea 2002/95/CE del 27 gennaio 2003, nota anche come RoHS (*Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances* – Restrizione d'uso di alcune sostanze pericolose), stabilisce restrizioni sull'uso di alcune sostanze nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche e ne prescrive l'eliminazione a partire dal 1° luglio 2006. Da questa data le apparecchiature elettriche ed elettroniche immesse sul mercato non devono contenere piombo, mercurio, cadmio, cromo esavalente, bifenile polibromurati (PBB) o etere di difenile polibromurato (PBDE). Le limitazioni imposte dalla direttiva RoHS sono temperate da alcune importanti esenzioni che riguardano applicazioni critiche per le quali non sono disponibili alternative o soluzioni industrialmente fattibili.
Per quanto concerne l'uso del piombo nell'industria elettronica e microelettronica le esenzioni riguardano le seguenti applicazioni:

- leghe saldanti con piombo per server e sistemi di archiviazione dati (tuttavia, sono presenti sul mercato server di reti Fujitsu "senza Pb" sin dal 2001);
- leghe saldanti con piombo per apparecchiature di infrastruttura e di gestione di reti di telecomunicazione (per quest'ultima applicazione si prevede di stabilire una scadenza specifica, ad oggi: 2010);
- leghe saldanti con alto punto di fusione, cioè leghe Pb-Sn con tenore di Pb > 85% con temperatura di fusione tra 270 e 320 °C, tipicamente Pb-Sn10% e Pb-Sn5%;
- piombo in componenti e dispositivi elettronici ceramici (materiali ceramici piezoelettrici per sensori, attuatori e generatori di ultrasuoni).

Inoltre, vi sono applicazioni per le quali è stata sollecitata l'esenzione da parte di alcune società industriali, ad esempio, i connettori ad inserzione meccanica su scheda (*compliant pin connector systems*), richiesta su cui tuttavia si è dichiarata contraria Tyco Electronics, leader nella produzione; e le leghe per l'interconnessione flip-chip (esenzione fino al 2010).
Più vicina, 13 agosto 2005, è l'entrata in vigore della direttiva europea 2002/96/CE sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE ovvero WEEE, secondo che si usi l'acronimo del titolo italiano o inglese). La direttiva comunitaria WEEE ha lo scopo di contenere il flusso di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche destinati alle discariche, imponendo regole e procedure sul riuso e sul riciclaggio degli apparecchi e dei loro componenti. Ai produttori è fatto obbligo di provvedere al finanziamento delle operazioni di raccolta, stoccaggio, recupero, riciclaggio o corretto smaltimento delle apparecchiature a fine vita. Entro il 13 agosto 2004 tutti gli stati membri dell'Unione Europea avrebbero dovuto mettere in vigore le disposizione legislative, regolamentari e amministrative necessarie per conformarsi alla direttiva 2002/96/CE (Art. 17, paragrafo 1). Il Parlamento italiano, con la legge comunitaria no.306 del 31 ottobre 2003, ha delegato il governo all'emanazione dei decreti legislativi di attuazione delle direttive 2002/95/CE e 2002/96/CE, e di molte altre invero, concedendo al Governo 18 mesi di tempo per la loro emanazione. A tutt'oggi non vi sono informazioni precise circa i tempi di promulgazione del decreto, di cui è stata preannunciata per maggio la presentazione.
È opportuno ricordare che vi sono settori industriali specificamente esentati dalle direttive: il settore dell'elettronica militare e, limitatamente, medicale; l'elettronica per la strumentazione di monitoraggio e controllo industriale; inoltre, alcuni settori industriali non sono indicati tra quelli obbligati al rispetto della normativa: l'avionica e l'elettronica per il settore automobilistico. Per quest'ultimo vige la direttiva 2000/53/CE del 10 settembre 2000 sui veicoli a fine vita (*End of Life Vehicles* – ELF), che ha l'obiettivo di ridurre il volume di rifiuti provenienti da ELV conferiti in discarica con l'incremento del riciclo e riutilizzo di materiali. D'altra parte, il piombo utilizzato nelle leghe di saldatura per l'elettronica degli autoveicoli è specificamente escluso nella direttiva ELF. È chiaro comunque che il bando del piombo dall'elettronica per il settore automobilistico è questione di tempo ed è quindi opportuno premunirsi di alternative (1).
Il bando del piombo e delle altre sostanze riguarda in generale tutte le applicazioni dell'elettronica di consumo: grandi e piccoli elettrodomestici; apparecchiature delle tecnologie dell'informazione e di telecomunicazione (computer, telefoni, etc.); apparecchi di ricezione e trasmissione immagini e suoni (radio, televisori, hifi, strumenti musicali, videocamere, etc.); strumenti elettrici ed elettronici (trapani, saldatrici, in genere utensili per lavorazione materiali, con l'esclusioni di macchine e strumentazione di grandi dimensioni per lavorazioni industriali, apparecchiature per giardinaggio, etc.); giocattoli e oggetti o

strumenti vari per attività di diporto e sportive; strumenti di controllo e monitoraggio di uso domestico o di laboratorio; distributori automatici. È opportuno precisare che in alcuni casi, ad esempio per lo stesso settore militare, l'esenzione riguarda solo componenti e dispositivi specificamente prodotti per l'applicazione che gode di esenzione; e che per altri, ad esempio il settore medicale e quello della strumentazione di controllo e monitoraggio industriale, l'esenzione prevista dalla RoHS è in qualche misura ridimensionata dalle prescrizioni della direttiva WEEE, che prevede l'obbligo di riciclo e riutilizzo e quindi consiglia la riduzione o la rinuncia all'utilizzo di sostanze di recupero e riutilizzo difficile od oneroso.

[1] Il testo della direttiva è esplicito al riguardo: "È importante attuare misure di prevenzione fin dalla fase di progettazione dei veicoli […] al fine di prevenire il rilascio nell'ambiente [di sostanze pericolose]. […] È opportuno proibire, in particolare, l'impiego di piombo, mercurio, cadmio e cromo esavalente. Tali metalli pesanti dovrebbero essere impiegati soltanto in determinate applicazioni, indicate in un elenco da riesaminare periodicamente."

Sostituzione delle leghe Sn-Pb

Per quanto concerne le finiture saldabili utilizzate nell'industria elettronica e microelettronica, l'entrata in vigore delle direttive comunitarie WEEE e RoHS impone l'abbandono dei processi di placcatura elettrolitica e in generale di rivestimento con leghe Sn-Pb, con l'esclusione dei casi citati più sopra, investendo quindi la produzione di dispositivi semiconduttori, la manifattura di circuiti stampati, la produzione di connettori, ed in generale il settore dell'assemblaggio elettronico.
Una finitura saldabile senza piombo deve avere le seguenti proprietà: garantire la saldabilità di componenti elettrici ed elettronici; essere compatibile con leghe e paste saldanti senza piombo; nel caso di processi di elettrodeposizione, è auspicabile che permetta di mantenere le infrastrutture di impianto e le condizioni operative impiegate per la realizzazione delle tradizionali finiture Sn-Pb; deve essere costituita da materie prime largamente disponibili e con costi non limitanti per l'uso su larga scala.

Processi chimici

Negli anni più recenti si è avviata la sostituzione del processo di finissaggio dei circuiti stampati con saldatura Sn-Pb ad aria calda (HASL, *Hot Air Solder Llevelling*).
Il trattamento di finitura applicato alla superficie di rame ha lo scopo di preservare la saldabilità e di proteggere i conduttori di rame dall'attacco corrosivo. I processi alternativi di finitura superficiale per circuiti stampati, molti già nell'uso industriale da anni, sono numerosi:

- finitura HASL con leghe senza piombo, come Sn-Ag-Cu, Sn-Ag o Sn-Cu ([II]);
- trattamenti di passivazione organica con OSP (*Organic Solderability Preservative*);
- rivestimenti di Sn (1-2 μm) e Ag (spessore di frazioni di μm) per immersione;
- deposizione chimica di palladio direttamente su rame ovvero di nichel \ palladio;
- finitura NiP\Au (ENIG, *Electroless Nickel Immersion Gold*), Ni-Pd\Au o Ni\Pd\Au per deposizione chimica e per immersione (Au); in alcuni casi, nichel elettrolitico \ Au.

