



MAURO GAJO
Elsy Research S.r.l.

Mauro Gajo si è laureato in Chimica Industriale nel 1998. Lavora nella Elsy Research che produce bagni galvanici. Nel corso degli anni ha collaborato con numerosi enti di ricerca quali:

Università di Venezia, Dipartimento di Chimica - Università di Padova, Dipartimento di Ingegneria Meccanica - Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali - CNR di Padova - TNO Industrial Technology Olanda, realizzando numerose pubblicazioni.

I trattamenti galvanici nichel-free sono sempre più richiesti, ma a volte trovare bagni sostitutivi dei bagni galvanici contenenti Nichel risulta complicato, o per l'aumento dei costi di lavorazione o per la difficoltà di gestione dei processi o, più semplicemente, per entrambi i motivi.

Un trattamento molto utilizzato nella galvanica decorativa è il bagno di Palladio e sue leghe. In particolare molto popolare è il bagno di Palladio/Nichel, meno costoso del Palladio puro, molto più versatile (consente di ottenere depositi di svariati micron) e di semplice utilizzo. Anche per questo trattamento, negli ultimi anni, sono state studiate delle alternative, ma nessuna all'altezza del Palladio/Nichel.

In questa pubblicazione viene descritto un processo sostitutivo del Palladio/Nichel che come performances eguaglia quelle del suo predecessore pur essendo completamente anallergico e in più lavorando in assenza totale di ammoniaca nella sua formulazione.

Si è ottenuto un bagno che, oltre ad essere eco-friendly, consente di ottenere depositi brillanti e di colore bianco anche per spessori elevati.

E' un bagno di semplice gestione che permetterà alle aziende galvaniche di sostituire il Palladio/Nichel in modo naturale.

Depositi a spessore di leghe di Palladio Nichel-free

M. Gajo(a), G. Gajo(a), J. Vallotto(a), D. Simoni(a), M. Zen(a), M. Gardan(b), J. Hensen(b), M. Poliero(b), C. Malaspina(b), R. Bertoncello(b).

(a)Elsy Research srl, via M. Zoppas 22 Conegliano (TV) Italia

(b)Legor Group spa, via Del Lavoro 1 Bressanvido (VI) Italia

1. Introduzione

La Comunità Europea in questi anni ha mandato segnali forti di una tendenza verso una galvanica il più possibile “eco-friendly”, basti ricordare l’elettroformatura d’oro dove è stato eliminato il Cadmio o la riclassificazione dei composti del Nichel¹ con conseguente abbassamento del limite di rilascio.²

Un componente chimico tossico/nocivo in un bagno galvanico può essere pericoloso non solo per l’ambiente ma anche per chi, tutti i giorni, lavora sulla vasca di trattamento nonché naturalmente per l’utente finale che indossa gli oggetti a contatto diretto e prolungato con la pelle.

Il bagno galvanico ideale non dovrebbe contenere nessun componente pericoloso, ma nella realtà tutti noi sappiamo molto bene che questa è una condizione molto difficile da realizzare.

Uno dei bagni più utilizzati nel mondo della galvanica dei preziosi è il bagno di Palladio specialmente in lega con il Nichel in proporzione 80/20 o 90/10.

Il bagno di Palladio/Nichel presenta numerosi vantaggi rispetto al bagno di Palladio puro: è estremamente più versatile perché consente di lavorare con un range di densità di corrente più ampio, raggiunge spessori molto più elevati e, depositando una lega, permette di ridurre i costi del deposito.

Inoltre è di facile utilizzo, sempre brillante anche ad elevato spessore, ha un’elevata resistenza alla corrosione e per questi motivi è utilizzato in moltissimi capitolati in particolare nella galvanica dell’accessorio moda.

Fino ad oggi questo bagno sembrava quasi insostituibile dato che tutti i tentativi per ottenere un bagno nichel-free sono risultati con inferiori caratteristiche di affidabilità e performance.

Il bagno di Palladio/Ferro è frutto di un lungo percorso di ricerca iniziato quattro anni fa in cui si è partiti da un trattamento in cui era stato semplicemente eliminato il Nichel per arrivare ad un processo che per versatilità è addirittura superiore al suo antenato.

2. Le fasi della ricerca

Quando quattro anni fa si è cominciato il progetto di ricerca, l’obiettivo era quello di ottenere un trattamento esente da ammoniacca.

L’eliminazione dell’ammoniacca era già di per se’ un traguardo molto importante perché veniva tolta dal bagno una componente nociva migliorando le condizioni operative generali; ma soprattutto semplificava ulteriormente la gestione tecnica dato che i bagni all’ammoniacca richiedono quotidianamente l’aggiustamento del pH.

Procedendo con le prove sperimentali di laboratorio si è riusciti ad ottenere un processo stabile anche esente da Nichel e il risultato ottenuto era un bagno di Palladio puro dal deposito estremamente bianco e brillante e di semplice gestione fino a 0,5 micron.

Rimanevano alcuni limiti specialmente per quello che riguardava gli spessori ottenibili, per cui, nonostante i numerosi benefici, il bagno non era ancora in grado di essere considerato un’alternativa al Palladio/Nichel.

E’ cominciata dunque una nuova fase di sperimentazione in cui sono stati testati numerosi metalli come leganti, tra i quali Zinco e Indio, ma il metallo che ha dato i risultati migliori è stato il Ferro.

