Gianni Peleggi, Davide Rossi
CGT Auromet Srl
Agliana (PT)
Paolo Zanola
INSTM e Laboratorio di Chimica per la Tecnologia
Università di Brescia
giannipeleggi@auromet.com

IL PALLADIO NELL'INDUSTRIA DECORATIVA

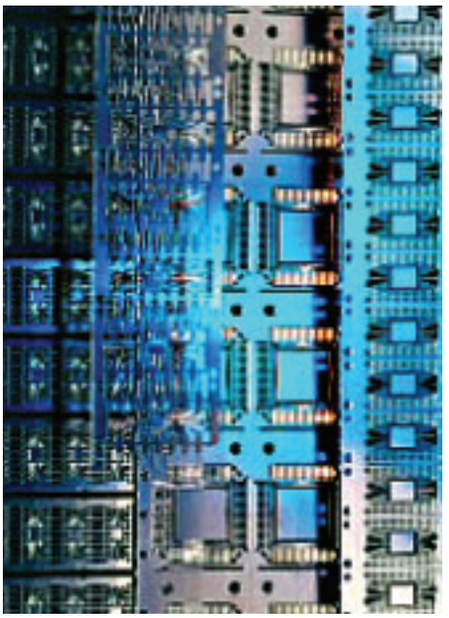
I rivestimenti in palladio sono sempre più utilizzati nell'industria decorativa quali validi sostituti di altri metalli preziosi. La deposizione per via elettrochimica di Pd è spesso accompagnata dal fenomeno di desorbimento di idrogeno che porta a micro-criccatura dei rivestimenti. In questo lavoro sono discussi gli effetti strutturali correlati al processo di desorbimento di idrogeno in depositi nanocristallini di Pd per applicazioni estetiche.

La tecnica di deposizione elettrochimica di rivestimenti su componenti ad alto valore funzionale è ormai ampiamente utilizzata e sviluppata sia in ambito industriale che nella ricerca. L'uso di rivestimenti in materiali preziosi nell'industria elettronica è ormai provato ed ha portato ad un sempre maggior interesse verso lo studio di questi materiali. Depositi in palladio sono già da tempo utilizzati quale materiale sostitutivo di oro o argento proprio grazie alle migliori proprietà di resistenza meccanica, alla minore densità e migliore saldabilità [1, 2]. Il palladio fu identificato nei minerali del platino per la prima volta da W.H. Wollastone nel 1803. È un elemento raro anche se è il più abbondante dei sei costituenti il gruppo del platino e si trova generalmente allo stato elementare, insieme con altri metalli del gruppo del platino e dell'oro. Il palladio è un metallo lucente, abbastanza malleabile, simile sia di aspetto che di proprietà al platino, ma a più bassa densità e punto di fusione. Da un punto di vista chimico il palladio è il meno nobile tra i metalli del gruppo ed è attaccabile da molti reagenti. Il suo comportamento chimico è intermedio tra nichel e platino: si ossida all'aria in superficie solo al di sopra di 350 °C ed è attaccato molto lentamente a caldo dagli acidi nitrico e solforico concentrati, che lo sciolgono rapidamente se esso si trova in forma non compatta. A temperatura ambiente il palladio è attaccato da cloro e bromo in presenza di umidità mentre a caldo reagisce con

zolfo, selenio, diossido di zolfo e con idrossidi, perossidi e cianuri alcalini fusi. Un'altra caratteristica del palladio è di essere estremamente permeabile all'idrogeno, infatti può assorbire fino a 900 volte il suo volume in idrogeno a temperatura ambiente. Con l'idrogeno forma soluzioni solide di composizione variabile con la temperatura. Tale caratteristica peculiare lo ha reso oggetto di studi quale materiale per applicazioni catalitiche [3]. La deposizione di rivestimenti in palladio o palladiatura è un'operazione attraverso la quale si opera il rivestimento di superfici metalliche, in particolare di rame e di sue leghe allo scopo di mantenere inalterata nel tempo la resistenza elettrica di contatto nei collegamenti; il suo impiego più frequente è infatti nel campo dei contatti elettrici striscianti, quali connettori e anelli collettori di motorini in continua e, più in generale, come sostituto della doratura in elettronica, rispetto alla quale offre prestazioni leggermente inferiori ma ad un costo notevolmente ridotto.