Le opzioni alternative sono tali e tante da potere rispondere in linea di principio alle diverse esigenze applicative e del ciclo produttivo. Tuttavia vi sono limiti noti, e probabilmente altre problematiche ancora da chiarire, che non rendono la scelta immediata.
Il trattamento HASL con lega Sn-Pb deve essere sostituito e presenta comunque diversi problemi, oltre l'incompatibilità con la normativa di prossima attuazione: l'ossidazione, cioè la formazione di scorie che richiedono smaltimento (costi); la distribuzione non uniforme su piazzola e conseguenti difficoltà nell'assemblaggio dei componenti; è un processo impegnativo e gravoso per la conduzione e la manutenzione (sicurezza del lavoro, costi di gestione); impone sollecitazioni termiche notevoli con possibilità di deformazione permanente e conseguente difficoltà o impossibilità di montaggio superficiale; si impiegano flussanti energici con rischio di sensibile contaminazione ionica; è un processo sempre meno adeguato per il design dei circuiti stampati multistrato, di spessore sottile e caratteristiche circuitali sempre più fini. Infine, per quanto riguarda la sostituzione di Sn-Pb con leghe senza piombo, bisogna ricordare che l'aspetto della finitura che si ottiene è in genere opaco, meno attraente e "sospetto". L'opacità è dovuta alle caratteristiche morfologiche della superficie ovvero alla morfologia tendenzialmente dendritica con cui solidificano le leghe molto ricche in stagno.
Nel corso degli ultimi dieci quindici anni, insieme con l'affermarsi della tecnologia di montaggio superficiale, si è diffuso l'impiego dei trattamenti di passivazione organica del rame. In realtà gli OSP erano già in uso nell'industria elettronica da tempo e furono adottati con successo come preservanti di saldabilità a breve termine in particolare nell'industria dei computer, della telefonia e in generale delle telecomunicazioni. Si trattava originariamente di strati sottili (5-10 nm) di benzotriazolo ed imidazolo, genericamente noti come inibitori di corrosione, anti-ossidanti o passivanti. Tuttavia questi strati sono relativamente fragili e deteriorabili in condizioni di umidità elevata, offrendo quindi saldabilità e *shelf life* (vita di stoccaggio) limitata. Un rimpiazzo decisamente più efficace fu trovato nel benzimidazolo e più recentemente in benzimidazoli sostituiti, applicati in strati di spessore da 0,2 a 0,5 □m, con notevole miglioramento della capacità protettiva e della stabilità ad escursione termica. Attualmente almeno un produttore promette per il proprio processo OSP eccellente tenuta del rivestimento a reflow (fino a 9 *lead-free reflow*) e vita di stoccaggio fino a sei mesi.
La finitura NiP\Au (nichel chimico e oro per immersione) si è conquistata una significativa parte del mercato nella manifattura di circuiti stampati negli ultimi quindici anni. Si applica su substrato di rame sia su superficie piana come piazzole sia in fori passanti, anche di rapporto di aspetto elevato. La finitura in

[II] Tuttavia il punto di fusione di queste leghe è sensibilmente più elevato rispetto a Sn-Pb e comporta sollecitazioni termiche notevoli sul circuito stampato – a questo riguarda una possibile soluzione è l'impiego di lega Sn-Cu-Ni, che fonde a T leggermente inferiore, 269°C rispetto a 275°C; inoltre, il costo di queste leghe è circa il doppio di quelle Sn-Pb.

oro può essere impiegata anche per la doratura protettiva di line di interconnessione molto sottili poiché ha un ottimo potere coprente anche su bordi e pareti. Un problema ancora insidioso è costituito dall'ossidazione del nichel, attribuita per lo più ad impoverimento locale in fosforo e provocata dal contatto con la soluzione di doratura per immersione, fenomeno che ha come conseguenza la formazione di giunti deboli. Inoltre, i giunti saldati con finitura ENIG sono poco tolleranti agli shock meccanici. Per questa ragione i produttori di apparecchi passibili di frequenti cadute preferiscono ricorrere al finissaggio con OSP, stagno o argento. L'uso del palladio ebbe una stagione di grande entusiasmo se non diffusione negli anni novanta ma ragioni sia economiche sia tecniche ne hanno scoraggiato l'uso nel finissaggio dei circuiti stampati. La sua fortuna è perdurata nella finitura di *lead frame* grazie soprattutto alla convinzione e perseveranza della società Texas Instruments. Le finiture con palladio, Ni\Pd o Ni\Pd\Au (Ni chimico, Pd chimico e Au per immersione) erano e sono tuttora proposte come un'alternativa competitiva alla finitura ENIG, in grado di garantire superiore affidabilità (cioè eliminare il problema dell'ossidazione del nichel, *black pad* o *black line nickel*) e permettere la saldatura con filo d'oro.

Il palladio è depositato con elevata purezza mediante un processo autocatalitico. La preparazione comporta un semplice trattamento di attivazione della superficie; la temperatura operativa è bassa, il controllo dei bagni agevole, i tempi di trattamento ridotti. I riducenti impiegati permettono di ottenere depositi con spessore da frazione di micrometro fino a circa 10 µm secondo le richieste della specifica applicazione. In linea di principio, è un trattamento ideale per tutti i più comuni processi di saldatura.

La finitura Ni\Pd\Au, con spessori al più di 5 µm \ 0,5 µm \ 0,05 µm rispettivamente, è parimenti un processo potenzialmente di grande versatilità, che può adattarsi alle più diverse tecnologie di interconnessione e soluzioni di impianto.

Un limite importante dei processi al palladio è costituito dai costi, cosicché le applicazioni riguardano le tecnologie avanzate di interconnessione e assemblaggio e prevalentemente la componentistica piuttosto che il circuito stampato. Le proprietà possono essere eccellenti: resistenza a corrosione, porosità residua praticamente nulla, bassa e stabile resistenza di contatto, selettività nella deposizione; d'altra parte, la gestione del processo può essere problematica in assenza di una solida esperienza e non sono ben noti gli effetti della dissoluzione del palladio nella lega saldante.

Bagni di argento per immersione erano fino ad alcuni anni fa non di facile reperibilità; attualmente i più importanti produttori di bagni galvanici offrono un processo di finitura con argento di immersione per circuiti stampati. L'argentatura si applica in strato sottile (< 0,5 µm) e deve ricevere un trattamento organico di protezione per prevenire *tarnishing*. La protezione del film di argentatura è conseguita nei processi correntemente disponibili grazie alla formulazione stessa del bagno di spostamento. I tempi di trattamento sono brevi, la temperatura operativa bassa, il processo di semplice gestione e la compatibilità con materiali di mascheratura e saldatura buona. Un aspetto non ancora pienamente delucidato riguarda il fenomeno di migrazione ionica ed i rischi affidabilistici ad esso collegati. Questo fenomeno, ben noto da decenni, consiste nella crescita di cristalli dendritici che possono mettere a repentaglio la funzionalità di dispositivi elettronici facendo da ponte tra conduttori polarizzati con tensioni di segno opposto. L'argento, in presenza di un film liquido contenente contaminanti aggressivi, si scioglie in forma di ione e migra sotto l'effetto di un campo elettrico ad un terminale polarizzato con tensione negativa dove può ridursi alo stato metallico. La preoccupazione circa la suscettibilità dell'argento a migrazione ionica ha le sue radici nella documentazione storica relativa all'impiego di argento in dispositivi elettronici come rivestimento elettrolitico a spessore. I produttori, sulla scorta di studi specifici eseguiti in anni recenti ([1]), sostengono che questo rischio affidabilistico è trascurabile nel caso dei rivestimenti di immersione, che hanno spessore molto ridotto e in genere contengono quantità controllate di materia organica avente funzione di proteggere il metallo da *tarnishing* e, appunto, prevenire o ridurre i fenomeni di migrazione ionica. Similmente, a dispetto della nota vulnerabilità dell'argento a *tarnishing*, si garantisce, almeno da parte di alcuni, una vita di stoccaggio fino a dodici mesi e vi sono indicazioni sperimentali circa la tollerabilità a lieve solforazione ([2]). Per quanto riguarda la vita di stoccaggio, occorre anche tenere presente che i film di spostamento sono porosi e possono quindi permettere la migrazione e l'ossidazione in superficie del metallo sottostante, con evidenti conseguenze sulla saldabilità nel caso di film di argento su rame. Infine, un aspetto positivo da non trascurare è che l'argento è compatibile praticamente con tutte le leghe di saldatura.

