



P. 31.464.-

CEE/GHK
"Tetraaminopalladous
Bromide Baths"

323939

23 ABR. 1966

323939

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 8 de Marzo de 1966, con el núm. 323.939

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED, entidad británica, establecida en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN CONTACTO ELECTRICO QUE TIENE UN RECUBRIMIENTO DE PALADIO DUCTIL"

=====

En los últimos años, el paladio ha llegado a adoptarse ampliamente como recubrimiento superficial para contactos eléctricos, dadas las deseables propiedades de tales recubrimientos, que incluyen elevada conductividad eléctrica y elevada resistencia, tanto a la corrosión como al desgaste mecánico.

5

Los recubrimientos se forman convenientemente por electrodeposición a partir de baños acuosos, pero una desventaja de los recubrimientos de paladio electrodepositados a partir de baños comercialmente disponibles es que muestran altas

10

323939



5 tensiones internas y baja ductilidad, y tienen tendencia a agrietarse si el recubrimiento es grueso. Aun cuando un recubrimiento con tensiones esté desprovisto de grietas al depositarse inicialmente, pueden aparecer grietas durante su vida de servicio si su ductilidad es baja. El agrietamiento del recubrimiento reduce la protección que proporciona contra la corrosión.

10 Se ha descubierto ahora un método para producir recubrimientos dúctiles de paladio sobre contactos eléctricos. Según la invención, tales recubrimientos se forman por medio de la electrodeposición de paladio a partir de un baño que consta de una disolución amoniacal alcalina acuosa de bromuro tetraaminopaladioso, $\text{Br}_2 [\text{Pd} (\text{NH}_3)_4]$.

15 La ductilidad del recubrimiento depende de la concentración de paladio en la disolución y de la densidad de corriente empleada, y para obtener la ductilidad máxima, han de estar aquéllas adecuadamente correlacionadas. La concentración de paladio puede ser tan baja como 2 g/l (gramos/litro), pero ventajosamente el baño contiene al menos 10 g/l
20 de paladio, ya que a concentraciones inferiores solamente se obtienen recubrimientos dúctiles dentro de un intervalo estrecho de densidades de corriente, no superiores a 0,5 amps/dm². Preferiblemente, la concentración de paladio es desde 15 a 30 g/l. A medida que aumenta la concentración se
25 hace más amplio el intervalo de densidades de corriente que puede emplearse, y a una concentración de 30 g/l se extiende hasta 2,5 amp/dm². Ventajosamente, sin embargo, no es superior a 1,5 amp/dm², ya que por encima de este valor disminuye la eficiencia del baño y decrece la ductilidad del recubrimiento. El límite superior de la concentración de pala-
30



5 dio está determinado por la solubilidad del bromuro tetraamipaladioso en el baño, y, así pues, es de aproximadamente 35 g/l. La concentración de amoníaco del baño puede ser desde 20 a 70 g/l, expresada en forma de bromuro de amonio, y ventajosamente es desde 50 a 60 g/l.

10 El baño puede emplearse bien en un elemento sin diafragma, o como catolito en un elemento dividido en compartimientos de cátodo y de ánodo por medio de un diafragma poroso. En este último caso, el electrolito en el compartimiento del ánodo se compone convenientemente de una disolución acuosa de carbonato de amonio, sulfato de amonio y amoníaco. Se emplean ánodos insolubles, por ejemplo de platino. El pH óptimo depende del tipo de elemento que se emplee. Si el baño deja de ser alcalino, es decir a un pH de 7 o menos, se
15 forma enseguida un precipitado, y preferiblemente el pH es de al menos 8. Los valores de pH superiores a 10 solamente pueden mantenerse por medio de adiciones excesivas de amoníaco, y en un elemento de diafragma no hay ventaja ninguna en aumentar el pH por encima de 9, aunque se obtienen recubrimientos satisfactorios en el intervalo de pH de 9 a 10. Por
20 otra parte, cuando no se emplea un diafragma en el elemento, el baño tiene una vida muy limitada a valores de pH inferiores a 9, separándose de la disolución grandes cantidades de sedimentos que contienen paladio, después de solamente un
25 breve período de trabajo, con el consiguiente desperdicio de paladio. Una agitación vigorosa de la disolución reduce la cantidad de sedimentos, pero también perjudica seriamente la ductilidad del recubrimiento. De un modo ventajoso, el pH del baño en un elemento sin diafragma es desde 9 a 9,5.

30 El baño puede emplearse a temperaturas que varían des-

323939

23 AB



de la temperatura ambiente hasta aproximadamente 60°C.

Aunque la agitación del baño tiene un efecto adverso sobre la ductilidad del recubrimiento producido, se han obtenido recubrimientos de paladio según la invención por el procedimiento de chapeado en tambor, que tienen mejor ducti-
5 lidad que los obtenidos a partir de los baños normales de chapeado que se emplea actualmente, en las mismas condiciones.

El baño no ataca a ninguno de los metales de base comunes, y el substrato sobre el que se deposita el paladio
10 puede consistir, por ejemplo, en cobre, latón, una aleación de berilio-cobre, níquel o plata de níquel o alemana.

