

Rodowanie biżuterii – problemy praktyczne i ich rozwiązywanie

Sławomir Safarzyński

Rod jest pierwiastkiem bardzo rzadko występującym w przyrodzie. Można go spotkać w stanie wolnym głównie w rudach platynowców oraz w rudach siarczkowych żelaza, chromu i niklu. Pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej zajmuje 76. miejsce.

Rod odkryto razem z palladem przy oczyszczaniu platyny z domieszek. Odkrycia dokonał William Wollaston w 1803 r. i z powodu różowego koloru soli rodu nadał metalowi nazwę od greckiego słowa *rhodon* oznaczającego różę.

Od chwili odkrycia interesowano się specyficznymi właściwościami rodu.

Rod jest srebrzystoszarym metalem należącym obok rutenu i palladu do grupy platynowców lekkich. Jest metalem szlachetnym o bardzo małej reaktywności chemicznej. Metal ten jest niezwykle twardy, ale i kruchy.

Rod jest metalem bardzo mało aktywnym w temperaturze pokojowej. Po ogrzaniu reaguje z siarką, fosforem, fluorem i chlorem. Z powietrzem nie reaguje nawet po ogrzaniu do temperatury czerwonego żaru. Nie rozpuszcza się w kwasach nieutleniających. Nie ulega działaniu kwasu azotowego, nie reaguje z wodą królewską.

Liczono, że właśnie te cechy uczynią go konkurentem platyny. Mniejszy ciężar właściwy niż platyny, a jednocześnie duża twardość i analogiczna odporność na szkodliwe działanie wielu czynników korozyjnych to właściwości wystarczające, aby mógł stać się materiałem jubilerskim. Niestety przedmioty wykonywane z tego metalu były kruche, dosyć łatwo ulegały uszkodzeniu mechanicznemu. Rod stosowano jedynie jako dodatek do stopów platyny, a z czystego metalu wykonywano elementy aparatury chemicznej.

Kariera rodu jako materiału złotniczego rozpoczęła się z chwilą zastosowania powłok rodu osadzanych galwanicznie. Moda lat 20. ubiegłego wieku na wyroby z platyny zmusiła wytwórców do poszukiwania metali bardzo podobnych właściwościami do platyny, ale znacznie tańszych od niej. Barwa powłok rodowych osadzanych galwanicznie na wyrobach ze złota była tak zbliżona do platyny, że w przypadku tańszej biżuterii chętniej stosowano rod. Moda art déco lat 30. XX w. ugruntowała znaczenie powłok rodowych osadzanych metodą elektrochemiczną. Pokrycia te obok swojej szlachetności odznaczały się wysoką twardością, znacznie przewyższającą twardość platyny, a jednocześnie niższą ceną. Wybuch II wojny światowej i związane z nią potrzeby przemysłu zbrojeniowego sprawiły, że rod uznano za materiał strategiczny. To spowodowało wycofanie go na wiele lat z jubilerstwa. Ponowne zainteresowanie rodem jako materiałem do wytwarzania biżuterii przyszło wraz z modą na „białe złoto”. W wielu przypadkach udało się zastąpić drogie stopy „białego złota” relatywnie tańszymi powłokami rodowymi, które ponadto były bielsze niż barwa stopów złota. Rod nakładano na srebro, jak i na niskiej próby stopy złota.

Dobra koniunktura rodu w złotnictwie nie trwała długo. Decyzja o wprowadzeniu w przemyśle motoryzacyjnym katalizatorów spalin wywołała olbrzymie zapotrzebowanie na platynowce. Na efekty cenowe nie trzeba było długo czekać. Rod zdrożał gwałtownie, co uczyniło go metalem mało atrakcyjnym dla przemysłu jubilerskiego.

Obecnie obserwujemy stopniową obniżkę cen rodu. Spowodowane to jest z jednej strony dekonunkturą przemysłu samochodowego, z drugiej strony podażą tego metalu odzyskiwanego ze zużytych katalizatorów. Jednocześnie postęp techniczny w branży wytwarzającej katalizatory ogranicza zużycie rodu. Obecnie jego ceny ustabilizowały się na poziomie 800-900 USD za uncję, czyniąc ten metal ponownie atrakcyjnym dla złotnictwa. Moda na białą biżuterię, szczególnie w krajach azjatyckich, zwiększyła w ostatnim okresie zużycie metali z grupy platyny, a tym samym zapotrzebowanie na powłoki rodu osadzane galwanicznie.