¹ direttiva 2008/58/CE del 21 agosto 2008

² UNI EN 1811:2011

3. Caratteristiche del bagno di Palladio/Ferro ottenuto e sue condizioni operative

Le condizioni operative del bagno di Palladio/Ferro sono riportate nella seguente Tabella:

CONDIZIONI OPERATIVE DEL SISTEMA PALLADIO/FERRO OTTENUTO

PALLADIO	3,5 g/l
FERRO	0,6 g/l
pH	6,8 – 7,0
TEMPERATURA:	50° C
DENSITA' DEL BAGNO:	11,5° Bè
DENSITA' DI CORRENTE:	0,8/1 A/dm ²
VELOCITA' DI DEPOSIZIONE:	1 µ in 4' a 1,0 A/dm ²
RENDIMENTO CATODICO :	29 mg/Amin

Tabella 1: Caratteristiche operative del bagno di Palladio-Ferro

Il bagno è stato tarato per ottenere una lega 90/10 ed in queste condizioni in laboratorio è stato testato fino ad un massimo di 10 micron di spessore dove il deposito era ancora duttile e brillante

In produzione si ottengono regolarmente depositi lucidi e brillanti di 3 micron di spessore.

Il processo anche sotto stress si è rivelato di facile conduzione, il colore è bianco con riflessi argentei, il deposito ottenuto è estremamente brillante.

Per quanto riguarda la distribuzione, il bagno di Palladio/Ferro evidenzia una omogeneità di molto superiore nei vari punti del telaio rispetto al Palladio/Nichel.

La caratteristica più interessante è il potere livellante: più si aumenta lo spessore e più si riscontra un miglioramento della superficie dell'oggetto trattato.

Nel mercato dell'argento rodiato si è infatti evidenziato come, depositando uno strato di Palladio/Ferro prima del Rodio, vengano esaltate le caratteristiche di colore e brillantezza. Inoltre è un eccellente strato barriera per l'argento migliorando notevolmente la resistenza alla corrosione.

Lo stesso vale per le leghe a base d'oro specialmente per quelle a bassa caratura: in questo caso una limitazione del sistema palladio/ferro è quella di essere di colore bianco e di abbassare il titolo, ma in compenso conferisce brillantezza all'oggetto e la resistenza alla corrosione è eccellente in quanto ottimo strato barriera contro la diffusione del Rame di lega.

Naturalmente l'utilizzo storico del Palladio e delle sue leghe è nell'accessorio moda, ed anche in questo caso le sue caratteristiche ne fanno il bagno ideale per la necessità di seguire capitolati di lavoro nichel-free.

4. Indagine morfologica superficiale della lega Palladio Ferro depositata

La morfologia della lega Palladio-Ferro depositata dal bagno è stata ampiamente studiata tramite tecnica di microscopia a scansione elettronica (SEM).

La rilevazione di differenti immagini della superficie di un campione in ottone su cui è stato depositato uno spessore di circa 3 micron di lega Palladio-Ferro a diversi ingrandimenti ha permesso di verificare come la morfologia del deposito di questo palladio a spessore sia praticamente omogenea e compatta senza la presenza di cricche o fessurazioni indesiderate e diffuse sulla superficie trattata.

Ciò ci permette certamente di affermare come questo sistema sia utile non solo da un punto di vista prettamente decorativo ma anche come strato barriera (nel caso anche intermedio, in funzione del capitolato da seguire) per la protezione contro l'ossidazione (*tarnishing*) di materiali a bassa caratura, di materiali realizzati con leghe a base di rame (ottoni, bronzi) e per l'argento; ovvero di quei materiali normalmente impiegati in bigiotteria e per l'accessoristica di moda in generale.

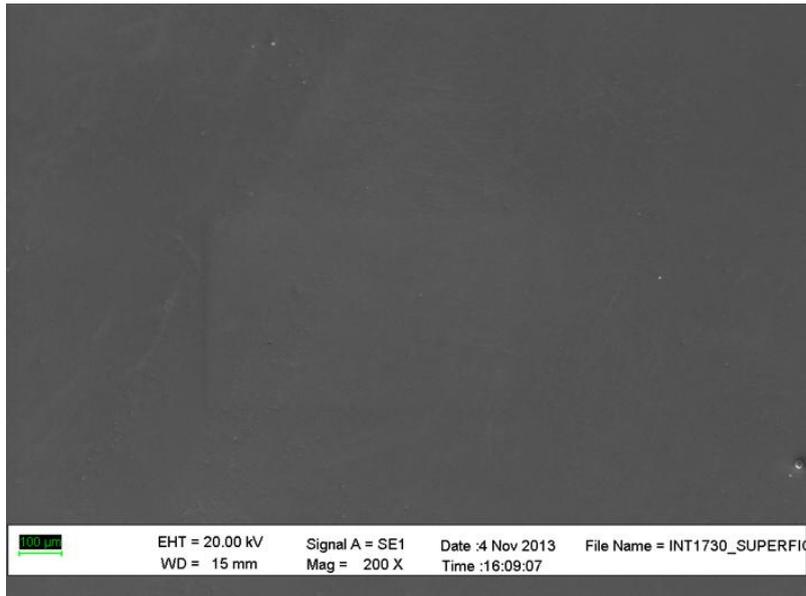


Foto 1. Immagine SEM superficiale di un deposito di palladio ferro a 200 ingrandimenti.