Il problema nella deposizione di rivestimenti in palladio riguarda principalmente l'ottenimento di depositi spessi, in vista dell'elevato stato di sforzi interni generati nel deposito e per la codeposizione di H_2. Entrambi questi fenomeni possono generare cricche che compromettono l'estetica e la funzionalità del ricoprimento. I rivestimenti in palladio hanno ricevuto rinnovato interesse anche da parte dell'industria gioielliera e decorativa (orologeria e ottica) grazie al suo colore (simil oro bianco) [4] e soprattutto alla possibilità di ottenere rivestimenti nanocristallini con elevate proprietà estetiche e meccaniche [5]. L'elettrochimica risulta essere uno strumento molto efficace per l'ottenimento di film e rivestimenti nanocristallini in quanto le dimensioni dei grani possono essere controllate operando in modo opportuno sui parametri di deposizione, quali densità di corrente, sovravoltaggio o composizione e temperatura dei bagni di deposizione [6, 7]. Quindi il problema principale da affrontare nella deposizione elettrochimica di Pd è l'insorgenza di cricche e fenomeni di microcriccatura della superficie dei pezzi rivestiti che possono compromettere le proprietà funzionali ed allo stesso tempo estetiche del rivestimento [2, 4, 6, 8]. Infatti durante un processo di deposizione elettrochimica di Pd o sue leghe da soluzione acquosa (qualora l'efficienza di deposizione non sia pari al 100%) [9, 10] si può formare idrogeno al catodo, il quale si codeposita e diffonde nella struttura cubica a facce centrate del Pd, portando alla formazione di fasi di palladio PdH_x con differenti concentrazioni di idrogeno [2, 4, 11].

Quando l'idrogeno è in soluzione nella struttura fino ad un rapporto H/Pd=0,03 si forma la cosiddetta fase α, isostrutturale al Pd metallico e con il parametro della cella cubica compreso fra quello del Pd (3,889 Å) e 3,893 Å per il massimo contenuto di idrogeno. Per valori del rapporto H/Pd grandi (>0,57) si ha la formazione della cosiddetta fase β caratterizzata da un parametro di cella molto grande, pari a 4,04 Å [2, 4, 11-13]. In vista del desorbimento dell'idrogeno dovuto all'instabilità termodinamica della fase β in condizioni standard [2], si ha la trasformazione in Pd α con una significativa riduzione in volume della cella. Ciò determina un elevato stato tensionale nei depositi che, rilassandosi, provoca la microcricciatura della superficie. Tale effetto deve



essere assolutamente evitato nei prodotti rivolti al settore decorativo, per i quali l'aspetto superficiale è il parametro di valutazione principale per determinare la qualità dei prodotti. Da diversi anni in Auromet si stanno studiando processi di deposizione alternativi con l'obiettivo di produrre ricoprimenti nanostrutturati e compatti in palladio. Infatti in base a quanto recentemente riportato in letteratura per dimensioni dei cristalliti di Pd inferiori a 4 nm la trasformazione b→a non viene rilevata [14]. In questo lavoro sono discussi i cambiamenti microstrutturali legati al processo di desorbimento di idrogeno da rivestimenti in Pd dopo la deposizione elettrochimica per comprendere la relazione fra parametri di deposizione e microstruttura del deposito.

Materiali e metodi

La deposizione elettrochimica di Pd è stata effettuata su piastrine (30x30x2 mm) di ottone nichelato (1 μm). I rivestimenti sono stati ottenuti con bagni a