El baño puede prepararse convenientemente disolviendo esponja de paladio en un exceso de ácido bromhídrico acuoso
15 concentrado, con la adición de pequeñas cantidades de bromo para favorecer la disolución, y evaporando hasta sequedad la disolución resultante para eliminar el ácido bromhídrico en exceso y reducir al estado divalente cualquier cantidad de paladio tetravalente. El bromuro de paladio seco así ob-
20 tenido se disuelve en la cantidad mínima de ácido bromhídrico diluido. Se añade amoníaco y se calienta la disolución hasta el momento en que se disuelve el precipitado formado en primer lugar. La disolución se filtra y se diluye según se requiera, ajustándose el pH, si es necesario, por medio de
25 posteriores adiciones de amoníaco.

A continuación se darán algunos ejemplos.

EJEMPLO I

Se preparó un baño disolviendo 15 g de paladio en 150 ml. de ácido bromhídrico concentrado, y calentando con



pequeñas adiciones de bromo hasta que se disolvió todo el paladio. La disolución se evaporó hasta sequedad para dar bromuro de paladio, que se disolvió en aproximadamente 75 ml. de ácido bromhídrico del 50% caliente. La disolución transparente se trató con aproximadamente 100 ml. de amoníaco, y se diluyó hasta 1 litro. El baño resultante contenía 15 g/l. de paladio y tenía un pH de 8,5. Se empleó a temperatura ambiente en el compartimiento del cátodo de un elemento de diafragma, con ánodos de paladio y un anolito que consistía en una disolución acuosa de 20 g/l de sulfato de amonio, 10 g/l de carbonato de amonio y 50 ml/l de amoníaco (peso específico 0,88), para depositar paladio sobre cátodos que consistían en piezas de contactos eléctricos de cobre, empleando una densidad de corriente de 1,0 amp/dm². En 21 minutos se obtuvo un recubrimiento de 5 micrones de espesor, siendo de 88% la eficiencia del cátodo. El depósito era uniforme, tenía una dureza de 187 DPN (Diamond Pyramid Hardness Number = Índice de dureza por el método de la pirámide de diamante), y era tan dúctil que tenía un alargamiento del 14%. El depósito estaba esencialmente desprovisto de grietas al someterlo a un ensayo electrográfico en el que una hoja de papel de sulfuro de cadmio con una almohadilla humedecida en el dorso se colocó apoyado sobre la muestra chapeada, y la muestra se hizo anódica. En los poros y grietas tiene lugar un ennegrecimiento del papel de sulfuro de cadmio. Un baño idéntico empleado en un elemento sin diafragma con ánodos en el electrolito tuvo una vida muy limitada, a causa de la formación de sedimentos, pero pudieron obtenerse a partir de él depósitos de ductilidad de hasta 20%.

323939

23 A



EJEMPLO II

Para ilustrar la variación de la ductilidad de los depósitos con los cambios en la concentración de paladio y en la densidad de corriente del cátodo, se recubrieron muestras de cobre con un depósito de paladio de 5 micrones de espesor a partir de baños que tenían concentraciones de paladio desde 5 a 30 g/l que se hicieron trabajar en un elemento sin diafragma a un pH de 9,2 y a una temperatura de 24°C, empleando densidades de corriente en el cátodo en el intervalo de 0,25 a 2,5 amp/dm². La densidad de corriente del ánodo fué en todos los casos de 1 amp/dm², y la eficiencia del cátodo fué superior al 90%. Los resultados se exponen en la tabla siguiente, en la que la cifra cero indica que los depósitos se agrietaron antes de que tuviera lugar el alargamiento.

TABLA I

VARIACION DE LA DUCTILIDAD EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE PALADIO Y DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DEL CATODO

CONCENTRACION DE PALADIO g/l	DUCTILIDAD - (% DE ALARGAMIENTO)				
	DENSIDAD DE CORRIENTE DEL CATODO				
	0,25	0,50	1,00	1,75	2,50
30	0	6	13	6	2
20	2	11	11	0	0
15	2,5	13	12	0	-
10	6,5	15	0	0	-
5	6	0	0	-	-

EJEMPLO III

Este es un ejemplo de chapeado en tambor o cilindro.

300 ml. de disolución de bromuro tetraaminopaladioso, que contenía 30 g/l de paladio, se colocaron en un tambor giratorio inclinado, situado en un ángulo de 45° con respecto a la horizontal. Sesenta flejes elásticos de aleación de berilio-cobre se prepararon desengrasándolos, sometiéndolos a un ataque químico en ácido fosfórico del 1,5%, y se recubrieron con cobre. Estos flejes se sometieron a deposición electrolítica en el tambor, a temperatura ambiente, hasta un espesor de depósito de 5 micrones, empleando una densidad de corriente en el cátodo de 1,0 amp/dm². Se empleó un ánodo de platino, y la velocidad de giro del tambor era de 24 r.p.m.

Los recubrimientos resultantes tenían una ductilidad (% de alargamiento) de 2,5%.