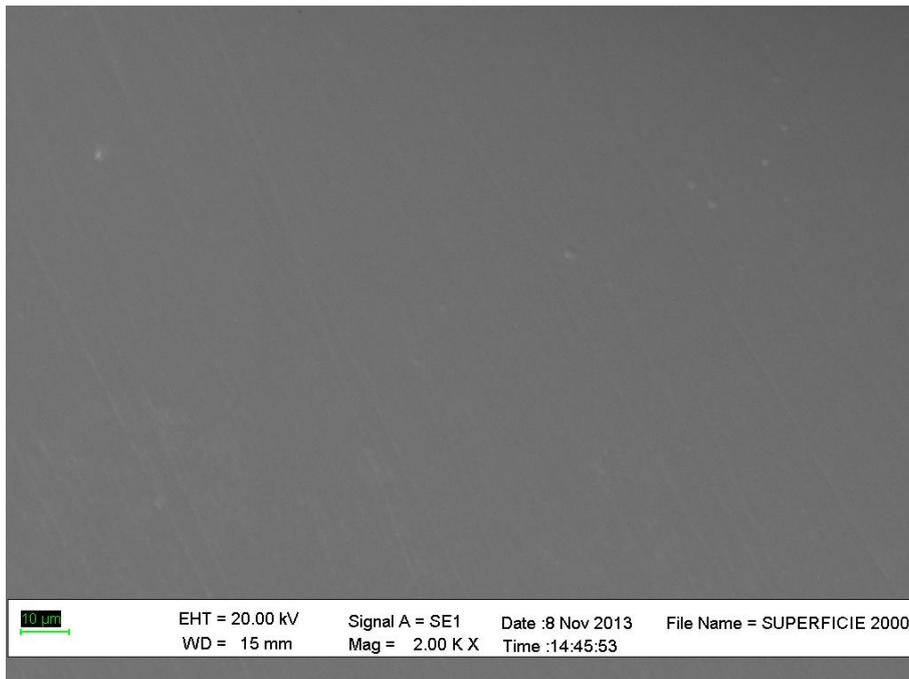


Foto 2. Immagine SEM della stessa superficie a 2000 ingrandimenti. Anche in questa modalità di ingrandimento cricche e fessurazioni non sono presenti. Si scorgono soltanto alcune piccole ondulazioni superficiali.

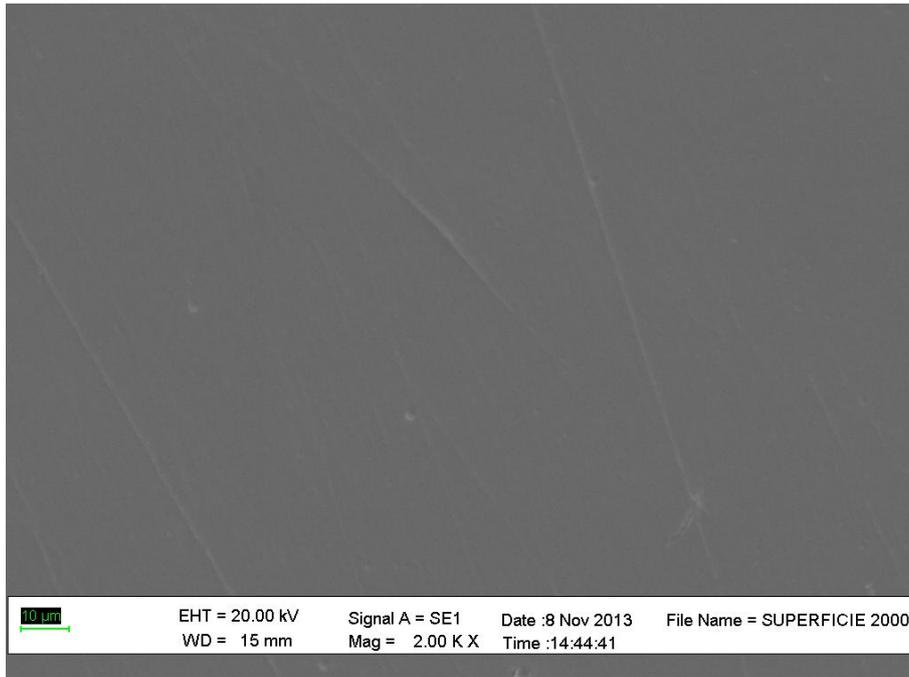


Foto 3. Altra immagine SEM scattata a 2000 ingrandimenti. E possibile scorgere solo qualche rugosità localizzata e comunque presente su superfici di pezzi il cui deposito è cresciuto alle zone di alta densità di corrente, a conferma di un deposito per la maggior parte liscio ed omogeneo.

Il fatto che la lega depositata sia omogenea su tutta la superficie esaminata ci viene confermato quantitativamente da una microanalisi condotta sempre tramite microscopia elettronica a scansione.

I risultati della microanalisi condotta su di un campione trattato con il bagno di palladio-ferro sono qui di seguito riportati:

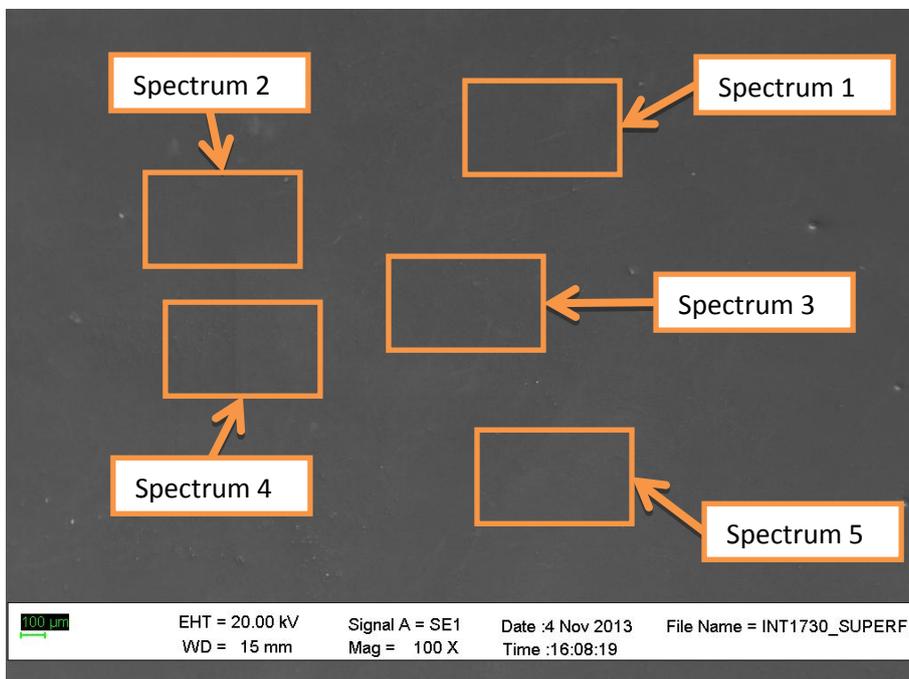


Foto 4. Immagine SEM che evidenzia le zone in cui sono state effettuate le microanalisi composizionali superficiali.

La tabella qui di seguito ci mostra la composizione della lega registrata nelle cinque diverse zone mostrate nella foto in alto:

Spectrum	Fe	Pd	Total
Spectrum 1	8.81	91.19	100.00
Spectrum 2	8.21	91.79	100.00
Spectrum 3	8.87	91.13	100.00
Spectrum 4	8.41	91.59	100.00
Spectrum 5	8.77	91.23	100.00
Media	8.61	91.39	

Tabella 2. Risultati micronalisi effettuate al SEM modalita' BSE (Back Scattered Electron).

Appare evidente come i risultati riportati sulla Tabella 2 confermino una composizione omogenea della lega depositata su tutti i punti di una certa superficie trattata e come questa abbia un rapporto Pd/Fe pari a 90/10 come già anticipato al paragrafo introduttivo sulle caratteristiche della soluzione elettrolitica stessa.

5. Distribuzione della lega Palladio-Ferro su pezzi trattati e montati su uno stesso telaio

Parallelamente all'analisi morfologica superficiale viene studiata e valutata la distribuzione degli spessori di deposito su un insieme di medagliette campione agganciate su uno stesso telaio.

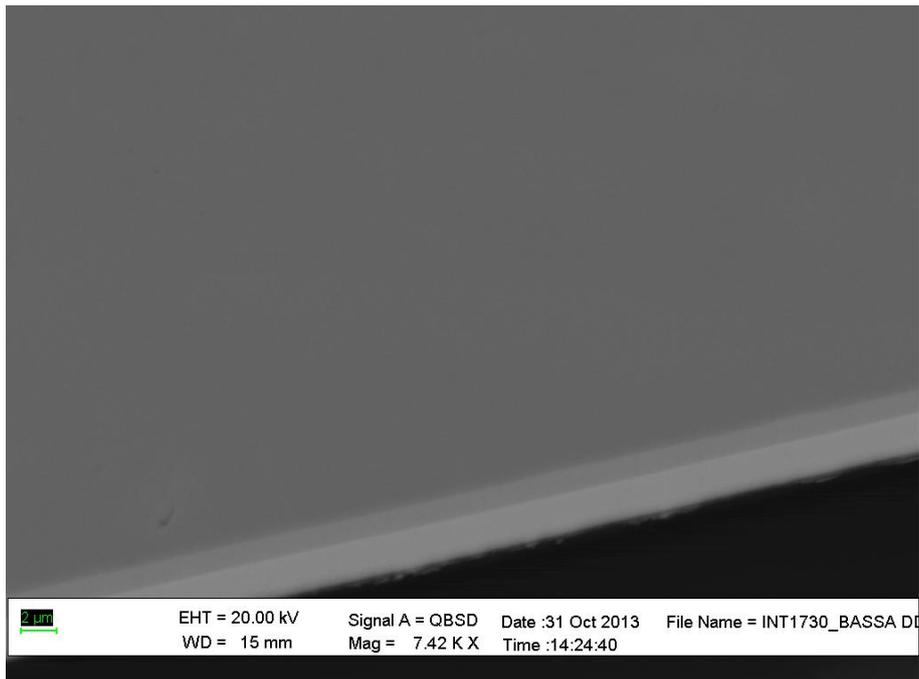
Questa indagine ha come scopo quello di verificare l'omogeneità di accrescimento di spessore fra pezzi che si trovino in zone di alta e bassa densità di corrente rispettivamente.

E' noto infatti che uno dei maggiori problemi che il tecnico galvanico incontra durante le varie lavorazioni con i diversi processi con cui si interfaccia quotidianamente sia quello di dover riuscire a garantire uniformità di spessore su tutti i pezzi caricati su di uno stesso telaio e che questo problema sia tanto più importante quanto maggiore sia il numero di pezzi caricati, la dimensione degli stessi telai e dunque le dimensioni e i volumi dei bagni utilizzati su scala industriale.

Questo problema, infatti, non ha la sola ripercussione di dover garantire ai vari clienti il rispetto di certi capitolati ma interessa lo stesso tecnico galvanico nel momento in cui deve andare a calcolare i costi relativi al consumo del materiale impiegato, minimizzando il più possibile il margine di sottostima soprattutto quando si abbia a che fare con metalli preziosi e ad alto valore.

