

POINT TECHNIQUE

N°13

LE RHODIAGE

HISTORIQUE

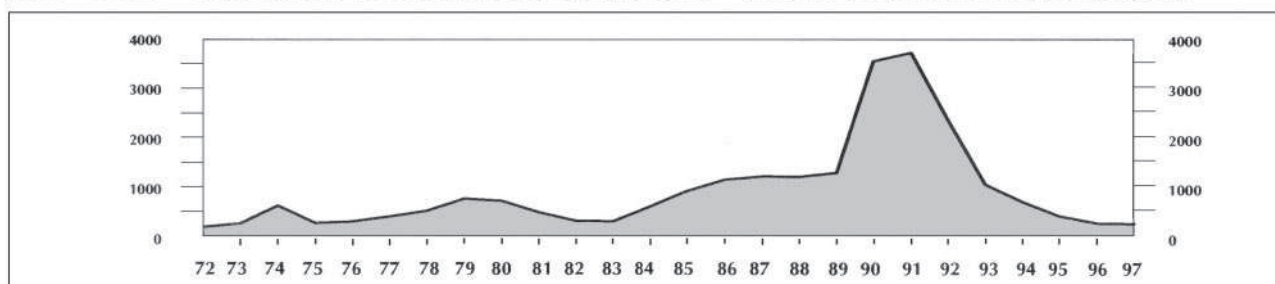
Découvert en 1803 par Wollaston en même temps que le palladium, le rhodium se trouve dans la nature associé aux cinq autres éléments de la famille du platine.

Les premiers bains de rhodium, destinés aux métiers de l'art, furent présentés aux Etats-Unis en 1932. Le procédé se répandit en Amérique du

Nord et en Angleterre puis, plus tardivement, en Europe.

Le plus gros producteur de Rhodium est l'Afrique du Sud (10 tonnes), puis la Russie (8 tonnes) pour une production totale de 20 tonnes en 1997. La principale application du Rhodium est le catalyseur automobile.

NEW YORK - COURS DU RHODIUM de 1972 à 1997 - MOYENNES ANNUELLES (US\$/oz)



GÉNÉRALITÉ

Le rhodium, métal noble, n'est attaqué par aucun agent connu à température ambiante et ne s'oxydant pas, il ne subit aucun ternissement dans le temps. Pour ces raisons, il est utilisé sous la forme de dépôt électrolytique, le plus souvent comme revêtement décoratif. Il est reconnu couramment

comme le matériau le plus satisfaisant pour le durcissement des matériaux du groupe platine et de l'or.

Le rhodiage se pratique en joaillerie, bijouterie, en prothèse dentaire pour la finition des instruments scientifiques et pour diverses utilisations industrielles.

POURQUOI LE RHODIAGE ?

On sait que les articles de bijouterie et d'orfèvrerie en argent noircissent sous l'effet des sulfures présents dans l'atmosphère. On a cherché depuis longtemps à éviter ce noircissement en déposant sur l'argenterie une couche mince d'un métal blanc inaltérable à l'air. Le choix des chercheurs s'est finalement porté sur le rhodium.

En voici les raisons :

- **la couleur du rhodium** se rapproche beaucoup de celle de l'argent. L'examen à la lumière blanche de divers dépôts électrolytiques de métaux montre qu'àuprès de l'argent le chrome paraît bleu, le nickel jaune, que le platine et le palladium sont gris. Seul le rhodium ressemble réellement à l'argent, bien qu'il offre une teinte légèrement plus grises,

- **la dureté de ce métal** à l'état de dépôt électrolytique (environ 900HV), comparable à celle du verre, est de 6 à 8 fois plus élevée que celle des alliages d'argent utilisés en orfèvrerie (environ 130 HV). Cette propriété confère au rhodium une appréciable résistance à l'usure,

- **son pouvoir réflecteur** est très élevé et le situe immédiatement derrière l'argent, avant le platine et l'or,

- il possède, comme nous l'avons vu, une grande **résistance à la corrosion**,

- enfin, les bains électrolytiques de rhodium sont d'un **emploi plus aisé** que ceux des autres métaux de la mine du platine.

EQUIPEMENT

Les bains de rhodiage sont à base de sulfate, de phosphate ou de sulfamate de rhodium. Les bains pour les dépôts décoratifs destinés à la bijouterie sont des bains à base de phosphate jugés plus blanc, alors que les autres industries utilisent préférentiellement

les deux autres bases.

① Les anodes nécessaires au fonctionnement du bain :

Il convient d'utiliser des anodes en titane platiné car les anodes en platine pur sont beaucoup plus onéreuses et moins résistantes mécaniquement car plus fines. Le rapport de la surface cathode (pièce) sur anode doit être au minimum de 1/1.

② **L'appareillage** nécessaire peut se trouver aisément chez les fournisseurs de matériel pour galvanoplastie.

Il se compose des éléments suivants :

- une cuve de rhodiage en verre Pyrex, porcelaine, matière plastique,
- une filtration constante au travers d'un filtre en polypropylène de 5 à 10 microns est recommandée pour les volumes importants,
- le chauffage par bain marie ou thermoplongeurs,
- des hottes aspirantes sont vivement recommandées,
- un thermostat afin de maintenir la température constante,
- un redresseur de courant, équipé d'un voltmètre et d'un ampèremètre adaptés aux surfaces à traiter.

EPAISSUR DU DÉPOT

L'épaisseur du dépôt à réaliser dépend essentiellement des conditions d'utilisation de l'objet à rhodier, et que le rhodiage industriel exige en général une couche de rhodium beaucoup plus importante que le rhodiage décoratif. L'épaisseur de rhodiage décoratif ne dépasse pas un micron et se tient généralement entre 0,05 et 0,3 microns. Les dépôts industriels sont souvent compris entre 1 et 5 microns, mais peuvent parfois atteindre des épaisseurs beaucoup plus grandes.