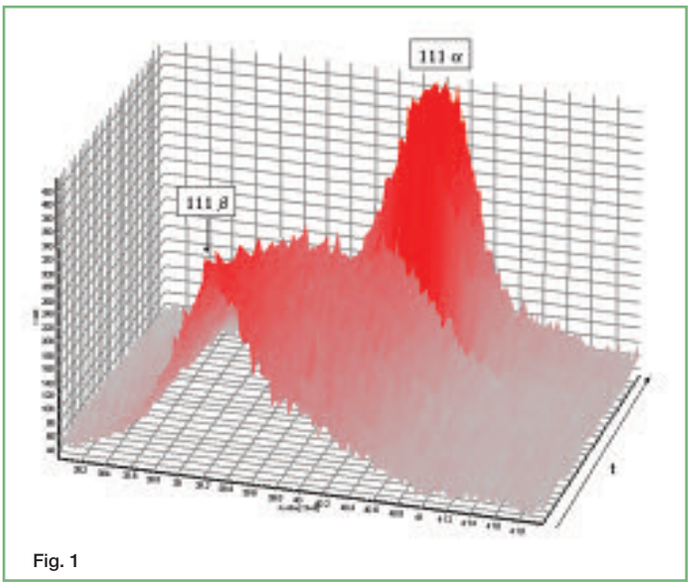


Fig. 1

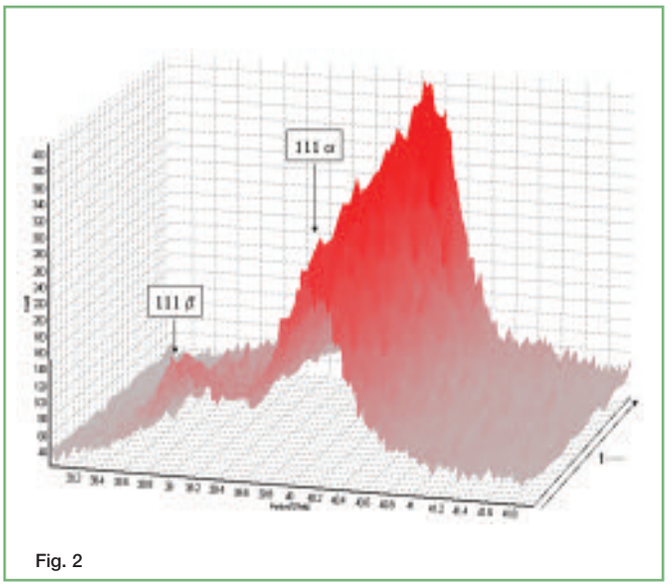


Fig. 2

diversa formulazione e in corrente continua con parametri di deposizione V=2,6 V, temperatura T=40 °C per t=10'. La caratterizzazione strutturale è stata effettuata tramite misure di diffrazione a raggi X (XRD) in geometria Bragg-Brentano con il diffrattometro D8 Advance della Bruker (radiazione CuKα). La cinetica di desorbimento è stata seguita eseguendo misure di 20 minuti (~0,3 h, step 0,02°, 1 s/step), da 30° a 55° in 2θ.

Misure di microdiffrazione bidimensionale (μXRD²) sono state condotte con un micro-diffrattometro Rigaku D-Max Rapid equipaggiato con un rivelatore bidimensionale (radiazione CuKα). I parametri strutturali sono stati ottenuti tramite procedura di fitting effettuata con il software Topas P 2.1 [15]. La microdiffrazione dei raggi X è una tecnica di analisi strutturale molto versatile, perché permette di selezionare e indagare aree dell'ordine di qualche decina di micron e, quindi, può essere applicata per caratterizzare campioni di dimensioni ridotte o con geometria irregolare. Inoltre, l'elevata risoluzione laterale permette di evidenziare e studiare gradienti, disomogeneità e singole fasi di campioni microscopicamente eterogenei. Le proprietà che si possono studiare sono quelle indagabili con la diffrattometria X. Fino a pochi anni fa, questi esperimenti erano possibili solo presso laboratori di luce di sincrotrone, dove l'intensità dei raggi X, associata all'impiego di complessi sistemi ottici, permette di focalizzare il fascio e ottenere risoluzioni spaziali nell'ordine del micron. Solo recentemente si sono sviluppati rilevatori bidimensionali che possono essere impiegati anche in diffrattometri di laboratorio. A differenza dei rilevatori lineari e puntuali, che devono muoversi per coprire tutte le posizioni angolari del cerchio di diffrazione, un rivelatore bidimensionale (area detector) è in grado di raccogliere l'intero spettro di diffrazione con una sola esposizione [16]. La valutazione dello stato tensionale interno ai depositi si è basata sul nuovo metodo recentemente proposto per l'analisi degli anelli di Debye o "Debye Ring Analysis for STress measurements" (DRAST) [17].