Właściwości fizykochemiczne i zakres stosowania powłok rodowych

W galwanotechnice metali z grupy platyny rod obecnie znalazł największe zastosowanie, mimo że należy on do najdroższych metali tej grupy. Tłumaczy się to

JERZY WŁODAWIEC





61-772 Poznań, Stary Rynek 19/20
tel.+48-61/852-99-24 tel/fax.+48-61/852-20-87

 DIAMENTY, RUBINY, SZAFIRY
 SZMARAGDY, TURMALINY, GRANATY, PERŁY
 inne kamienie kolorowe

 ZŁOTO - SREBRO - PLATYNA
 WYRÓB - SPRZEDAŻ - USŁUGI

 LABORATORIUM GEMMOLOGICZNE

 INDYWIDUALNIE PROJEKTOWANE
 WYROBY - KORPUSOWE I BIŻUTERIA

 NAPRAWY I ODTWARZANIE WYROBÓW JUBILERSKICH

 BIŻUTERIA MYŚLIWSKA

 UPOMINKI INDYWIDUALNE, ZNACZKI I GALANTERIA
 REKLAMOWA DLA FIRM

 BELGIAN DIAMOND SUPPLIERS

CENTRUM OBROTU DIAMENTAMI I KAMIENIAMI SZLACHETNYMI

PRACOWNIA BIŻUTERII ARTYSTYCZNEJ I GALANTERII ŁOWIECKIEJ

cennymi właściwościami rodu nałożonego elektrolitycznie (zwiększona twardość, piękny wygląd zewnętrzny, wysoki współczynnik odbicia światła) i względną prostotą samego procesu elektrolitycznego osadzania rodu.

Zasadniczą cechą powłok rodowych są ich wyjątkowe właściwości optyczne. Rod nałożony elektrolitycznie jest znacznie jaśniejszy od nałożonej elektrolitycznie platyny lub palladu. Współczynnik odbicia światła rodu (73-75%) znajduje się na drugim miejscu za srebrem. Ceną zaletą rodu jest jego duża odporność na działanie siarczków, podczas gdy srebro czernieje w obecności tych związków. Rod nałożony elektrolitycznie odznacza się dużą twardością i pod tym względem ustępuje jedynie elektrolitycznym powłokom chromowym.

Jaskrawym przykładem wyjątkowych właściwości ochronnych powłok rodowych może być fakt, że naczynie srebrne pokryte warstwą rodu o grubości 2,5 mm nie uległo niszczeniu działaniu wrzącej wody królewskiej w ciągu 30 minut. Powłoka rodowa zachowała połysk i nie zaobserwowano żadnych punktów korozji z podłoża.

Rod tworzy szereg soli rozpuszczalnych w wodzie (kwasu siarkowego, solnego, fosforowego, kwasów organicznych i in.). W zależności od typu rozpuszczalnej w wodzie soli rodu kąpiele do rodowania oferowane w handlu mają nazwy:

- kąpiel siarczanowa,
- kąpiel fosforanowa,
- kąpiel siarczanowo-fosforanowa.

Kąpiel do rodowania, niezależnie od typu, przyrządza się najczęściej z gotowych preparatów zawierających siarczan lub fosforan rodu. Należy pamiętać, aby stężone roztwory soli rodowych wprowadzać do wody uprzednio zakwaszonej określoną ilością kwasu fosforowego lub siarkowego. W przeciwnym bowiem przypadku wskutek hydrolizy wypada wodorotlenek rodowy, który trudno się rozpuszcza.

Samodzielnie można sporządzić związek rodu rozpuszczalny w wodzie przez wytworzenie jego wodorotlenku i dodanie do roztworu kwasu siarkowego lub fosforowego.