La stagnatura chimica è un processo di relativa scarsa diffusione (negli ultimi anni pare sempre più apprezzato in Germania) che potrebbe guadagnare terreno nel prossimo futuro, anche perché i depositi di Sn per immersione sono spesso ritenuti immuni da whisker e sono così presentati da parte dei produttori. Si tratta di un processo a bassa temperatura, sicuramente molto vantaggioso rispetto al tradizionale trattamento HASL, di facile gestione operativa e produttività. Tuttavia, vi sono non pochi aspetti problematici: la vita dei bagni; l'impiego in quantità non trascurabile di una sostanza sospetta cancerogena quale la tiourea o suoi derivati; il trattamento effluenti e soprattutto saldabilità e vita di stoccaggio. Infatti, i depositi di Sn per immersione, per gli spessori ridotti e l'inevitabile porosità residua, possono accusare scarsa saldabilità per la formazione di intermetallico con rame. Inoltre, il rischio di formazione di whisker non si può escludere, anche se si ritiene generalmente che il film di stagno per immersione sia troppo sottile per essere suscettibile a formazione di whisker e che, una volta subito *reflow*, ne sia del tutto esente. Ad ulteriore garanzia, potrebbe essere

opportuno il ricorso ad un sottostrato di nichel come barriera tra rame e stagno per preservare la saldabilità e scongiurare a maggiore ragione il rischio di formazione di whisker.

Processi di elettrodeposizione

Depositi di stagno puro

Tra le alternative alle leghe elettrodpeoste Sn-Pb, i depositi di Sn puro offrono la soluzione più vantaggiosa ed industrialmente matura ([3]). Lo stagno, metallo non tossico, si ottiene mediante elettrodeposizione da bagni semplici con additivi; le proprietà del materiale sono ben caratterizzate; lo Sn non è un metallo tossico; la bagnabilità è buona. Il processo di elettrodeposizione presenta molti aspetti simili con quello di placcatura con Sn-Pb e quindi permette una sostituzione rapida e poco problematica del processo tradizionale, soprattutto senza specifici interventi di modificazione degli impianti.

L'uso generalizzato dello Sn è contrastato da alcuni aspetti problematici e, per certi versi, decisamente critici, vale a dire il rischio di trasformazione di fase e, soprattutto, di formazione di *whisker*.

Lo stagno è stabile a temperatura ambiente nella forma allotropica β, con struttura tetragonale; a $T < 13$ °C, temperatura di equilibrio della trasformazione di fase, è stabile la forma allotropica α, con struttura tipo diamante (A4). In realtà, la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ è molto lenta e ha luogo a velocità apprezzabile soltanto a temperatura ben più bassa di quello di equilibrio ([4]). La trasformazione da struttura tetragonale a struttura tipo diamante ha effetti molto gravi sull'integrità del rivestimento e si manifesta con formazione di "pustole" alla superficie, da cui la denominazione del fenomeno come "peste dello stagno".

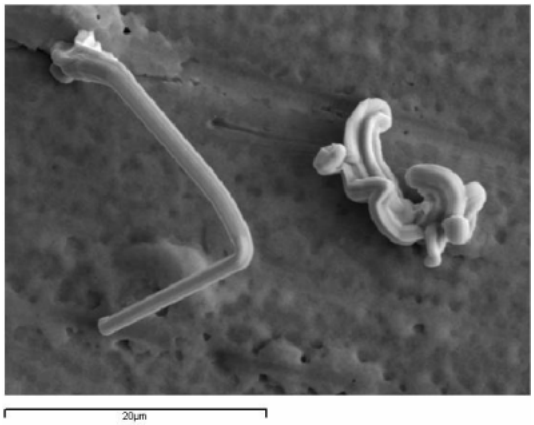
Preoccupazioni affidabilistiche decisamente più serie sono quelle sollevate dalla tendenza dei riporti di Sn a manifestare la crescita spontanea di filamenti metallici monocristallini o whisker ([5]). I whisker sono monocristalli di Sn β in cui l'asse *c* della cella tetragonale risulta in generale disposto nella direzione di crescita ([6]), per quanto siano possibili orientamenti diversi, comunque secondo piani a bassi indici ([7]).

Non vi è tuttora un modello del meccanismo di formazione dei whisker che sia in grado di spiegare completamente tutte le osservazioni sperimentali inerenti le correlazioni rilevate tra formazione di whisker e parametri di deposizione, tipo di substrato, condizioni ambientali di conservazione post-deposizione ed in generale trattamenti di post-deposizione con i relativi parametri. Il fallimento dei modelli teorici sinora proposti è in buona parte una conseguenza della generale scarsa omogeneità dei dati sperimentali; tuttavia è indicativo il fatto che nessuno dei modelli proposti sia in grado di spiegare in modo esauriente e convincente le correlazioni generali osservate, che comprendono il ruolo degli sforzi residui o termici o comunque generati di tipo compressivo, il ruolo dell'ossidazione superficiale ed in generale dell'ossigeno e dell'umidità atmosferica.

Di conseguenza vi sono ancora, se non resistenze, almeno forti sospetti verso l'uso dello stagno in applicazioni a rischio e una decisa esclusione del suo uso in applicazioni notoriamente critiche (settore militare ed aerospaziale). Nel corso degli ultimi anni tutte le maggiori aziende della microelettronica hanno lanciato programmi di indagine di ampio respiro e talvolta di grandi ambizioni, anche nel quadro di consorzi industriali, volti a chiarire il meccanismo di formazione di whisker, ad identificare misure di prevenzione o mitigazione della crescita, anche con lo scopo di porre le basi per la definizione di standard industriali per l'accertamento del rischio di *whiskering*, di cui si sente una crescente necessità quanto più si avvicina la scadenza di luglio 2006. In particolare, lo Sn puro non è accettato per applicazioni *fine-pitch*, in generale per impieghi critici (industria aerospaziale) e da molte aziende microelettroniche anche per interconnessione flip-chip.

I depositi di Sn puro utilizzati come finitura saldabili sono quelli di stagno matt (vedi Figura 1 e per confronto, la morfologia superficiale di un deposito di Sn lucido in Figura 2). I bagni sono semplici e richiedono minime operazioni di controllo e mantenimento. I depositi di Sn matt sono quelli consigliati dal consorzio NEMI (*National Electronics Manufacturing Initiative*) ovvero dall'organizzazione ICP (*Institute for Printed Circuits*) soprattutto perché sono unanimemente considerati i meno suscettibili alla formazione di whisker (vedi più avanti). Simili "risoluzioni" sono state adottate in Germania dalla DGO (*Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik*).

Il favore per i depositi di Sn matt risale ad una pubblicazione del 1982 ([8]), secondo cui il rischio di formazione di whisker può essere minimizzato se i depositi



Whisker e nodulo su deposito di stagno lucido su substrato di rame (75 mA cm^{-2}, 25°C, spessore 5 µm) dopo 130 giorni a 55°C in aria.

di Sn hanno grani poligonalizzati con dimensione nell'intervallo da 1 a 8 μm. Sulla base di questa "teoria" sono stati sviluppati nuovi bagni di stagno matt ([9],[10]). I depositi di Sn da questi elettroliti sono di elevata purezza, con minima codeposizione di materiale organico. In effetti gli additivi sono scelti opportunamente, in modo da essere difficilmente incorporati nel deposito e mantenersi chimicamente stabili a lungo (cosicché non si formano prodotti di decomposizione che potrebbero facilmente codepositarsi). Tuttavia, anche i depositi di Sn matt non possono considerarsi esenti da whisker ([11],[12]).

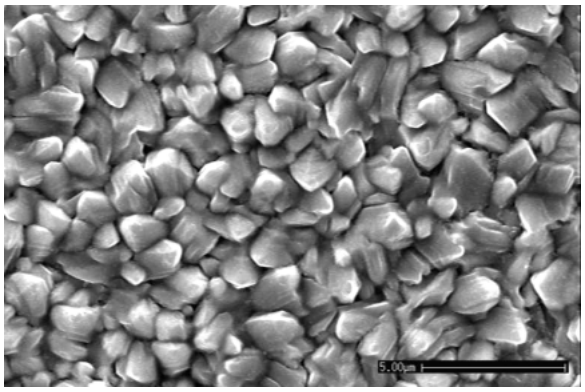


Figura 1. Morfologia superficiale di un deposito di stagno matt ottenuto da un bagno proprietario operato a temperatura ambiente e ddc 5 A dm^2.