Discussione dei risultati

Tutti i campioni sono stati studiati mediante diffrazione in geometria θ-θ (XRD) e microdiffrazione (μXRD²). Come riportato nelle Fig. 1 e 2, diversi spettri di diffrazione sono stati raccolti partendo immediatamente dopo la deposizione e in tal modo è stato possibile studiare la cinetica di desorbimento dell'idrogeno dai depositi. In tutti i campioni si evidenzia nel primo spettro raccolto la presenza del riflesso 111 della fase β e quindi di una significativa concentrazione di idrogeno nella struttura. Si può notare che l'intensità dei riflessi appartenenti a tale fase diminuisce negli spettri successivi, mentre la posizione del riflesso 111 si sposta verso 2θ maggiori, indicando quindi una riduzione del parametro di cella. Negli stessi spettri è possibile osservare che l'intensità del riflesso 111 della fase a del palladio aumenta, e la sua posizione si sposta a sua volta verso 2θ maggiori, indicando

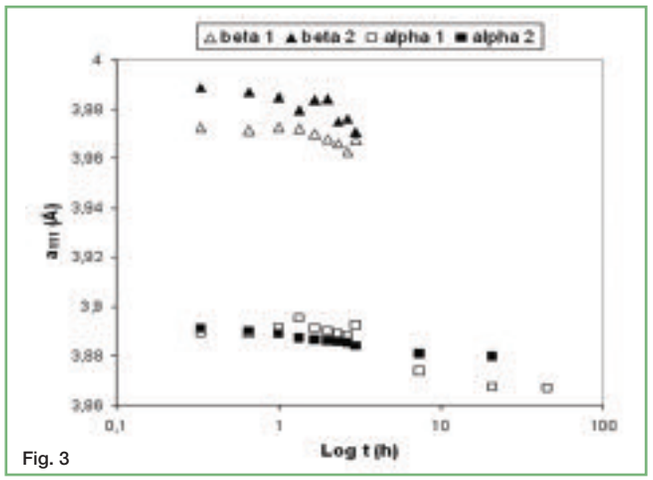


Fig. 3

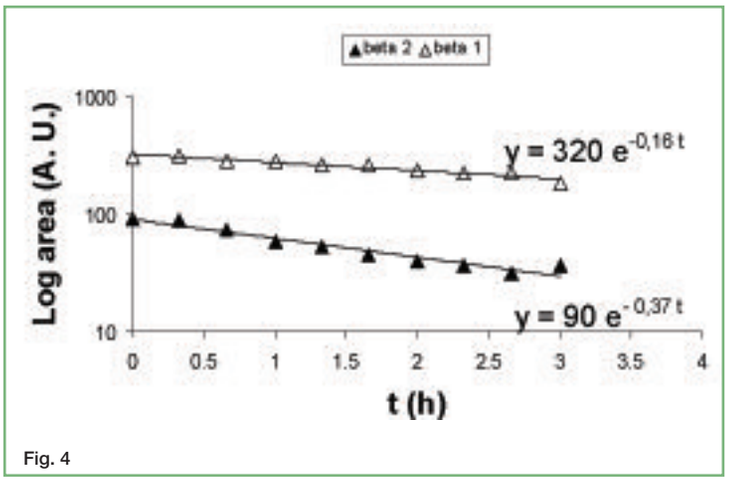


Fig. 4

anche in questo caso una contrazione nel parametro di cella. Si evidenzia in particolare la minore intensità della fase β nel campione mostrato in Fig. 2. Essendo uguali i parametri di deposizione adottati in entrambi i campioni, tale differenza può essere stata determinata dalle differenze di composizione dei bagni ed in particolar modo alla presenza di particolari additivi e prodotti organici [6, 7]. In Fig. 3 i parametri di cella delle fasi β ed α nei due campioni sono riportate in scala logaritmica in funzione del tempo. La diminuzione monotona dei parametri sia per la fase α che per la fase β è attribuita al processo di desorbimento di idrogeno dalle strutture. In meno di 10 h si ha la completa trasformazione di β in α dopo le quali la fase β non è più riscontrabile. Il desorbimento di idrogeno però continua, come evidenziato dal fatto che si ha ancora contrazione della fase α. In Fig. 4 le intensità relative del riflesso 111 della fase β sono diagrammate in scala logaritmica in funzione del tempo. Nell'ipotesi che le intensità relative siano direttamente proporzionali alla quantità di fase presente, è possibile evidenziare