

Электролиты родирования для ювелирной промышленности

В работе исследовано влияние состава электролита родирования на цветовые характеристики родиевых покрытий, приведены сравнительные данные с импортными электролитами и показана возможность применения в ювелирной промышленности электролита «Родий-ЮВЭЛ» отечественного производства.

Смирнов К.Н., Архипов Е.А.

**Российский химико-технологический университет
им. Д.И.Менделеева. ООО ПК «НПП СЭМ.М»**

ВВЕДЕНИЕ.

Электролитические родиевые покрытия находят широкое распространение, несмотря на высокую стоимость этого металла и его солей. Это определяется многими уникальными свойствами родия, основные из которых приведены ниже.

Родий, особенно электроосажденный, имеет самую высокую твердость и износостойкость среди платиноидов, близкую к хромовым покрытиям. При этом его коррозионная стойкость чрезвычайно высока – родий в виде компактного металла, в частности, покрытия, устойчив во всех щелочах, неорганических и органических кислотах и даже в царской водке.

Родий обладает низким удельным электрическим сопротивлением – 4,7 мкОм·см при 0°C, переходное сопротивление родия, хотя и выше, чем у серебра, но остается стабильным во времени благодаря его химической инертности.

У родия самый высокий после серебра коэффициент отражения в видимой области спектра, причем в отличие от серебра он не изменяется со временем, так как родиевые покрытия не склонны к потускнению [1].

Электролитические родиевые покрытия применяются в различных отраслях, начиная от науки и техники и заканчивая медициной и декоративно-прикладной отрас-

лю. Они могут выполнять функции защиты от коррозии в оптике – защита серебряных зеркал от потускнения, медицине – защита СВЧ электродов и микроэлектродов для эндоваскулярной эмболизации, защита от коррозии в морской воде замыкателей контактов погружных поисковых акустических модулей.

Родиевые покрытия могут применяться как противодиффузионные, например между золотом и медью, серебром и пермаллоем. При нанесении на токопроводящие кольца прецизионных потенциометров, контактов переключателей, элементов аппаратуры связи родий служит износостойким и электропроводным покрытием с низким и стабильным переходным сопротивлением.

В декоративно-прикладной, а в частности, ювелирной отрасли родиевые покрытия незаменимы для защиты серебряных изделий от потускнения и придания ярко-белого цвета украшениям из «белого» золота, а также бижутерии из недорогих металлов [2-5]. В ювелирной отрасли родиевые покрытия в настоящее время нашли самое широкое применение.

Основное требование, предъявляемое к гальваническим родиевым покрытиям в ювелирной промышленности, является максимально высокий коэффициент отражения света и так называемая белизна родиевого покрытия. Естественно, состав применяемого электролита при этом имеет решающее значение. На качество покрытия оказы-

вает влияние не только основной минеральный состав электролита, но и добавки различного происхождения (как неорганические, так и органические). В частности, в литературе есть сведения, что наиболее белые и блестящие покрытия осаждаются из фосфатных электролитов. Благоприятно влияют на качество родиевых покрытий такие добавки, как селеновая кислота, нафталиндисульфокислота, моносахариды, сульфокислоты, висмут. К улучшению структуры приводят также поверхностно-активные вещества из класса жирных сульфокислот [1].

В ювелирном производстве как в мировой практике, так и в России, используются электролиты для гальванического родирования в стационарных ваннах с концентрацией родия 2 г/л по металлу. Импортные электролиты поступают в продажу в российские магазины ювелирной техники в виде готовых растворов или концентратов, требующих простого их разбавления дистиллированной водой, причем в комплект поставки в лучшем случае входит лишь краткое описание процесса родирования, и достаточных сведений об их составе ни в рекламной информации, ни в технической литературе нет. Это приводит к затруднениям по контролю и корректировке электролита в процессе длительной эксплуатации. По этой причине в большинстве случаев импортные растворы заменяют новыми после выработки приблизительно 1 г/л родия, а выработанные растворы сдают специализирован-

ным организациям по остаточной стоимости, значительно более низкой, чем цена содержащегося в них родия. Такая система экономически нецелесообразна.

По отзывам потребителей, лучшими импортными электролитами, представленными на Российском рынке, являются K-4 (производитель «Heimerle+Meule», Германия) и RH2FW (производитель «Legor», Италия). Стоимость этих растворов складывается из цены самого металла, наценки производителя, затрат на транспортировку, стоимости таможенных услуг и наценки конечного продавца. Если из этой схемы убрать транспортировочные затраты и таможенные услуги, то конечная цена будет значительно снижена. По этой причине сейчас повышается интерес к электролитам отечественного производства.