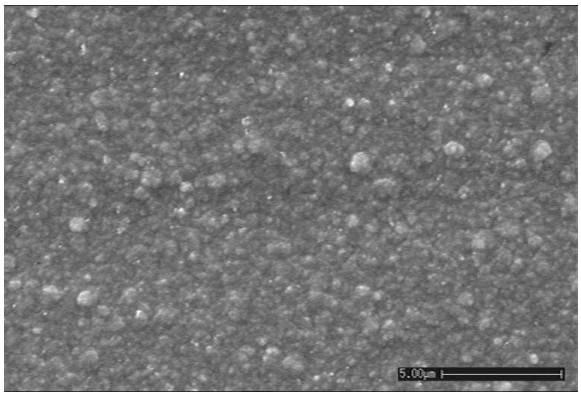


Figura 2. Morfologia superficiale di un deposito di stagno bright ottenuto da un bagno proprietario operato a temperatura ambiente e ddc 5 A dm^2.

Leghe elettrodeposte senza piombo ([13])

La possibilità di codeposizione mediante elettrodeposizione di due metalli dipende innanzi tutto dalla differenza tra i potenziali standard degli elementi, per quanto spesso sia determinante piuttosto il comportamento elettrocinetico che quello termodinamico. Nel caso delle leghe a base di stagno indicate più sopra, le caratteristiche termodinamiche, quindi la nobiltà relativa, dei due componenti costituisce una complicazione notevole per la messa a punto di un processo abbastanza robusto da prestarsi come valida ed attraente alternativa allo Sn-Pb ovvero come processo concorrente a quello di stagnatura. I potenziali standard dei possibili elementi di lega e quello della coppia Sn^{2+}\Sn sono riportati a confronto nel diagramma di Figura .

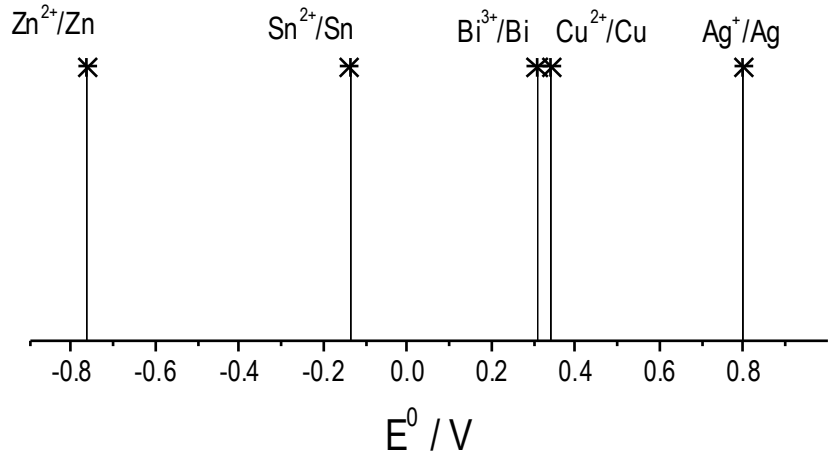


Figura 3. Potenziale standard degli elementi di interesse per finiture saldabili senza piombo.

La formulazione e lo sviluppo di processi di elettrodeposizione alternativi a quello di lega Sn-Pb esige l'impiego di agenti complessati per l'elemento di lega allo scopo di avere un buon controllo sulla composizione di lega, di conseguire condizioni di stabilità chimica dei bagni adeguate ad un processo industriale, di evitare inconvenienti gravi quali reazioni di spostamento del catione più nobile o, al limite, reazione di ossido-riduzione in fase omogenea. È chiaro pertanto che la soluzione più semplice di rimpiazzo per le leghe Sn-Pb elettrodeposte è lo stagno puro. Una difficoltà ulteriore è rappresentata dal fatto che la composizione eutettica corrisponde a valori piccoli o molto piccoli dell'alligante, nel caso delle leghe Sn-Ag 3,5% e Sn-Cu 0,7% (l'eutettico Sn-Bi è invece al 57% di bismuto).

Le leghe Sn-Bi hanno in principio palesato problemi di compatibilità e limitazioni per un uso estensivo:

- la lega con Bi, che è in genere impiegato con tenore di 5%, è meno duttile delle leghe Sn-Pb e meno lavorabile;

- in presenza di Pb (che potrebbe, almeno finché possibile, essere ancora presente nella finitura del circuito stampato), si può avere formazione dell'eutettico ternario basso-fondente (circa 95°C) e conseguente deterioramento delle proprietà dei giunti ([14]); questo problema, ancora possibile nella fase di transizione all'elettronica senza piombo, può essere affrontato adottando una finitura Sn\Sn-Bi (in modo da limitare la quantità di Bi disponibile alla formazione dell'eutettico;
- il Bi si ottiene quasi esclusivamente come prodotto secondario della metallurgia del Pb e vi sono difficoltà per il riciclaggio;
- infine, non può ritenersi esente da whisker, per quanto vi siano indicazioni che le leghe Sn-Bi diano luogo a cristalli filamentari di lunghezza relativamente contenuta.

L'adozione della finitura Sn-Bi per componenti ha trovato comunque applicazione nell'assemblaggio senza piombo, in particolare da parte di società giapponesi, per applicazione a basso costo. Un'altra lega che si presterebbe bene ad applicazioni simili è quella Sn-Zn, che è tuttora oggetto di valutazione, e che tuttavia non sembra potere avere una bagnabilità adeguata agli scopi pratici ed è, tra i diversi candidati, la lega più suscettibile a corrosione.

Le leghe Sn-Cu riscossero inizialmente un certo successo, grazie ad alcune proprietà di immediato interesse per applicazioni come l'interconnessione *flip-chip* (bassa resistenza a taglio; ottime prestazioni a fatica termomeccanica). Ben presto si comprese come svantaggi e problemi non fossero trascurabili:

1. nessun consistente accertato beneficio circa il rischio di formazione di whisker;
2. difficoltà nel controllo del tenore di Cu (se si ammette che questo debba essere circa eutettico 0,7%; in realtà può essere sensibilmente più alto);
3. ossidazione catalitica dello Sn(II) nei bagni di deposizione ad opera del Cu(II);
4. reazione di spostamento di Cu(II) ad opera dello stagno metallico degli anodi.

In breve, non è disponibile un processo sufficientemente robusto per la pratica industriale. Inoltre, il punto di fusione dell'eutettico Sn-Cu è il più alto tra le leghe considerate di composizione circa eutettica ed aumenta molto rapidamente all'aumentare del tenore di Cu in lega. Tuttavia, non è detto che questo aspetto costituisca una ragione di preoccupazione.

Le leghe Sn-Ag hanno buone proprietà meccaniche, di saldabilità e dal punto di vista delle caratteristiche di affidabilità: punto di fusione accettabile; buona resistenza a creep, e buon comportamento a fatica termomeccanica. Inoltre, non pongono problemi di compatibilità con il Pb. Le opzioni possibili di formulazione dei bagni sono diverse, contrariamente al caso delle leghe Sn-Cu. Il processo di elettrodeposizione è stato studiato in dettaglio prevalentemente da elettroliti alcalini a base pirofosfato ([15,16,17]). Altri riporta la deposizione di lega Sn-Ag come un processo di elettrocodeposizione di Ag colloidale e Sn, da soluzione a base pirofosfato ([18]).

La forte differenza di potenziale standard tra argento e stagno rende necessaria un'attenta formulazione dei bagni ed un'accorta gestione del processo di deposizione. La codeposizione di argento ha luogo in condizioni di controllo diffusivo (Ag(I) è ridotto alla densità di corrente limite), il che comporta drastiche variazioni morfologiche e di composizione dei depositi al variare delle condizioni di deposizione, soprattutto con la ddc. Ciò significa che la composizione della lega è sensibile a diversi fattori operativi. Inoltre, la grande differenza di nobiltà relativa comporta la possibilità di reazione di spostamento tra stagno (anodi) e ioni argento, come nel caso dei bagni di Sn-Cu. Rispetto a questi ultimi è opportuno ricordare due importanti vantaggi: la longevità dei bagni di Sn-Ag è superiore a quella dei bagni Sn-Cu, nei quali l'ossidazione di Sn(II) è catalizzata dallo ione Cu(II); il tenore di Ag in lega (2,5-3,5%) si può misurare con tecniche non distruttive in modo affidabile. Le valutazioni circa la possibilità di impiego industriale della finitura con Sn-Ag sono discordi e, talvolta, conflittuali; lo sono nel riferire della stabilità dei bagni, buona secondo alcuni, modesta secondo altri e nel considerare il possibile impatto del fattore costi.