il tipico andamento di cinetica di trasformazione del primo ordine. In figura sono state riportate le costanti di velocità delle trasformazioni per i due campioni ($y=A_0e^{kt}$); tali valori indicano una cinetica più veloce nel campione 2 dove si ha una quantità di fase β iniziale inferiore, come mostrato dal valore di A_0 rispetto al campione 1 e come evidente dagli spettri mostrati nelle Fig. 1 e 2. Sono state effettuate anche misure di microdiffrazione per studiare la microstruttura dei ricoprimenti e valutare l'eventuale presenza di tensioni residue dopo il processo di desorbimento dell'idrogeno. In Fig. 5 è riportato un ingrandimento dell'anello di Debye corrispondente alla famiglia (111) della fase α del Pd. È possibile osservare che il rivestimento presenta una struttura nanocristallina non orientata; l'applicazione dell'equazione di Sherrer ha permesso inoltre di stimare le dimensioni medie dei domini cristallini a circa 10-20 nm. Dall'analisi della deformazione dell'anello di Debye rispetto alla posizione teorica, applicando il metodo DRAST [14] è stato possibile ricavare informazioni riguardanti lo stato tensionale presente nei rivestimenti. Nell'ipotesi di stato di sforzo piano ($\sigma_1=\sigma_2$, $\sigma_3=0$) e prendendo come modulo di Young e di Poisson rispettivamente i valori E = $7{,}0\times10^{10}$ N/m^2 e $\nu=0{,}2$ [18], si è calcolato il valore di tensione residua per i due rivestimenti, ottenendo valori significativamente diversi: 665 MPa per il primo campione e 546 MPa per il secondo. Questi dati mostrano la presenza di un significativo stato tensionale dei ricoprimenti, nonostante la presenza di struttura nanocristallina.

Palladium for Decorative Applications

ABSTRACT

Palladium coatings are more and more used in jewellery and accessory industries as a substitute of white gold alloys. One of the main problem of electrochemical deposition is related to the presence of hydrogen, that may origin micro-cracking phenomena. In this paper we present the structural and microstructural study performed on samples of electrochemically deposited Pd coatings in order to discuss the effects of co-deposited hydrogen on the coatings quality.