Roztwory otrzymywane przez bezpośrednie rozpuszczenie wodorotlenku rodowego w odpowiednim kwasie można natychmiast wykorzystać do otrzymywania powłok rodowych o zadowalającej jakości. Niestety sama technika uzyskania wodorotlenku rodu wymaga pewnego doświadczenia chemicznego i nie zawsze możliwa jest do przeprowadzenia w typowym zakładzie jubilerskim.

Elektrolity do rodowania

Kąpiele fosforanowe

Stosowanie kąpiele fosforanowych zaleca się w przypadku potrzeby uzyskania barwy pokrycia najbardziej zbliżonej do barwy srebra. Z tego typu elektrolitów można osadzić powłoki o strukturze drobnokrystalicznej i o maksymalnej wielkości współczynnika odbicia światła.

Typowy skład tego typu elektrolitów i warunki powlekania rodem:

rod (w postaci ortofosforanu rodowego)	2 g/l
kwas ortofosforowy, H_3PO_4	40 ml/l
temperatura	30-60°C
gęstość prądu	1-5 A/dm ²
pH	1,1-1,3

W warunkach tych otrzymuje się powłoki o współczynniku odbicia światła 72-75%.

W tego typu kąpielach duże znaczenie ma stężenie kwasu fosforowego. Przy zawartości kwasu poniżej 10 ml/l otrzymuje się wprawdzie powłoki błyszczące, lecz przyciemnione, ze współczynnikiem odbicia światła równym 67%. W procesie elektrolizy bladeżółty kolor roztworu przechodzi stopniowo w zielony, anody z tytanu platynowanego pokrywają się czarnym nalotem, prawdopodobnie tlenkami rodu. Dodając kwas fosforowy w ilości do 20 ml/l kąpiele, obserwujemy polepszenie jakości osadzanych powłok i zwiększenie współczynnika odbicia światła wraz ze zwiększeniem gęstości prądu. Przy niskich wartościach katodowej gęstości prądu możliwe jest osadzanie matowych pokryć.

Dopiero przy właściwym stężeniu kwasu fosforowego w kąpiele uzyskujemy optymalnej jakości pokrycia rodem. Wydzielanie wodoru w tych warunkach następuje nawet przy minimalnej gęstości prądu i w miarę jej zwiększania ilość wydzielającego się wodoru wzrasta. Wydajność prądowa obniża się do 20%, natomiast współczynnik odbicia światła uzyskiwanych pokryć jest jednakowy dla całego zakresu prądu. Jest to bardzo istotne szczególnie przy rodowaniu elementów o skomplikowanym kształcie.

Niestety nie zawsze korzystna jest wysoka zawartość kwasu w roztworze do rodowania. Pokrywanie w bardzo kwaśnych elektrolitach przedmiotów emaliowanych lub z kamieniami szlachetnymi może prowadzić do ich nieodwracalnego zniszczenia. W takich przypadkach celowo obniża się stężenie kwasu fosforowego i podwyższa stężenie soli rodu.

Przy zwiększaniu stężenia rodu otrzymuje się powłoki o większym współczynniku odbicia światła nawet przy wysokich gęstościach prądu. W elektrolicie zawierającym 4 g/l rodu i 10 ml/l H_3PO_4 (pH = 2) przy gęstości prądu 0,05 A/dm² otrzymuje się powłoki o współczynniku odbicia światła równym 54%; przy gęstości prądu 0,15 A/dm² współczynnik ten wynosi 66%, a przy 6,0 A/dm² – 72%.

Kąpiele siarczanowe

Proste siarczanowe kąpiele do rodowania składają się z siarczanu rodowego i kwasu siarkowego, przy czym kwas siarkowy może być dodawany w bardzo szerokich granicach (od 20

Firma „AG-AU DUBER”

poleca:

płyny, emulsje, chusteczki, płytki stopowe do czyszczenia metali kolorowych i szlachetnych oraz biżuterii (ARGENTUM, AURUM, CUPRUM, ORNAMENTA, ANMARA, PŁYTKA DO ELEKTROLITYCZNEGO CZYSZCZENIA)

oraz:

- kąpiel do myjek ultradźwiękowych i bębnow polerskich,
- kąpiel do odzłacania,
- kąpiel do chromianowania srebra,
- pełny zakres płynów probierczych wg PKNMiJ.