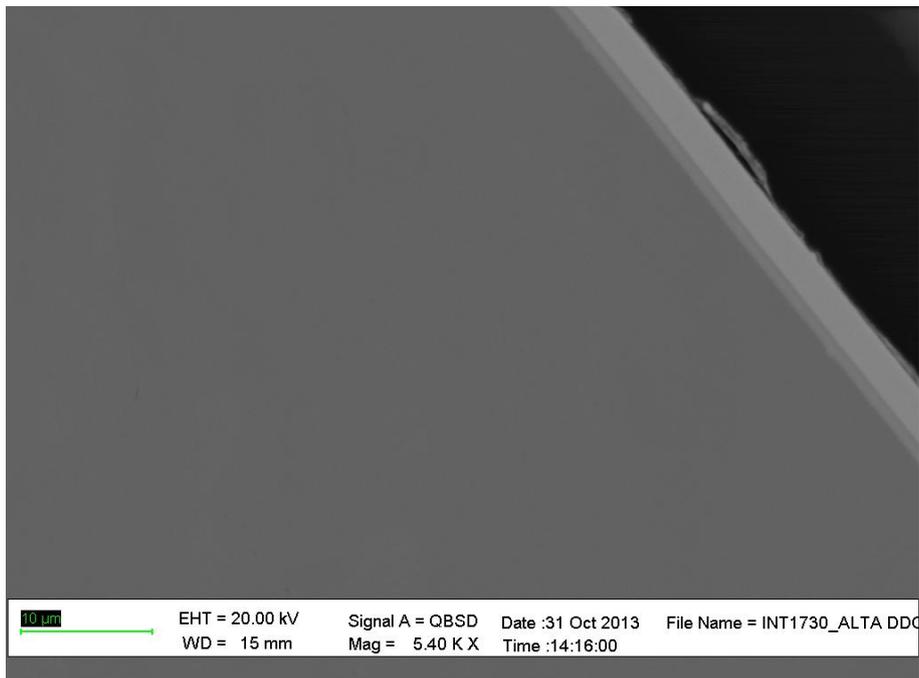
Con l'ausilio della tecnica della microscopia elettronica a scansione (SEM) condotta su sezioni di campioni prelevati in zone di alta densità di corrente (ovvero localizzate in prossimità di pezzi caricati nelle parti più esterne o agli angoli di un telaio a pianta rettangolare) e prelevati in zone di bassa densità di corrente (ovvero localizzate invece in prossimità di pezzi caricati nelle parti più interne o centrali di un telaio a pianta rettangolare) abbiamo verificato la differenza fra gli spessori ottenuti e confrontati quest'ultimi con quelli di pezzi caricati su tutte le altre zone dello stesso telaio.

Le immagini SEM registrate sono qui di seguito riportate.



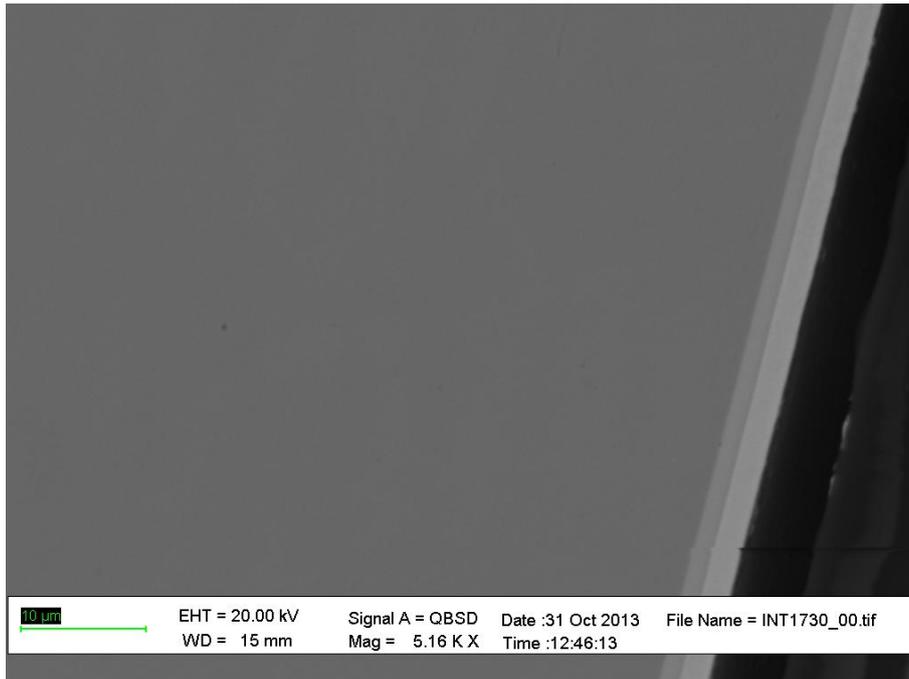
Spessore medio più esterno: 2.26 micron.

Foto 5. Sezione di campione lavorato su zona di un telaio a BASSA densita' di corrente.



Spessore medio: 2.76 micron

Foto 6. Sezione di campione lavorato su zona di un telaio ad ALTA densita' di corrente.



Spessore medio: 2.28 micron

Foto 7. Sezione di un qualsiasi altro campione lavorato su zona di un telaio a densita' di corrente INTERMEDIA.

6. Prove comparative di corrosione eseguite

I campioni rivestiti di 3 micron di palladi-ferro raccolti sono stati sottoposti a quattro diverse prove di ossidazione in condizioni severe che sono nell'ordine: UV test, test CLORO ATTIVO, Tioacetammide (TAA) test e test del sudore sintetico per 24 e 48 h rispettivamente.

Per quanto riguarda i metodi utilizzati si rimanda ai riferimenti delle procedure interne in allegato all'Appendice I. In ogni test sono state inserite ed esaminate: una lastrina di argento sterling come riferimento negativo, una lastrina in ottone non trattato, una medaglietta-campione con deposito galvanico di Palladio-Nichel per fare un confronto diretto tra i due diversi coating di palladio a spessore, oltre ad infine la medaglietta-campione trattata con il Palladio-Ferro.