Данная работа посвящена исследованиям цветовых характеристик родиевых покрытий, осаждаемых из вышеприведенных электролитов, а

также из сернокислого и фосфорнокислого электролитов отечественного производства «Родий-ЮВЭЛ» (ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», Москва) без добавок и с некоторыми добавками, упомянутыми в технической литературе.

Говоря о цветовых характеристиках, необходимо отметить, что до недавнего времени такие параметры, как белизна и блеск покрытия, оценивались визуально (органолептически), что приводило к существенной субъективности оценки, связанной с индивидуальностью чувственных восприятий каждого человека, интенсивностью и спектром внешнего освещения и другими факторами. Примерно в конце семидесятых годов прошлого века была разработана и начала распространяться система оценки цвета CIELab, описывающая цвет на основании спектрофотометрических исследований. Этот метод определяет цвет по трем координатам: L^* , a^* , b^* , где:

- L^* - величина отражения света от 0 (свет не отражается совсем) до 100 (свет полностью отражается от поверхности);

- a^* - координата, измеряющая интенсивность зеленой (отрицательной) или красной (положительной) составляющей спектра;

- b^* - координата интенсивности синего (отрицательного) или желтого (положительного) компонента. Все эти три величины количественно определяются при помощи спектрофотометра, соединенного с компьютером.

В этих координатах величина отражения света L характеризует блеск покрытия, а величины a и b – степень его белизны, причем характеристики определяются количественно при помощи спектрофотометра.

В настоящее время эта методика получила широкое распространение и стала международной. Сейчас она применяется и в России.

Исследования проводились на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева при поддержке Производственной компании «НПП СЭМ.М». Испытания проводились на базе ювелирного производства компании «ЮВЕЛИРНАЯ ФИРМА СОНА ИМПЭКС» (г. Москва).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все электролиты и вспомогательные растворы приготавливались с применением дистиллированной воды по ГОСТ 6709-72. Все химикаты для приготовления электролитов и вспомогательных растворов имели квалификацию не ниже «х.ч.».

Электролиты родирования приготавливались из раствора сульфата родия (ТУ 2625-073-00196533-2004) производства ОАО «Красцветмет» (г. Красноярск, Россия) с содержанием родия в пересчете на металл 6-10% (в зависимости от партии).

Серноокислый электролит готовили добавлением к раствору сульфата

родия расчетного количества серной кислоты, заранее разбавленной до 30%.

Фосфатный электролит готовили растворением в расчетном количестве фосфорной кислоты свежеосажденного гидроксида родия, полученного прибавлением 5%-ного раствора едкого кали к раствору сульфата родия и трехкратно промытого дистиллированной водой.

Исследуемые добавки вводились непосредственно в готовые электролиты.

Образцы для исследования родиевых покрытий имели размер 4X4 см и были изготовлены из листовой меди толщиной 0,2 мм отполированной до 12 класса ($Ra=0,025-0,04$ мкм, $Rz=0,125-0,2$ мкм).

Перед нанесением покрытия образцы обезжиривались в ультразвуковой ванне в мягком нейтральном моющем растворе на основе композиции «Технолюкс» отечественного производства (ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», Москва) при 45-50°C в течение 5-7 минут. После обезжиривания об-

разцы тщательно промывались, активировались в 5%-ном растворе серной кислоты и снова тщательно промывались.

Электроосаждение родия во всех случаях проводилось при условиях, рекомендованных в инструкциях к импортным электролитам:

- температура 18-25°C;
- катодная плотность тока 2 А/дм²;
- время электролиза 4 минуты;
- механическое перемешивание (продольное качание образца).

Анодами служили платинированные титановые перфорированные пластины, расположенные с двух сторон от образца.

В качестве источника постоянного тока применялся лабораторный прибор МЕГЕОН 30305, страна-производитель – Китай.

Цветовые характеристики покрытий измерялись при помощи портативного сферического спектрофотометра Si60 (производитель

Таблица 1.
Составы электролитов.

Компонент	Номер электролита/концентрация компонента, г/л											
	1 K-4	2 RH2FW	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Родий по металлу	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Серная кислота	-	-	50	50	50	50	50	-	-	-	-	-
Ортофосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
Метилсульфоновая кислота	-	-	-	10	-	-	-	-	10	-	-	-
Лаурилсульфат натрия	-	-	-	0,1*	-	-	-	-	0,1*	-	-	-
Висмут серноокислый	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-
Глюкоза	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-
Нафталиндисульфокислота	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1

*В присутствии метилсульфоновой кислоты наблюдалось налипание пузырьков водорода на образцы, приводящее к питтинговым язвам, даже при интенсивном качании катодной штанги, в связи с этим в соответствующие электролиты был добавлен дополнительно смачиватель. В остальных случаях водород нормально удалялся с поверхности при качании образцов.

– X-Rite, Австралия) в координатах Lab. Каждое измерение проводили 3 раза (в трех точках образца) и рассчитывали среднее арифметическое значение.