63-000 ŚRODA WLKP., ul. B. Głowackiego 2A/1
tel./fax (0 61) 285 47 00, tel. kom. 0502 55 44 30
e-mail: agduber@polbox.com, www.polbox.com/a/agduber/

do 200 g/l) bez istotnych zmian katodowej wydajności prądu. Do dekoracyjnego rodowania stosować można siarczanową kąpiel o następującym składzie oraz wymienione warunki:

rod, w postaci siarczanu rodu, $Rh_2(SO_4)_3$	2 g/l
kwask siarkowy, H_2SO_4 , stężony	20-40 ml/l
temperatura	20-60°C
katodowa gęstość prądu	0,5-2 A/dm ²

Do nakładania grubszych (technicznych) powłok rodowych zaleca się stosowanie kąpiel o składzie:

rod, w postaci siarczanu rodu, $Rh_2(SO_4)_3$	10-60 g/l
kwask siarkowy, H_2SO_4 , stężony	8-120 ml/l
kwask selenowy, H_2SeO_4	0,1-1,0 g/l
temperatura	50-75°C
katodowa gęstość prądu	1-2 A/dm ²

Temperatura wywiera wpływ nie tylko na wydajność prądową, lecz również na dopuszczalną gęstość prądu. W temperaturze 80°C pokrycia rodowe otrzymane przy gęstości prądu 30 A/dm² pozostają błyszczące w warstwach o znacznej grubości, podczas gdy pokrycia uzyskane w temperaturze pokojowej i przy gęstości prądu 1-2 A/dm² są ciemne nawet przy małych grubościach. Powłoki nie wymagające polerowania mogą być osadzane nawet do grubości 1,5 mm w ciągu 30 minut przy gęstości prądu 2,2 A/dm².

Dodatek do kąpeli rodowej kwasu selenowego obniża naprężenia własne (wewnętrzne) w powłokach rodowych i ogranicza możliwość tworzenia się w nich mikrosiatki spękań. Już minimalny dodatek 0,05 g/l kwasu selenowego wystarczy, aby wyeliminować to niekorzystne zjawisko. W zakresie stężeń kwasu selenowego od 0,1 do 1,0 g/l obserwuje się całkowity zanik występowania spękań w powłokach rodowych. Stosowanie niskich gęstości prądu i podwyższenie temperatury wzmacniają antynaprężeniowe działanie kwasu selenowego.

Kąpiel siarczanową przyrządza się we własnym zakresie w sposób następujący: wodorotlenek rodowy otrzymuje się przez strącenie nie za pomocą wodorotlenku potasowego, lecz za pomocą amoniaku; otrzymany osad rozpuszcza się w kwasie siarkowym, potem rozcieńcza się roztwór do stężenia 4 g/l Rh, dodaje 3% $(NH_3)_2SO_4$ i odpowiednią ilość stężonego H_2SO_4 (ogólna ilość 80 g/l). Kąpiel taka daje doskonałe wyniki.

Zaleca się stosowanie dobrego podkładu niklowego lub złotego. Grubość warstwy rodu w większości przypadków jest nieznaczna i wynosi w przybliżeniu 0,1 mm. Badanie odporności na korozję rodowanych mosiężnych próbek z podkładem złotym i niklowym daje jednakowe wyniki: w niektórych przypadkach podkład niklowy ma nawet wyższość nad podkładem złotym. W granicach od 0,15 do 1 mm grubość warstwy rodu nie wpływa na jego właściwości ochronne.