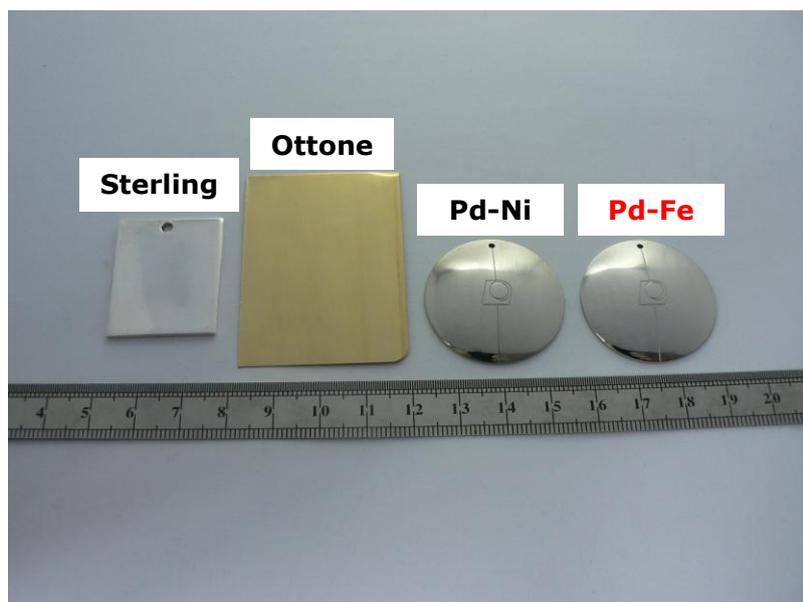


Foto 8. Set di campioni testati prima del test

Di seguito riportiamo foto e commenti ad ogni singolo test effettuato.

6.1. UV Test

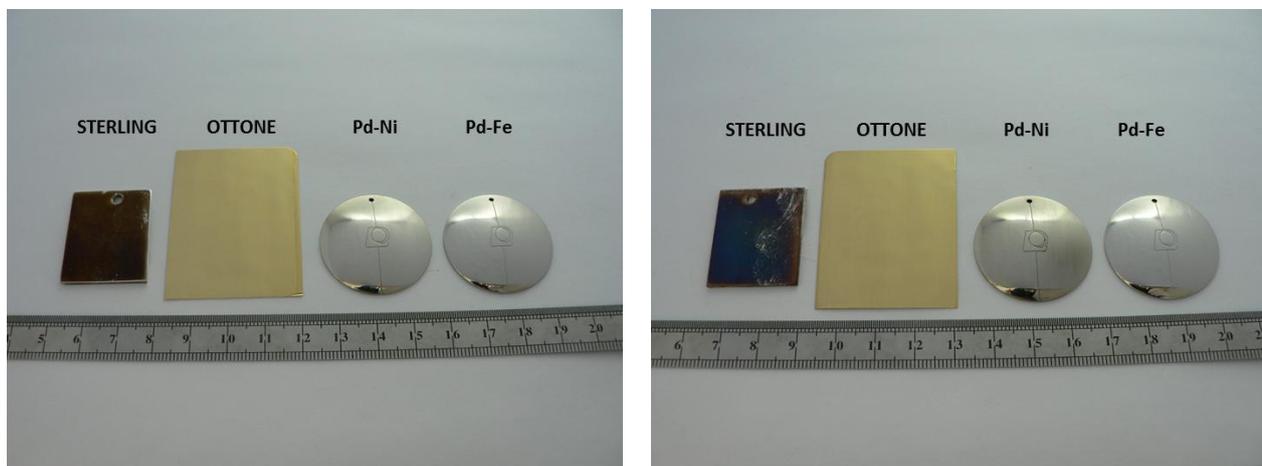


FOTO 9. UV TEST a 24h (a sinistra) e a 48 h (a destra).

Il test di esposizione alle radiazioni ultraviolette (un test che vuole riprodurre in modo amplificato le condizioni di esposizione all'interno di una vetrina di negozio) mostra come entrambi i rivestimenti di palladio (legato con Nichel e Ferro rispettivamente) resistano piuttosto bene all'ossidazione nell'arco delle 48 ore monitorate. Si osserva tuttavia uno scurimento più marcato dell'ottone tal quale e della superficie di Palladio-Nichel, rispetto a quella rivestita in Palladio-Ferro che si dimostra il rivestimento più resistente in queste condizioni.