En la Tabla siguiente se muestran la superior ductilidad y la dureza inferior de los depósitos obtenidos según la invención, en comparación con las de los depósitos obtenidos a partir de baños similares de cloruro y sulfato, y también con las de los depósitos obtenidos a partir de un baño comercial que consistía en una disolución amoniacal de nitrato tetraaminopaladioso. En todas las disoluciones la concentración de paladio estaba dentro del intervalo de 10 a 20 g/l.

Cuando en la tabla se dan tres resultados individuales, los recubrimientos se obtuvieron a partir de al menos dos electrolitos similares. La dureza y la ductilidad se midieron en muestras diferentes.

323939

23 A



TABLA II

Electrolito	Ductilidad (% de alargamiento)			Dureza D.P.N.		
5 Bromuro tetraamino-paladioso	12,	14,	15	204,	187,	162
Cloruro tetraamino-paladioso	2,1	2,3	2,6	280,	270,	250
Sulfato tetraamino-paladioso	2,8			250		
10 Nitrato tetraamino-paladioso	0,9			310		

15 Los depósitos de paladio formados a partir de disoluciones amoniacaes similares de fosfato, nitrato, tartrato, citrato, oxalato y carbonato tetraaminopaladiosos tampoco son satisfactorios para su empleo sobre contatos eléctricos, ya que no dan una protección útil al metal de base en el intervalo de espesor de 2 a 10 micrones.

20 Las disoluciones de yoduro tetraaminopaladioso se descomponen espontáneamente y por lo tanto son inútiles.

25 Se han ensayado también depósitos obtenidos a partir de un baño de cloruro modificado que contiene 10 g/l de paladio en forma de cloruro tetraaminopaladioso, 10 g/l de cloruro de amonio, 50 ml/l de amoníaco y 25 ml/l de sulfato de amonio, utilizado en un elemento de un único compartimento, y se han comprobado también que tienen una ductilidad de solamente 1,4%.

30 Como ya se ha mencionado, como catolito en el elemento de diafragma puede emplearse, si se desea, una disolución de un pH superior a 9, pero la ductilidad del recubrimiento formado es inferior a la del elemento sin diafragma. Estos efectos se ilustran por medio de los resultados que se exponen en la tabla



323939

siguiente, que se refiere a depósitos de 5 micrones de espesor obtenidos sobre muestras de cobre, a temperatura ambiente, a partir de disoluciones preparadas como se describe en el Ejemplo I, y con pH ajustado a 9,2 por medio de adiciones de amoníaco.

5

TABLA III

	Disolución y tipo de elemento	Ductilidad (% de alargamiento)	Aspecto del depósito
10	15 g/l de paladio a una densidad de corriente de 1,0 amp/dm ²		
	Con diafragma	15	Mate
	Sin diafragma	19	opaco
15	30 g/l de paladio a una densidad de corriente de 1,5 amp/dm ²		
	Con diafragma	8	Mate
	Sin diafragma	16	opaco

20 La elevada ductilidad del paladio electrodepositado a partir de un baño de bromuro tetráminopaladioso es muy sorprendente, ya que los depósitos formados a partir de baños, similares en lo demás, en los que el bromuro se sustituye por cloruro o sulfato, son mucho menos dúctiles y apreciablemente más duros. Además, y a pesar de la elevada eficiencia del baño en el cátodo se desprende en el cátodo en cierta proporción hidrógeno, del que ya se sabe que tiene un efecto muy fragilizante sobre el paladio.

30 Los contactos eléctricos recubiertos con paladio por electrodeposición según la invención son particularmente útiles para los componentes elásticos de los contactos de los enchufes

323939

23



macho y hembra, que frecuentemente han de resistir deformaciones severas al doblarlos, así como flexiones repetidas durante la inserción y retirada de las clavijas en servicio. La elevada ductilidad de los recubrimientos hace posible emplear recubrimientos mucho más gruesos que hasta ahora, aumentando así la protección. Se ha comprobado que son satisfactorios los recubrimientos de 8 micrones de espesor. No obstante, si se desea, los recubrimientos pueden hacerse de espesores mayores, por ejemplo de 30 micrones e incluso de 100 micrones.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña el 9 de Marzo de 1965, bajo el número 9957/65 y 20 de Octubre de 1965, bajo el número 44.450/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1^ª.- Un procedimiento para producir un contacto eléctrico que tiene un recubrimiento de paladio dúctil en el cual el recubrimiento está formado por electrodeposición desde un baño que consiste en una solución amoniacal alcalina acuosa de bromuro tetraaminopaladioso.

2^ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la concentración de paladio en el baño está entre 10 y

323939

28



30 g/l.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la densidad de corriente de cátodo no excede de 1,5 amperios/dm².

5 4^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el baño es usado como cátodo en un elemento de diafragma y tiene un pH entre 8 y 9.

10 5^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el baño es usado en un elemento sin diafragma y tiene un pH entre 9 y 9,5.

6^a.- Un procedimiento para producir un contacto eléctrico que tiene un recubrimiento de paladio dúctil.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 ABR 1966

P.A.

Alberto de Ezaburu
Por Poderes

AVS. *M. E.*