Un ulteriore possibilità è costituita dalle leghe ternarie Sn-Ag-Cu (Ag da 2 a 4%, Cu da 0,5 a 1%). L'aggiunta di Cu riduce il punto di fusione, migliora la bagnabilità e riduce la dissoluzione di rame che può essere presente al di sotto della finitura saldabile (ad esempio come UBM, *under bump metallization*). Tuttavia la deposizione di una lega ternaria con piccole concentrazioni degli elementi di lega non appare un processo industrialmente praticabile; infatti, non esistono bagni commerciali, anche se sono stati condotti alcuni studi dettagliati ([19,20]).

Considerazioni conclusive

I processi di finissaggio di circuiti stampati, di placcatura di connettori e di interconnessione, alternativi ai tradizionali trattamenti che ricorrono a leghe contenenti piombo, offrono possibilità diverse adatte alle diverse esigenze pur palesando un grado di maturità industriale non omogeneo.

Il trattamento dei circuiti stampati con processi senza piombo può contare già su un'esperienza consistente e significativa, mentre la finitura dei componenti, pur nella disponibilità di processi, comporta incertezze affidabilistiche anche importanti.

Permangono alcune questioni aperte:

- l'affidabilità, ancora poco nota per la mancanza di dati oggettivi sul comportamento in servizio (in particolare per le finitura di stagno, per il rischio di formazione di whisker, che tuttavia, almeno per gli usi dell'elettronica di consumo, non è tutto sommato un problema molto sentito);
- i costi, che per alcuni processi sono sensibilmente più elevati rispetto a quelli di processi tradizionali;
- la scarsezza di dati e risultati circa la compatibilità di finitura e leghe saldanti.

Riferimenti bibliografici

1. http://www.onboard-technology.com/pdf_ottobre2004/100401.pdf
2. M. Arra, D. Shangguan, D. Xie, J. Sundelin, T. Lepistö, E. Ristolainen, J. Electronic Materials, 33 (2004) 977.
3. Y. Zhang, J.A. Abys, in "Modern Electroplating", J. Wiley & Sons, 4th edition 2000.
4. J.W. Price, "Tin and Tin-Alloy Plating", Electrochemical Publications Ltd, Ayr – Scotland (1983).
5. A. Vicenzo, P.L. Cavallotti, Galvanotecnica Nuove Finiture, 12 (2002) 24.
6. K.M. Gorbunova, V.K. Glazunova, Zashch. Met. 20 (1984) 342.
7. W.C. Ellis, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 236 (1966) 872.
8. T. Kakeshita, et al., J. Mat. Sci. 17 (1982) 2560.
9. Y. Zhang, J.A. Abys, Circuit World 25 (1998) 30.
10. M. jordan and R. Lawson, Trans. Inst. Metal Finish. 78 (2000) B82.
11. A. Vicenzo, P.L. Cavallotti, P. Crema, Trans. IMF, 80(3) (2002) 1.
12. M. Jordan, Metal Finishing, 1 (2003) 9.
13. M. Jordan, The Electrodeposition of Tin and its Alloys, Eugen G. Leuze Publishers, Saulgau-Württ (1993).
14. Kil-Won Moon, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, C.A. Handwerker, and D.-J. Lee, J. Electron. Mater. 30 (2001) 45.
15. S. Arai et al., Materials Transactions JIM 39 (1998) 439.
16. B. Kim and T. Ritzdorf , J. Electrochem. Soc. 150 (2003) C577.
17. S. Arai et al., J. Electrochem. Soc. 150 (2003) C730.
18. Y. Fujiwara, H. Enamoto, T. Nagao, H. Hoshika, Surf. Coat. Techn. 169-170 (2003) 100.
19. M. Fukuda et al., J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C244.
20. B. Kim and T. Ritzdorf , J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 53.

Recenti Sviluppi delle Passivazioni Cr^{III}

Claudio De Val – Coventya Srl – Via F.lli Rosselli, 2 – 31050 Villorba (TV) – Tel. 0422 6145 – Fax 0422 608525 –sito internet: www.coventya.com – e-mail: c.deval@coventya.com

Il principale e fondamentale obiettivo del mondo della Ricerca nello sviluppo delle passivazioni a base di cromo trivalente, arrivate ormai alla terza generazione, è sempre stato quello di raggiungere una resistenza alla corrosione equivalente alle cromatazioni a base di cromo esavalente.

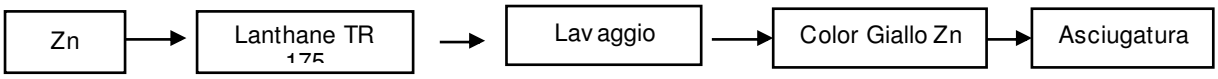
Fino ad ora l'aspetto ed il colore dei film di passivazione non erano mai stati presi in considerazione soprattutto perché le richieste del settore auto si erano dirette verso le passivazioni trasparenti ottenibili su zinco puro e zinco-nichel - consentendo di conservare una tonalità simile all'alluminio e all'acciaio - e verso le passivazioni nere ottenibili solo grazie alle leghe zinco – ferro e zinco – nichel.

L'applicazione delle cromatazioni non si limita comunque alla sola industria automobilistica bensì a svariati settori industriali dove ormai l'eliminazione del cromo esavalente rappresenta un obiettivo importante non solo per l'aspetto tecnico protettivo ma anche per quello decorativo.

Per poter rispondere a tutte queste richieste i laboratori di ricerca del Gruppo Coventya, in collaborazione con partner internazionali, hanno sviluppato tre sistemi che permettono di ottenere dei film iridescenti, gialli e neri a partire da passivazioni trivalenti su depositi di zinco puro.

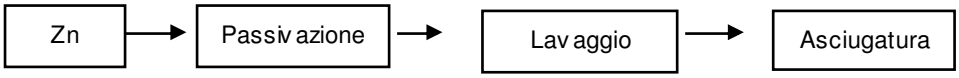
1. Passivazione Gialla trivalente su Zn puro

Si possono ottenere film passivanti gialli su Zn puro immergendolo prima in una passivazione di terza generazione, Lanthane TR 175, ad alto spessore (400 nm) con un'elevata resistenza e poi impregnando il film con una soluzione di un colorante giallo.
La colorazione così ottenuta non presenta esattamente lo stesso aspetto di una classica cromatazione con cromo esavalente, a causa di una parziale e totale assenza dell'effetto iride. E' comunque un'alternativa utile per differenziare oggetti della stessa tipologia consentendo una resistenza alla corrosione identica alla passivazione di origine.
Questo tipo di colorazione ha una resistenza limitata all'esposizione ai raggi UV.



2. Passivazione Iridescente trivalente su Zn puro

Il precedente sistema basato sull'impiego di un colorante organico presenta alcuni inconvenienti come l'impatto sul trattamento delle acque e una relativa resistenza allo sfregamento del colore impregnatosi nel gel della passivazione.
E' stata sviluppata di recente – ed è ancora nella prima fase d' industrializzazione - una soluzione passivante a base di cromo trivalente che permette di ottenere un accentuato aspetto iridescente su depositi di zinco puro.
Il film a base di Cr^{III} ha un contenuto di $0,6 \div 0,8$ mg/dm^2 di cromo ed è completamente esente da Cr^{VI}.
La resistenza alla corrosione è elevata e si avvicina alle 200 h al test in Nebbia salina neutra.
Questo valore è comunque indicativo perché, come già noto, i film di soli Ossidi di Cromo e Cobalto presentano una limitata resistenza all'usura.
Sistema applicabile a temperatura ambiente ($20 \div 30$ °C) su tutti i depositi di zinco puro.