6.2. Test del Cloro Attivo (Active Chlorine)

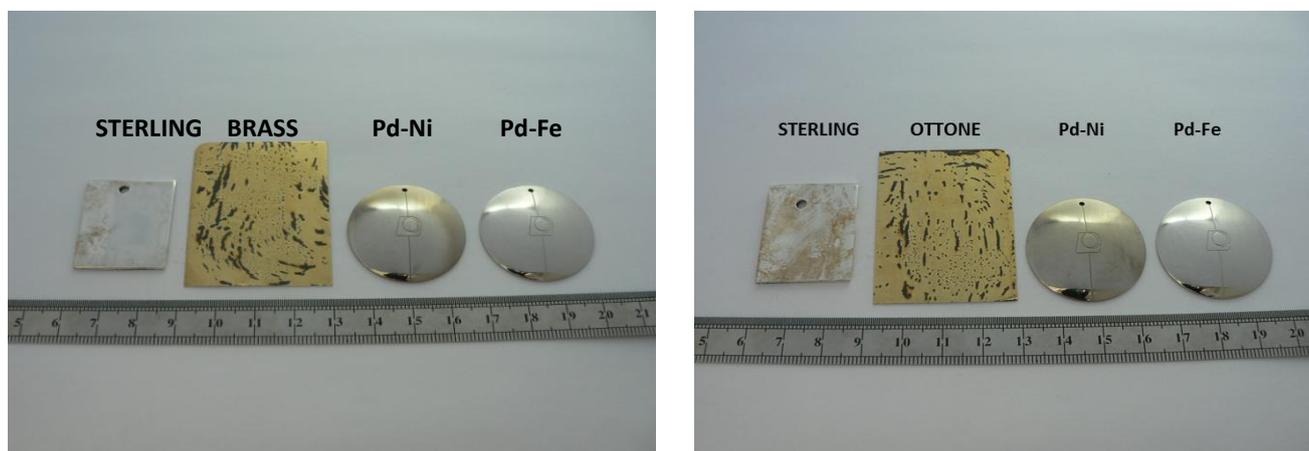


FOTO 10. TEST DEL CLORO ATTIVO a 24h (a sinistra) e dopo 48h (a destra).

Il test del cloro attivo si è dimostrato più severo per l'ottone tal quale così come per il Palladio-Nichel che mostrano variazione del colore originario già dopo 24 ore, rispetto invece al caso del test di esposizione alle radiazioni UV. Nel caso invece del sistema del Palladio-Ferro il test di esposizione al cloro attivo mostra solo una leggera diminuzione della luminosità dopo 48h dimostrandosi anche in questo caso il sistema più resistente. Lo scopo di questo test è quello di riprodurre in modo amplificato le condizioni di esposizione per contatto con acqua clorate quali quelle per esempio di piscina o comunque con sostanze clorate quali candeggina.

6.3. Test Tioacetammide (TAA test)

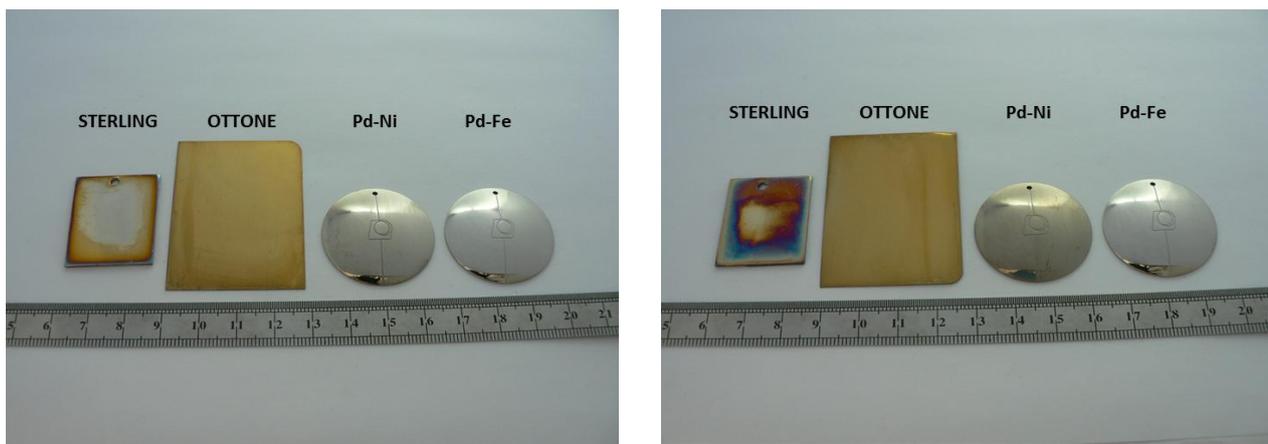


FOTO 11: Test della Tioacetammide a 24h (a sinistra) e dopo 48h (a destra).

Il test di esposizione alla tioacetammide (TAA) ha praticamente dato gli stessi esiti del test di esposizione al cloro attivo confermando la maggiore resistenza del deposito di palladio-ferro nei confronti di questa atmosfera aggressiva. Il test TAA ha lo scopo di amplificare condizioni di esposizione in atmosfere contenenti composti solforati normalmente tra i maggiori responsabili del fenomeno del tarnishing su leghe metalliche di argento e a base rame.

6.4. Test del sudore sintetico (Perspiration Test)

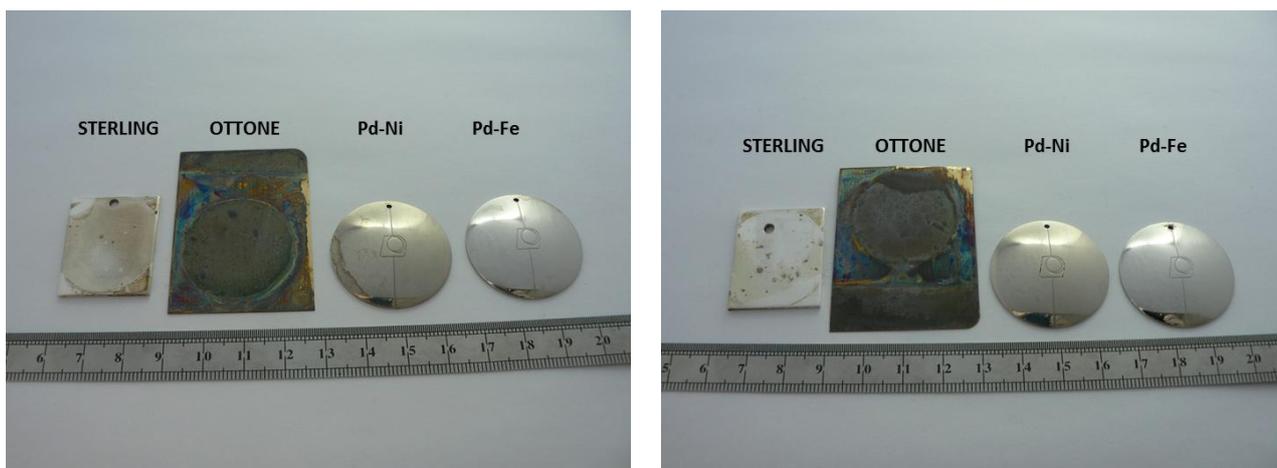


FOTO 12: Test del sudore sintetico a 24h (a sinistra) e dopo 48h (a destra).