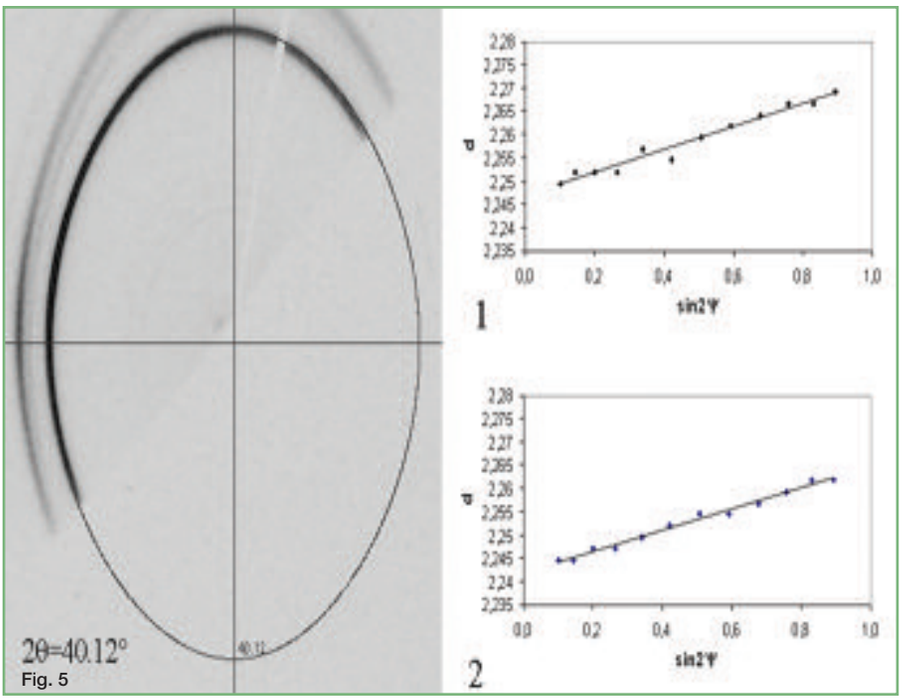


Fig. 5

Conclusioni

In questa ricerca sono stati analizzati diversi campioni di Pd elettrochimicamente deposti su componenti per applicazioni estetiche. Misure di diffrazione convenzionale e microdiffrazione hanno permesso di caratterizzare la struttura nanocristallina dei depositi ottenuti da due differenti bagni. In particolare misure di diffrazione *in situ* hanno consentito la caratterizzazione della cinetica di desorbimento di idrogeno dalla struttura del Pd e quindi il tipo di trasformazione (b→a) incorsa nei tempi successivi alla deposizione. L'analisi degli anelli di Debye ha permesso inoltre la valutazione dello stato tensionale presente nei depositi dopo la trasformazione. Le evidenze sperimentali riportate hanno dimostrato che agendo in primo luogo sulla composizione chimica dei bagni, tramite l'aggiunta di additivi e composti organici, è possibile ottenere una considerevole riduzione del contenuto di idrogeno codeposto nella struttura. Questo fattore risulta fondamentale per la riduzione dello stato tensionale interno ai rivestimenti e per ridurre il rischio di microcriccatura dei pezzi deposti. Ulteriori ricerche sono ad oggi in opera per valutare le modifiche strutturali correlate alla variazione di ulteriori parametri di deposizione, quali densità di corrente e sovravoltaggio in diverse configurazioni di deposizione.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano Laura E. Depero e Elza Bontempi del Laboratorio di Chimica per le Tecnologie dell'Università di Brescia per la disponibilità e le utili discussioni.

Bibliografia

[1] R.G. Baker, R. Duva, *Plat. Surf. Finish,* 1986, **73,** 40.
[2] S. Jayakrishnan, S.R. Natarajan, *Metal Finish,* 1991.
[3] I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, *New J. Chem.,* 1998, 1217.
[4] F. Sittler *et al., Thin Solid Films,* 1998, **315,** 127.
[5] F. Endres *et al., Angew. Chem.,* 2003, **42,** 3428.
[6] Ch-Ho, I.-Y. Wei, *Plat. Surf. Finish,* 2002, 60.
[7] L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.,* 1991, **21,** 565.
[8] J.B. Bonion *et al., Plat. Surf. Finish,* 1992, **79,** 62.
[9] L. Birry, A. Lasia, *Electrochim Acta,* 2006, **51,** 3356.
[10] F. Calvo, A. Carré, *Nanotechnology,* **17,** 2006, 1292.
[11] S. G. Micklus, *Plat. Surf. Finish,* 1986, **73,** 41.
[12] F.A. Lewis, The Palladium Hydrogen Systems, Academic Press, London, 1967.
[13] D. Landolt, A. Marlot, *Surf. Coat. Tech.,* 2003, **169-170,** 8.
[14] M. Suleiman *et al., J. Alloy. Compd,* 2003, **356-357,** 644.
[15] P. Topas, copyright Bruker AXS Version 2.1, 2003.
[16] L.E. Depero *et al.,* Advances in Chemistry of Materials, in R.M. Mohan (Ed.), Global research network, 2003, p. 21.
[17] E. Bontempi *et al., Res. Adv. In Chemistry of Materials,* **1,** 2003.
[18] Y. Li, Y.-T. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energ.,* 1996, **21**(4), 281.