Il costo é contenuto rispetto alle passivazioni ad elevata resistenza. Rimane comunque sempre relativamente distante dalle "vecchie" cromatazioni esavalenti ma rappresenta un passo in avanti anche dal punto di vista economico.

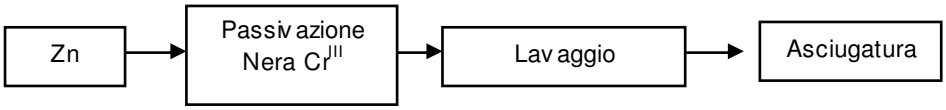
3. Passivazione Nera trivalente su Zn puro

Lo sviluppo del sistema ha come primo obiettivo la sostituzione delle cromatazioni esavalenti nere contenenti sali d'argento per depositi di zinco puro.
Le attuali prestazioni di resistenza alla corrosione non sono ancora comparabili ai risultati che si ottengono con le passivazioni Cr^{III} disponibili sui depositi di zinco–ferro e zinco–nichel.

Nell'intento di ottimizzare l'aspetto decorativo e protettivo i laboratori Coventya hanno sviluppato tre cicli operativi.

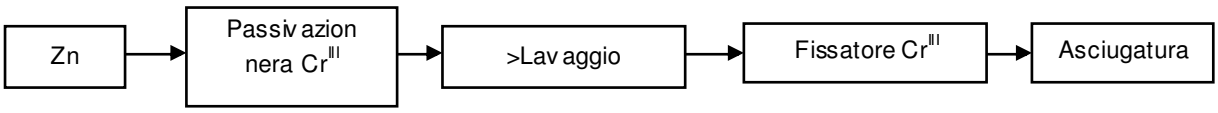
3.1 Processo in una sola fase

Si tratta di immergere gli oggetti zincati elettroliticamente in una passivazione Cr^{III} che conferisce al deposito una finitura nera grazie alla sinergia interattiva tra i sali metallici presenti, Cr^{III} e Co, e composti organici che formano durante il processo di passivazione un film nero.
Tutto questo si riproduce su depositi di zinco puro malgrado l'assenza di ferro, nichel o cobalto nel deposito.
La soluzione passivante non contiene sali d'argento o altri metalli pesanti.
L'aspetto finale è un nero lucido e profondo anche se non appare "laccato" come nel caso della cromatazione esavalente.
Il film arriva ad ottenere risultati di 80 ÷ 96 h al test in Nebbia salina neutra prima della comparsa della corrosione bianca su depositi di zinco alcalino senza cianuro.



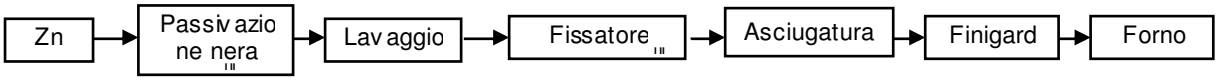
3.2 Processo in due fasi

Questo sistema permette di incrementare la resistenza alla corrosione fino alle 120 ÷ 150 h sacrificando parzialmente l'aspetto estetico.
Si applica semplicemente un fissatore a base di Cr^{III} ottenendo una maggior consistenza e resistenza del film.



3.3 Processo in tre fasi

Nell'ottica di rinforzare ulteriormente la resistenza alla corrosione si può applicare un film finale di Finigard che migliora la brillantezza del deposito e corregge eventualmente il coefficiente d'attrito.
La massima resistenza alla corrosione, oltre le 200 h, si ottiene con il ciclo sotto descritto. E' comunque possibile applicare il Finigard direttamente sul film di passivazione.



Il sistema nel suo complesso è completamente esente da composti sensibili alla luce. Di conseguenza l'esposizione ai raggi UV non provocherà effetti decoloranti, diversamente dai film di cromatazione nera esavalente contenenti argento.

Laboratori R&D Coventya International

"I processi e le passivazioni Cr-free nei trattamenti di finitura dei metalli: tipologie, meccanismi chimici e settori applicativi interessati"

Franco FALCONE – Metal SurfaceTechnology – Milano (e-mail: franco.falcone@cieeng.com).

L'uso di prodotti a base cromica (intesi come Cromo esavalente) come "passivanti" superficiali nella finitura dei metalli e, in particolare, nella pre-verniciatura è ormai confinato a pochi settori specifici ed è comunque sempre più soggetto alla competizione da parte di prodotti esenti da Cromo.

È opportuno ricordare che la lotta ambientale al Cromo esavalente non deve, o meglio, non dovrebbe chiamare in causa il Cromo trivalente che invece è del tutto assimilabile a metalli quali Fe, Al, Zn, tant'è che i limiti di scarico di tale elemento sono uguali, o spesso, superiori a quelli dei metalli nominati.
Esistono trattamenti, ad esempio la FOSFOCROMATAZIONE, che, in spregio al suo nome, deposita rivestimenti a base di FOSFATO DI CROMO TRIVALENTE e, dunque non va annoverato fra i sistemi da bandire.
Anzi è bene ricordare che esso, a tutt'oggi, è largamente impiegato in tutto il settore dei trattamenti di Alluminio PER CONTENITORI ALIMENTARI; per spiegarsi, quasi tutti i coperchi in alluminio cosiddetti "easy open" (sistemi a strappo come i coperchi dei barattoli per bevande gassate: birra, coca, sprite etc.) sono ricavati da Coil di Alluminio pretrattati con fosfocromatazione. La finitura è regolarmente approvata dalla Food & Drug Administration americana e da tutte le omologhe istituzioni mondiali.
Il processo di fosfocromatazione ha un meccanismo che parte effettivamente da un bagno contenente sia Fosfati che Cromati (Cromo VI) ma produce poi un rivestimento che NON contiene Cromo esavalente come si può vedere dalle reazioni seguenti.

- Reazione 1 : $2\,Al + 2\,H_3PO_4 = 2\,Al\,PO_4 + 6\,H^+$
- Reazione 2 : $2\,CrO_3 + 6\,H = 2\,Cr(OH)_3$
- Reazione 3 : $2\,Cr(OH)_3 + 2\,H_3PO_4 = 2\,CrPO_4 + 6\,H_2O$

Le reazioni 1; 2 e 3 possono essere sintetizzate nella seguente :

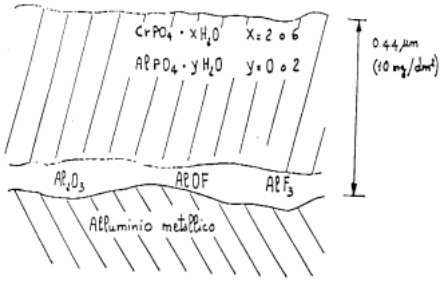
$$Al + CrO_3 + 2\,H_3PO_4 = Al\,PO_4 + Cr\,PO_4 + H_2O$$

Questa reazione rappresenta quasi per intero il processo . Il completamento del processo avviene, infatti, per una contemporanea e parallela precipitazione sulla superficie di Idrossido di Alluminio, secondo la seguente reazione:

$$2\,Al^{+3} + 4\,H_2O = 2\,AlO(OH) + 6\,H^+$$

Note : in giallo i Sali che compongono il rivestimento

E' interessante notare come, in pratica, il processo è analogo a quello della cromatazione classica OVE PERÒ I FOSFATI SOSTITUISCONO I CROMATI e formano perciò FOSFATI DI ALLUMINIO E DI CROMO TRIVALENTE accanto a Idrossidi di Alluminio.



$CrPO_4$	50 – 55 %
$AlPO_4$	17 – 23 %
F^-	< 0.2 %
H_2O	22 – 23 %

Fig. 1 - Composizione strato di FOSFOCROMATAZIONE

Questo trattamento che, sotto il profilo qualitativo è assolutamente paragonabile alla Cromatazione, trova però difficoltà pratiche al suo impiego per due ragioni:

I. la prima, perché si ha difficoltà a far comprendere, ad un uditorio che non è di estrazione chimica, la differenza fra Cromatazione e Fosfocromatazione;

II. la seconda, perché l'impiego della fosfocromatazione elimina il problema della presenza di Cromo Esavalente sulla superficie trattata, ma non elimina quello della sua presenza nei bagni di lavoro e dunque di potenziale pericolosità per gli applicatori.