В случае необходимости определяли количество осажденного родия и катодный выход по току гравиметрическим методом по разнице масс образцов с покрытием и без покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание родия во всех исследуемых электролитах составляло 2 г/л в пересчете на металлический.

В качестве добавок для сернокислого и фосфорнокислого электролитов были выбраны: нафталиндисульфокислота, метилсульфоновая кислота, глюкоза, сернокислый висмут, а в качестве смачивателя применяли лаурилсульфат натрия.

Составы исследуемых электролитов представлены в **таблице 1**.

В **таблице 2** представлены результаты измерения цветовых характеристик образцов с родиевым покрытием. Номера образцов соответствуют номерам электролитов, из которых они были получены. Параметр L (степень отражения), отвечающий в первую очередь за блеск покрытия, должен быть максимальным. Суммарное значение параметров a и b, показывающее степень отклонения от белого цвета, должно быть минимальными.

Проведенные исследования показали следующие результаты:

- лидер по степени отражения (88,01) электролит K-4, производитель «Heimerle+Meule», Германия (образец 1);
- итальянский электролит RH2FW (образец 2) немного уступает германскому по степени отражения (87,27), но превосходит его по белизне (4,58 против 5,1);
- сернокислый электролит без добавок (образец 3) уступает по всем параметрам и лидеру K-4, и итальян-

скому электролиту RH2FW;

- добавка метилсульфоновой кислоты в сернокислый электролит (образец 4) повышает блеск покрытия более, чем на 6 единиц, но приводит к увеличению отклонения от белого цвета;

- введение сульфата висмута в сернокислый электролит приводит к незначительному повышению отражательной способности и степени белизны, однако визуально отмечается интенсификация выделения водорода (образец 5); измерения катодного выхода по току показало, что в присутствии висмута он снижается с 35% (без добавок) до 8,5%;

- глюкоза почти не влияет на отражение, но повышает степень белизны в сернокислом электролите (образец 6);

- нафталиндисульфокислота в сернокислом электролите приводит к заметному повышению степени отражения и белизны покрытия (образец 7), блеск покрытия совсем незначительно уступает импортным электролитам, а отклонение от белого цвета даже ниже, чем у остальных образцов;

- фосфорнокислый электролит без добавок дает покрытия с высоким блеском (86,91), но также и с более

высоким, чем у всех других образцов, отклонением от белого цвета – 7,76 (образец 8);

- фосфатный электролит с метилсульфоновой кислотой очень близок по степени отражения к электролиту K-4, но существенно уступает ему по степени белизны (образец 9);

- добавка сернокислого висмута в фосфатный электролит приводит, как и в сернокислом электролите, к резкому снижению выхода по току родия (с 31% до 6,7%), при этом существенных улучшений цветовых характеристик не наблюдается (образец 10);

- покрытия, осажденные из фосфатных электролитов с добавкой глюкозы (образец 11) и нафталиндисульфокислоты (образец 12) практически не уступают электролиту K-4 по степени отражения, а по белизне даже немного превосходят.

Из результатов исследований можно сделать следующие выводы:

1. Применение добавки сернокислого висмута в сульфатном и фосфатном электролитах родирования нецелесообразно из-за низкого катодного выхода по току в его присутствии.

Таблица 2.
Цветовые характеристики образцов.

№ образца	L	a	b	$\Sigma/a+b/$
1	88,01	1,29	3,81	5,1
2	87,27	1,26	3,32	4,58
3	80,30	1,17	4,56	5,73
4	86,91	1,74	6,02	7,76
5	82,15	1,20	3,98	5,18
6	81,70	1,15	4,31	5,46
7	87,00	1,18	3,22	4,40
8	86,91	1,74	6,02	7,76
9	87,88	1,65	4,72	6,37
10	87,31	1,60	5,41	6,01
11	87,98	1,16	3,28	4,44
12	87,96	1,19	3,20	4,39

2. Метилсульфовую кислоту можно вводить в сульфатный и фосфатный электролиты родирования для повышения блеска покрытия, но в этом случае необходимо дополнительно введение смачивателя, что в условиях серийного производства приведет к сильному пенообразованию.

3. Покрытия, осаждаемые из сернокислого электролита с добавкой нафталиндисульфокислоты и из фосфатного электролита с добавкой глюкозы или нафталиндисульфокислоты, не уступают по качеству покрытиям, полученным из импортных электролитов, и могут быть рекомендованы вместо них для ювелирных производств.