Il test del sudore sintetico infine mostra come l'ottone tal quale sia completamente reagito già al termine delle prime 24h di indagine; mentre per i due depositi di palladio in lega ancora una volta si conferma quanto già osservato con i test appena discussi ovvero che il deposito di palladio-ferro risulti più resistente di quello di palladio-nichel. Infatti, laddove il palladio-nichel comincia a perdere parzialmente la sua luminosità dopo le prime 24 ore di test, per il palladio-ferro lo stesso fenomeno si può appena apprezzare dopo le 48 ore totali di monitoraggio.

Conclusione sulle prove tarnishing eseguite:

L'analisi incrociata su quattro diverse situazioni di esposizione ad ambienti aggressivi e favorevoli ad una rapida ossidazione per superfici metalliche ha chiaramente dimostrato come il sistema di deposito a spessore palladio-ferro sia un ottimo sistema protettivo e sicuramente migliorativo rispetto ad un tradizionale deposito di palladio-nichel. Riteniamo che questo sia anche in parte dovuto alla morfologia stessa del deposito (v. paragrafo precedente) che, non presentando fessurazioni o cricche localizzate di sorta, permette la realizzazione di una barriera superficiale assai compatta. Questa barriera impedisce infatti al materiale di base sottostante di subire un rapido processo ossidativo per suo diretto contatto con l'atmosfera esterna e che l'ossidazione per propagazione fino agli strati più esterni, possa rendere gli oggetti trattati esteticamente inaccettabili.

7. Commenti e Conclusioni

L'eliminazione dai bagni di Palladio sia dell'ammoniaca che del Nichel come metallo legante rappresenta un traguardo estremamente innovativo e fa del bagno di Palladio-Ferro un processo di nuova generazione.

E' stato ottenuto un trattamento "*eco-friendly*" facilissimo da gestire che non richiede modifiche agli impianti esistenti e non comporta nessun costo aggiuntivo

Per i capitolati Nichel-free questo bagno rappresenta una svolta che faciliterà notevolmente la diffusione dei capitolati completamente anallergici.

Non ultimo, va tenuta in grande considerazione l'elevata resistenza del deposito all'ossidazione superficiale ovvero a quel fenomeno che è il maggior responsabile degli inestetismi di oggetti metallici lavorati e che possono affiorare dopo un certo intervallo di tempo più o meno breve.

La resistenza contro l'ossidazione del sistema di palladio-ferro si è visto essere addirittura migliore del tradizionale sistema palladio-nichel.

Appendice I – Parte Sperimentale

Analisi SEM-EDX

Tutte le immagini fotografiche riferite agli studi di spessore e di morfologia superficiale dei vari campioni studiati per la realizzazione di questo lavoro sono state registrate tramite microscopia a scansione elettronica che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato ed incidente sul campione (tecnica SEM-EDX). Analogamente la stessa tecnica ha permesso di effettuare le microanalisi riportate al paragrafo 4 e in Tabella 2.

Prove di corrosione eseguite

Test del sudore sintetico o Perspiration test: eseguito in accordo con la procedura interna Legor Group derivata direttamente dal recepimento della ISO12870:2004, prova standard di sudore sintetico per l'industria dell'occhialeria. I pezzi sono esposti in atmosfera satura di vapori di sudori sintetici e monitorati nell'arco complessivo di 48 ore con un doppio controllo ogni 24 ore.

Test della tioacetammide (TAA test): Il test della tioacetammide è stato eseguito seguendo una procedura interna per la valutazione della resistenza al tarnishing di una certa tipologia di materiale metallico. Questa procedura si rifà alla procedura standard ISO4538 per i test di corrosione. In accordo con questa procedura i pezzi vengono esposti nell'arco di 48 ore con un doppio controllo eseguito ogni 24 ore ad una atmosfera satura in solfuri in ambiente chiuso e termostato a 20°C allo scopo di riprodurre la normale temperatura ambiente. Il verificarsi di un imbrunimento della superficie dei pezzi studiati è indice di una sua sensibilità al tarnishing tanto maggiore quanto maggiore è il grado di imbrunimento registrato.

Test del cloro attivo: Il test del cloro attivo è una procedura interna Legor Group che ha lo scopo di verificare la resistenza dei materiali metallici testati in una soluzione contenente 5 ppm di ipoclorito di sodio. La prova è stata condotta nell'arco di 48 ore complessive con un doppio controllo intervallato ogni 24 ore.

Test di esposizione ai raggi ultravioletti (UV): il test di esposizione ai raggi UV è una procedura interna Legor Group avente lo scopo di verificare la resistenza dei materiali metallici testati quando esposti a radiazione UV-A e UV-C generati da una lampada speciale a 500 W.. Lo scopo è quello di riprodurre in modo estremizzato le condizioni di esposizione sotto le luci di una vetrina di negozio.