*PASSIVANTI TOTALMENTE ESENTI DA CROMO PER **ACCIAIO E ZINCATI***

Per tutti gli altri settori: Ferro, Acciaio, Zincato e particolarmente per trattamenti di preverniciatura, l'uso di prodotti Cr-free è ormai una realtà consolidata.
Sin dagli anni '80 la classica passivazione finale, post-fosfatazione (sia al ferro che allo zinco) è stata sostituita da passivanti a base Fluozirconica che hanno il compito di sigillare il rivestimento per impedire che aree di trattamento fosfatico irregolare vengano più facilmente a contatto con ambienti corrosivi.
Il meccanismo chimico di tale passivazione è piuttosto semplice, basandosi su una precipitazione localizzata e controllata, applicata per spruzzo o per immersione, generalmente a temperatura ambiente e con tempi da pochi secondi (a spruzzo) a 1 -2 minuti (immersione) secondo la seguente reazione:

$$\mathbf{Me + H_2\,Zr\,F_6 = Me\,Zr\,F_6 + H_2}$$

Questo processo trova largo impiego come Passivazione finale di cicli di Fosfato di Zinco (o di Ferro) del settore AUTO, Elettrodomestici, componentistica per veicoli, e oggetti destinati all'esterno

*PASSIVANTI TOTALMENTE ESENTI DA CROMO PER **ALLUMINIO E LEGHE***

Nel settore Alluminio, ove si eccettui appunto la fosfocromatazione, i trattamenti Cr-free sviluppati ed applicati, in particolare per la preverniciatura, sono del tipo FLUO TITANIO-ZIRCONATURA, ove, alla classica azione anticorrosiva dello Zirconio viene associata l'azione del Titanio, che fornisce consistenza al trattamento in termini di spessore e tenacia del film protettivo. Le reazioni in gioco con questo trattamento sono:

- Reazione 1 : $2\,Al + 4\,H_2O + 2\,H^+ = 2\,Al\,O\,(OH) + 5\,H_2$
- Reazione 2 : $4Al + H_2\,\mathbf{Zr}F_6 = 4\,AlOF.\,\mathbf{Zr}\,OF_2 + H_2$
- Reazione 2 bis . $4Al + H_2\,\mathbf{Ti}F_6 = 4\,AlOF.\,\mathbf{Ti}\,OF_2 + H_2$

Questi processi sono oggi molto importanti, specie per alcuni settori quali, ad esempio, quello dei profili d'Alluminio per edilizia, regolato da una normativa molto severa (QUALICOAT) tanto che solo prodotti di prestazioni elevate possono essere omologati in sostituzione dei processi cromici.
Il processo GARDOBOND X-4707, ad esempio, viene oggi applicato su Alluminio sia di fusione, sia di laminazione (Coil Coating) sia, infine, di estrusione .

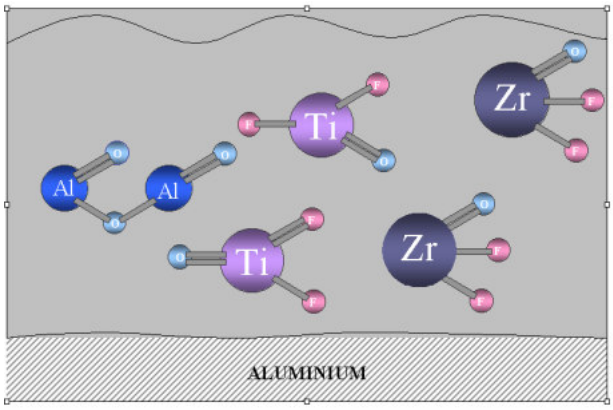


Fig. 2 Schema spaziale del rivestimento di GARDOBOND X-4707

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLO STRATO

- **Aspetto**: incolore o iridescente
- **Peso**: 0,1-:-0,4 gr/sqm
- **Densità**: circa 2,8
- **Composizione chimica**:
  - Al_2O_3 ~ 20%
  - Complessi Ti/Zr ~ 80%

Fig. 3 – Composizione dello strato di GARDOBOND X-4707

PASSIVANTI DELLA SECONDA GENERAZIONE: I PROCESSI METALLO-ORGANICI.

La frammentazione produttiva e qualitativa, la necessità di operare su metalli diversi e, spesso, su mix di metalli quali Fe, Zn e Alluminio, nonché la richiesta di prestazioni sempre più elevate, ha poi generato nuovi trattamenti e passivazioni Cr-free a base di sostanze organiche.
I Silani e i suoi derivati sono da sempre usati come promotori di adesione nella formulazione di vernici industriali per metalli. La loro applicazione come passivanti è stata resa possibile grazie alla scoperta di un nuovo rivoluzionario metodo di solubilizzazione in acqua, di eccezionale capacità.
A seguito di questi studi nei laboratori Chemetall, si sono ottenute famiglie diverse a base sia di Silani sia di altre sostanze denominate SAM (Self Assembling Molecules) che fondano la loro efficacia sulla presenza di molecole organiche capaci di dar luogo a legami organo-metallici col substrato e di sviluppare un'aderenza eccezionale con la vernice soprastante.