Konserwacja i regeneracja elektrolitów do rodowania

Przy elektrolitycznym rodowaniu stosuje się anody nierozpuszczalne z platyny lub platynowanego tytanu. Na anodach takich w czasie elektroosadzania rodu na katodzie może przebiegać szereg reakcji utleniających, między innymi może dochodzić do utleniania trójwartościowego rodu do wyższych stopni utlenienia. Następuje wtedy zmiana zabarwienia kąpeli z pierwotnie brązowoczerwonej, poprzez zielonobrazową, do zielonoczarnej. Regeneracja takiej kąpeli polega na zredukowaniu powstałych związków rodu na wyższym stopniu utlenienia do stopnia trzeciego. Związki te redukuje się nadtlen-

kiem wodoru H_2O_2 (perhydrolem, wodą utlenioną). Po tym zabiegu nadmiar wody utlenionej musi być jednak usunięty z kąpeli. Dokonuje się tego przez kilkugodzinne wygrzewanie elektrolitu. Nieusunięty z kąpeli nadtlenek wodoru może być przyczyną zakłóceń w prawidłowym prowadzeniu procesu rodowania (wahania w wydajności prądowej rodowania).

Elektrolity do rodowania są niezmiernie czułe na zanieczyszczenia metaliczne i organiczne. Zanieczyszczenia metaliczne mogą spowodować nieprzydatność elektrolitu. Przenikania zanieczyszczeń można uniknąć poprzez staranne płukanie detali przeznaczonych do galwanizacji. Nawet mała ilość metali ciężkich, takich jak żelazo, cynk, cyna, ołów i miedź, wpływa na sposób pracy elektrolitu lub na właściwości uzyskiwanych powłok rodowych (naprężenia wewnętrzne, ciemniejsze powłoki).

Selektywne czyszczenie w celu usunięcia metali obcych jest praktycznie bezskuteczne. W pewnych warunkach zanieczyszczenia dadzą się jednak usunąć miedzią.

Elektrolit zawierający rod jest również bardzo wrażliwy na zanieczyszczenia organiczne. Powodują one osadzanie ciemniejszych powłok rodu o mniejszym połysku, wzrost naprężeń wewnętrznych w osadzonej warstwie; ulega też zmniejszeniu wydajność prądowa procesu.

Prostym sposobem unikania wyżej wymienionych problemów w eksploatacji kąpeli do rodowania jest staranność wykonywania operacji poprzedzających i regularne filtrowanie elektrolitu na węglu aktywnym. Ważne jest również utrzymywanie właściwego poziomu stężenia rodu w kąpeli. Kontrolę stężenia w warunkach warsztatowych przeprowadza się orientacyjnie na podstawie skali kolorymetrycznej, a dokładną zawartość rodu powinno się wyznaczyć na podstawie analizy elektrochemicznej.

Wyeksploatowane elektrolity najczęściej oddaje się do regeneracji do wyspecjalizowanych firm. Niestety małe ilości kąpeli, a z takimi mamy najczęściej do czynienia w praktyce jubilerskiej, niechętnie są przyjmowane w celu odzyskania z nich szlachetnego metalu. W takich przypadkach można własnym sposobem przeprowadzić regenerację kąpeli do rodowania. Proces taki polega na ogrzaniu elektrolitu i wprowadzaniu do niego mrówczanu sodowego w postaci proszku, następnie doprowadzeniu roztworu do wrzenia. Przez pewien czas z roztworu wytrąca się czarny osad, który traktujemy kwasem azotowym w celu rozpuszczenia miedzi, srebra i innych metali. Następnie osad redukuje się w piecu rurowym strumieniem wodoru w temperaturze 700-800°C. Po redukcji rod miesza się z chlorkiem potasowym i nad mieszaniną przepuszcza chlor. W wyniku tej operacji powstaje sól rodu, która po ostudzeniu łatwo rozpuszcza się w wodzie i nadaje się do uzupełnienia roboczego elektrolitu.

Podsumowanie

Kąpiele do rodowania biżuterii są elektrolitami o prostym składzie. Wymagają jednak od użytkownika dużej staranności podczas eksploatacji. Przestrzeganie reguł opisanych powyżej znacznie przedłuża żywot roztworu i okresy jego wymiany. To nie tylko wymierny efekt ekonomiczny, bardzo istotny przy aktualnej cenie rodu, ale i eliminacja kłopotów z regeneracją lub odzyskiem zużytych elektrolitów. Jest to niezmiernie istotne o w okresie przepisów BAT, których stosowanie stanie się w naszym kraju już niedługo obowiązkiem.