PRÉPARATION DES PIÈCES

Les dépôts du rhodium étant généralement très minces, leur aspect dépend en partie de l'état de surface du métal sous-jacent. Pour obtenir un dépôt brillant, il convient par conséquent que le métal de base soit parfaitement poli.

- ① Dégraissage aux solvants chlorés ou dans une lessive alcaline avec ultrasons,
- ② Rinçage à l'eau de ville
(si dégraissage en lessive effectué)
- ③ Dégraissage électrolytique cathodique dans un bain alcalin
- ④ Rinçage à l'eau de ville
- ⑤ Dépassivation dans une solution d'acide sulfurique à 5% dans de l'eau distillée.

DÉPÔT D'UNE SOUS-COUCHE

Le nickel et l'argent peuvent être rhodiés directement. Il est souhaitable sur les métaux cuivreux, fer et acier, d'interposer une sous-couche de nickel ou d'argent afin d'obtenir un aspect brillant, une résistance aux frottements plus importante et d'améliorer la tenue à la corrosion.

Cependant, il faut rester vigilant quant à l'utilisation du nickel. La réglementation européenne, qui est décrite dans la directive 94/27/CE tend à imposer pour tous les objets en contact prolongé avec la peau l'interdiction de l'utilisation de produits relargant plus de nickel que la limite de $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$. (Point technique ENGELHARD-CLAL N°3)

Certains métaux, tels que l'acier, le zinc, l'aluminium, le plomb, l'étain et les alliages étain-plomb, ne peuvent pas être rhodiés directement et nécessitent des gammes de préparations particulières. L'épaisseur des sous-couches de nickel et d'argent varie sui-

vants divers critères et doit être traitée au cas par cas. L'assistance technique de la société ENGELHARD-CLAL se tient à votre disposition pour toute information complémentaire.

LE RHODIAGE PROPREMENT DIT

Les résultats donnés par un bain de rhodiage dépendent d'un certain nombre de facteurs, dont les principaux sont les suivants :

- 1 - La concentration du bain en rhodium.
- 2 - La température du bain.
- 3 - La densité de courant.
- 4 - La teneur en acide du bain.
- 5 - L'agitation
- 6 - La présence de certaines impuretés.

Les facteurs n° 4 et 6 n'interviennent pas dans un bain neuf, celui-ci ne devant contenir ni impuretés, ni excès ou faible teneur d'acide.

Voici comment les résultats varient en fonction de ces facteurs :

Voir page 4

ENGELHARD-CLAL par l'intermédiaire de Joliot est en mesure de vous proposer l'équipement et les bains afin de réaliser vos dépôts (pour de faible capacité : 1l) :

Dépôt électrolytique :

- Redresseur " RHODIACLA2 ", préreglé pour dégraissage et rhodiage
- Bain de Rhodium P 100 (1l)
- Bain de dégraissage D 1107

Dépôt au tampon :

Stylo pour dépôts sélectifs : permet des dépôts de rhodium

	Concentration en rhodium	Température	Densité du courant
Qualité du dépôt	Une trop forte concentration en rhodium nuirait à la qualité du dépôt. Il est préférable, pour les dépôts épais, de ne pas dépasser 10 g/l.	Le dépôt est de bonne qualité dès la température ambiante. Dans le cas des dépôts épais, une température mal appropriée peut causer des tensions internes dans la couche de Rhodium. Les températures optimales sont comprises entre 20°C et 45°C pour les dépôts minces et entre 35°C et 50°C pour les dépôts épais.	Dans les bains à faible concentration en rhodium, la blancheur du dépôt augmente avec la densité de courant. Dans les bains destinés à la réalisation de couches épaisses, une trop forte densité de courant risquerait de produire un dépôt spongieux. Les densités de courant optimales sont comprises entre 5 A/dm ² pour les couches minces et entre 0,5 et 2 A/dm ² pour les dépôts épais.
Vitesse de dépôt (? par min.)	La vitesse de dépôt augmente avec la concentration en rhodium.	La vitesse de dépôt augmente avec la température.	La vitesse de dépôt augmente avec la densité de courant.
Rendement (mg A/min.)	Le rendement augmente avec la concentration en rhodium.	Le rendement augmente avec la température.	Le rendement diminue quand la densité de courant augmente.

RECUPERATION DES BAINS USAGES

Le prix du rhodium étant très élevé, les bains de rhodiage usagés ne doivent pas être jetés avant d'avoir récupéré les dernières quantités de métal qu'ils contiennent encore.

Grâce à sa longue expérience du traitement des cendres d'orfèvres, boues et résidus de toutes sortes contenant des métaux précieux, COOKSON CLAL est en mesure de récupérer au maximum le rhodium contenu dans de telles solutions et se tient à la disposition des utilisateurs de bains de rhodiage pour racheter leurs bains usagés aux meilleures conditions.

Concernant le traitement des bains de faibles volumes (< 60l), nous vous conseillons, pour des raisons de coût, d'attendre d'avoir suffisamment de métal avant d'envisager un retraitement.

CONCLUSION

Le rhodium a été préféré au platine et au palladium pour les dépôts galvaniques, désignés sous le terme " rhodiages ", au cours de ces dernières années, à cause de sa grande dureté et de ses propriétés de résistance à l'usure. Il est actuellement reconnu couramment comme le matériau le plus satisfaisant pour le durcissement des métaux du groupe de platine et de l'or.

Le service technique

CooksonCLAL