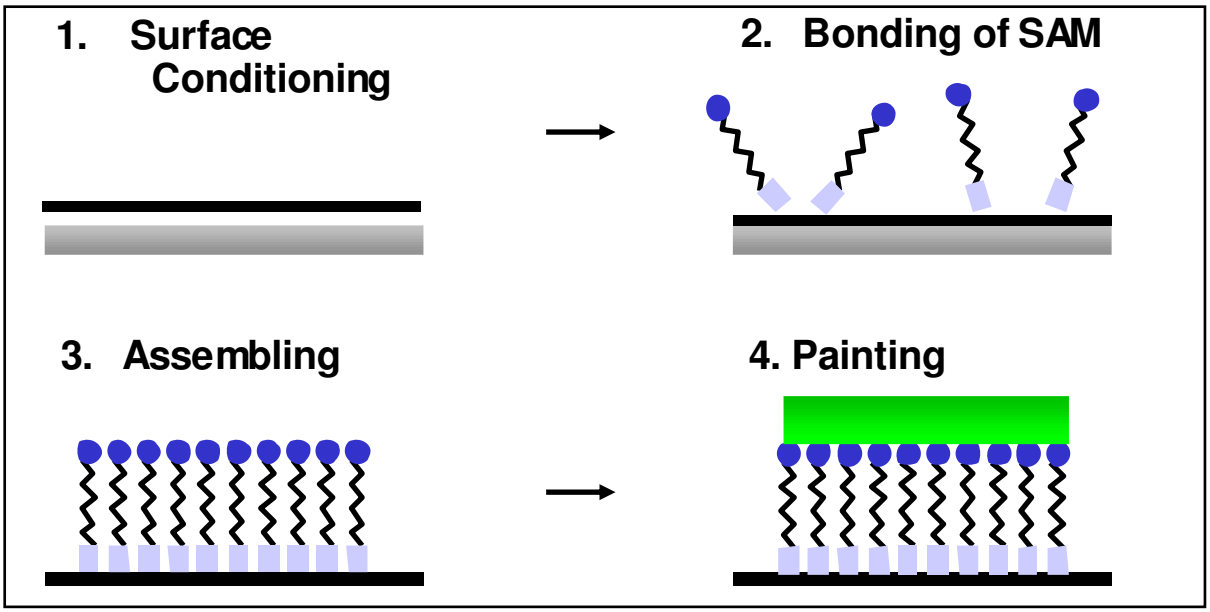


Fig. 4 - Meccanismo di formazione del rivestimento passivante SAM

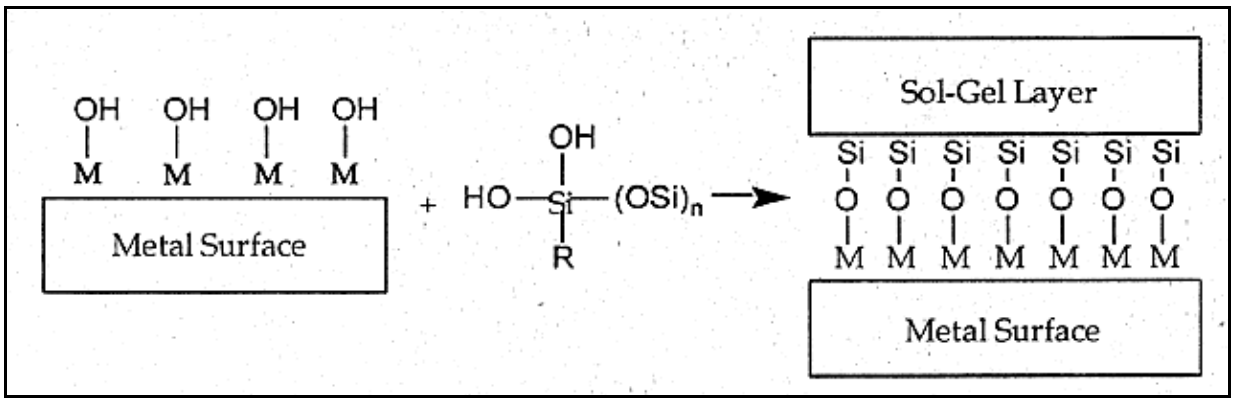


Fig. 5 – Meccanismo di formazione del rivestimento passivante a base SILANI

Questi prodotti trovano oggi impiego nel settore delle ruote in lega ove sono impiegati quali passivanti finali di un ciclo di FluoTi-Zirconatura per imprimere aderenza alla finitura a polveri (o liquida) di ruote "diamantate" cioè finite con solo trasparente su finitura lappata a specchio e dove, dunque, l'aderenza è realmente problematica.

PASSIVANTI A RESINE SOLUBILI E PROCESSI NO-RINSE

Un'altra famiglia di passivanti di recente introduzione nel mercato, è quella dei prodotti a base di ***resine idrosolubili***. Si tratta per lo più di ***resine acriliche*** modificate, con radicali terminali, tipo R-COOH o R-CH_2-OH, che le rendono idrosolubili. Esse svolgono principalmente un'azione "sigillante" del rivestimento di conversione, facilitano l'aderenza del successivo strato di vernice e, contestualmente, svolgono un'azione idrofobica che favorisce l'evacuazione della fase acquosa.
L'impiego di tali passivanti, infatti, rende generalmente meno oneroso il risciacquo finale tanto che, spesso, esso si riduce ad un semplice spruzzo vaporizzato per ridurre fenomeni d'accumulo sugli spigoli dei pezzi.
La loro applicazione pratica è molto diversificata ed in fase di espansione anche se non esiste ancora un settore in cui essa sia consolidata.
Ma gli sviluppi più interessanti di questa tecnologia sono quelli che hanno portato alla nascita dei prodotti di conversione che non richiedono risciacquo finale, per questa ragione denominati GARDOBOND NO-RINSE.
Per quanto ne esistano anche in versione Cromica, in questa sede è opportuno focalizzare l'attenzione sulle versioni CR-FREE, che hanno già trovato una larga applicazione nei settori più classici del COIL COATING (Ferro, Zincato, Alluminio).
Questi passivanti, di fatto, alla caratteristica assenza di Cromo esavalente uniscono anche la eliminazione del risciacquo finale con evidenti vantaggi ecologici.
Il settore che più si avvantaggia di tale tecnologia è quello del coil coating per la semplice ragione che il tipo di applicazione (a rullo con spremitura controllata) assicura uniformità di distribuzione del prodotto e evita accumuli o carenze su zone particolari della superficie.

DEPURAZIONE DEGLI SCARICHI

È noto agli addetti ai lavori che, per quanto il Cromo esavalente sia un elemento pericoloso, esso, di contro, presenta un'estrema facilità di depurazione con riducenti quali Bisolfito o Solfato Ferroso. I composti alternativi, solitamente, non richiedono speciali trattamenti. Anzi, parlando di quei trattamenti che richiedono un risciacquo finale (ad esempio la Fluotitano-Zirconatura per Alluminio), risulta molto più semplice il riciclo dei risciacqui su impianti a resine grazie ad una concentrazione ionica generalmente bassa del bagno.
Questa caratteristica rende più agevole l'uso di tecnologie a recupero totale, quali lo "*Scarico Zero*" che stanno via via guadagnando sempre più spazio e diffusione.

Nota: Franco Falcone è direttore tecnico della M.S.T. (Metal Surface Technologies) e consulente Chemetall per il settore Processi di trattamento superficiale dei metalli.

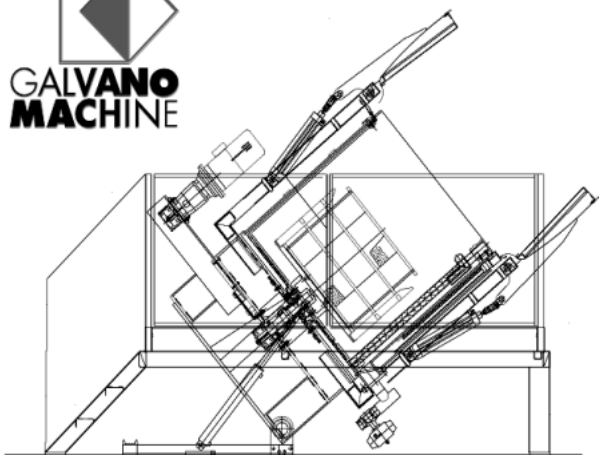
“GALVANO MACHINE”: un nuovo sistema a più alta compatibilità ambientale per l’applicazione dei trattamenti galvanici su minuteria metallica

Umberto Spina – Glomax Srl – Via del Commercio, 46 - 20040 Bellusco (Milano)
Tel. 039 6020140 – Fax 039 6020307 –
sito internet: www.glomax.it - e-mail: u.spina@glomax.it

“GALVANO MACHINE” è una nuova macchina che sfrutta una forma nuova e diversa di energia, la forza centrifuga, per l’elettrodeposizione dei metalli e per tutte le altre operazioni di trattamento per minuteria metallica.

Il principio base del sistema “Galvano Machine” consiste nel realizzare tutti i trattamenti in centrifuga. L’impianto prevede tante stazioni quanti sono i trattamenti fondamentali, in ogni stazione si applica l’operazione specifica e il relativo lavaggio. Per la zincatura, per esempio, sono necessarie le seguenti sei stazioni:

1. sgrassatura
2. decapaggio
3. elettrodeposizione
4. cromatazione
5. top coat
6. asciugatura.



Ogni stazione è costituita da una o più vasche polmone per qualsiasi possibile trattamento alternativo: per esempio per la zincatura è possibile predisporre vasche polmone per zincatura acida e alcalina senza cianuro, mentre per i post trattamenti è possibile avere vasche polmone per la sigillatura e per l’applicazione di trattamenti per soddisfare le specifiche richieste per il torque tension.

I vantaggi della nuova “Galvano Machine” sono diversi:

Flessibilità operativa. La macchina consente di disporre del più alto grado di flessibilità operativa mai raggiunto in galvanica. La possibilità di allestire vasche polmone senza alcun limite, permette infatti di applicare qualsiasi trattamento, passando dalla zincatura alla nichelatura o alla stagnatura, per esempio, senza alcuna restrizione.

Minor ingombro. L'esecuzione di trattamento e relativi lavaggi nelle singole stazioni riduce notevolmente l’ingombro del sistema di produzione.

Elevata compatibilità ambientale. Operare in centrifuga consente di ridurre notevolmente i trascinamenti di soluzioni di processo, quindi anche dei consumi d’acqua per i lavaggi, e di ottimizzare lo sfruttamento delle materie prime. Si ha quindi non solo meno acque reflue da trattare ma anche meno fanghi da smaltire, con i relativi risparmi.

Riduzione dei consumi di corrente.

La forza centrifuga applicata ai processi chimici e elettrolitici consente di ridurre i tempi di reazione e di trattamento. Il trasporto di materia all'interfaccia solido/liquido migliora notevolmente: per l'elettrodeposizione, ciò si traduce nella possibilità di operare a più alta densità di corrente e con rendimenti catodici più elevati, con un'interessante riduzione anche dell'infragilimento da idrogeno.

Il prof. David Gabe con il suo articolo"Agitazione: il grado di libertà più versatile per i trattamenti galvanici", pubblicato sul n° 2/2004 della rivista "Galvanotecnica e nuove finiture", aveva inserito la forza gravitazionale tra le forme d'energia di possibile sfruttamento per innovare i trattamenti galvanici.
La forza centrifuga fa parte di questa forma d'energia e la "Galvano Machine" sviluppata da Glomax rappresenta una soluzione originale in questa direzione.