По результатам работы для промышленного опробования выбраны сернокислый электролит с добавкой нафталиндисульфокислоты и фосфатный электролит с добавкой глюкозы (таблица 1, электролиты 7 и 11). В процессе промышленных испытаний из этих электролитов

наносились родиевые покрытия толщиной около 0,1 мкм, принятой в массовом ювелирном производстве, на полированные изделия из серебра. При этом осуществлялся периодический контроль цветовых характеристик по методике, приведенной выше, а электролиты корректировались родием и добавками по мере выработки на основании прошедшего количества электричества. Испытания проводились в гальванической малогабаритной установке отечественного производства УГО-1/РМ-3 (ООО «Клио-Техника», Москва) с процессными ваннами с рабочим объемом 2 литра. Корректировка по родию осуществлялась добавлением расчетного количества концентрата сульфата родия для сернокислого электролита или расчетного количества свежесажженного гидроксида родия для фосфатного электролита. Добавки при корректировке вводились непосредственно в электролит – нафталиндисульфокислота для сернокислого электролита и глюкоза для фосфатного электролита.

Результаты измерений цветовых характеристик и катодного выхода родия по току округляли до десятых для удобства оценки.

Результаты испытаний электролитов представлены в **таблице 3**.

Первые 15 ампер-часов работы электролита показали, что ухудшение цветовых характеристик покрытия происходит в результате выработки родия и добавки, причем вполне допустимо снижение их содержания приблизительно на 40%. Пополнение содержания этих компонентов приводит к восстановлению свойств электролита.

В дальнейшем электролит эксплуатировался в течение 50 А·час/л, причем контроль характеристик осуществлялся через каждые 10 А·час/л, а корректировки по родию и добавкам в соответствии с полученными данными (см. **таблицу 3**). За все время испытаний цветовые характеристики покрытия оставались достаточно высокими.

Таблица 3.
Изменение цветовых характеристик родиевых покрытий в процессе эксплуатации электролитов.

Количество электричества, А·час/л	Характеристики покрытия и выход по току родия					
	Электролит №7			Электролит №11		
	L	$\Sigma/a+b/$	ВТк, %	L	$\Sigma/a+b/$	ВТк, %
0	87,0	4,4	28,2	87,9	4,4	25,1
1	87,1	4,4	28,0	87,9	4,4	25,3
2	87,0	4,5	28,1	87,8	4,4	25,2
3	87,0	4,4	27,9	87,7	4,6	25,4
4	86,9	4,5	27,1	87,2	4,6	23,8
5	86,0	4,9	25,1	86,4	4,7	20,8
Корректировка родием из расчета 0,75 г/л по металлу						
6	87,2	4,3	29,2	87,8	4,4	25,3
7	87,0	4,5	29,0	87,8	4,3	25,3
8	86,1	5,0	28,9	86,0	4,8	25,1
Корректировка по добавке из расчета 0,4 г/л						
9	87,3	4,4	27,9	87,7	4,3	23,4
10	87,1	4,4	27,9	87,8	4,4	24,0
11	86,9	4,5	26,0	87,8	4,5	23,0
12	85,9	4,6	25,0	86,2	4,7	21,0
Корректировка родием из расчета 0,75 г/л по металлу						

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные в работе, показывают, что при знании состава электролита родирования возможно выработать в условиях массового производства схему корректирования электролита с целью сохранения его эксплуатационных характеристик, что позволяет значительно увеличить его ресурс. При существующих ценах на драгоценные металлы, в том числе родия, это приведет к значительному экономическому эффекту.

На основании проведенных исследований ООО Производственной компанией «НПП СЭМ.М» разработаны два варианта электролита родирования с торговыми названиями «Родий-ЮВЭЛ» с индексом «С» - сульфатный и с индексом «Ф» - фосфатный, а также растворы для корректировки родием «КС» и «КФ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каданер Л.И., Слюсарская Т.В., Чумак Е.В. Электроосаждение металлов платиновой группы.// Итоги науки и техники. Серия электрохимия. Т.21, ВИНТИ, М. 1984, С.176-179;
2. Харламов В.И., Смирнов К.Н. Гальванические родиевые покрытия.// Русский ювелир.-2002, N7, с.26-27;
3. Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., Елистратова К.Н., Филатова Е.А., Василенко О.А. Гальванические родиевые покрытия.// Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2005 –Т. XIII, № 1, с.14-18;
4. Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане.// Гальванотех-

ника и обработка поверхности. – М., 2008 – Т. XVI, № 3, с.24-29;

5. Евсеев А.К., Михайлов И.П., Попова Т.С., Смирнов К.Н., Кругликов С.С., Гольдин М.М. Применение электроосажденного родия в качестве нерастворимого анода для эндоваскулярной эмболизации.// Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2014 – Т. XXII, № 1, с.45-50.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнов Кирилл Николаевич – доцент, кафедра ТНВ и ЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru

Архипов Е.А. – генеральный директор ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8. Тел. 8-495-978-9442; e-mail: npp-sem@yandex.ru

