

A Review on Rhodium Electrodeposition from Different Electrolytes

Vida Ghayour, Shahin Khameneh Asl

Department of metallurgy, Tabriz University, P. O. Code: 51666-14766, Tabriz, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 26-11-2022

Accepted: 04-01-2023

Available online: 16-01-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.4.3

Keywords:

Electroplating

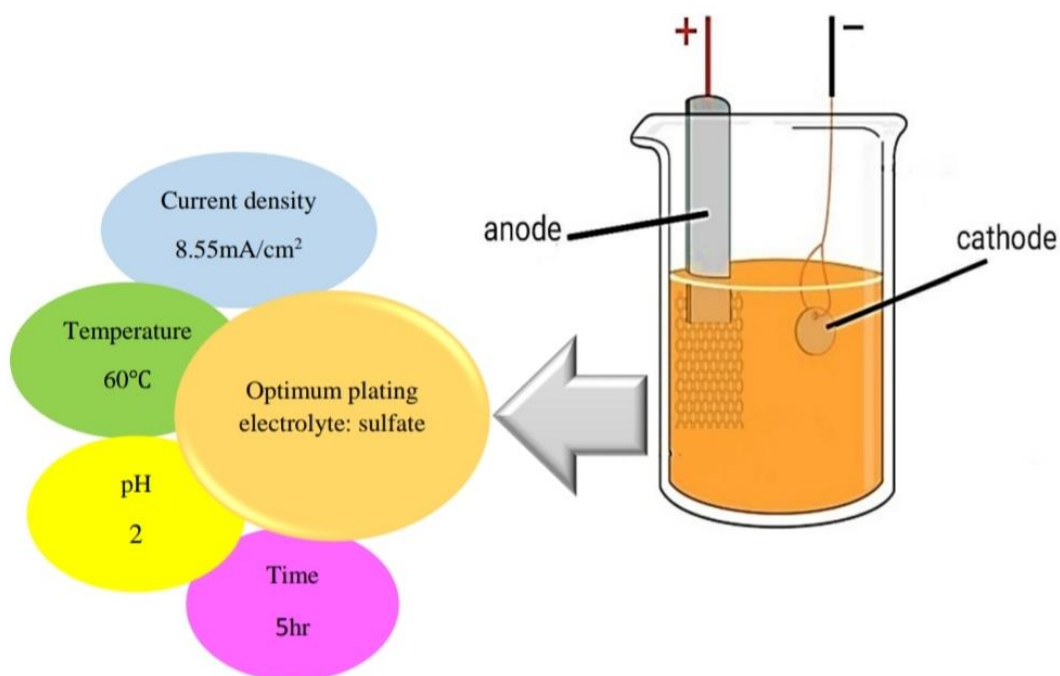
Rhodium

Bath

Coating Conditions

ABSTRACT

Rhodium element is a noble and expensive metal used in many decorative and sometimes engineering works. In this article, the important aspects of rhodium element electroplating have been discussed. The various baths used in the rhodium electroplating process have been described. Also, the effect of some parameters such as current density, temperature, pH value and effect of plating time on the deposition rate and the quality of created coating has been investigated and compared. These studies show that the optimal bath for rhodium element electroplating is the sulfate; which is obtained on the copper substrate at a current density of 8.55 mA/cm^2 , temperature of 60°C , $\text{pH}=2$ and plating time of 20 min.



*Corresponding author: khameneh@tabrizu.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



مروری بر پوشش‌دهی الکتریکی فلز رودیم با استفاده از حمام‌های الکترولیتی مختلف

ویدا غیور^۱، شاهین خامنه اصل^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۶۶-۱۴۷۶۶

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۶۶-۱۴۷۶۶

چکیده

عنصر رودیم جزء فلزات نجیب و گران قیمت محسوب می‌شود و در بسیاری از کارهای تزئینی و بعضاً مهندسی کاربرد دارد. در این مقاله به موارد مهم آبکاری الکتریکی عنصر رودیم پرداخته شده است و حمام‌های مختلفی که تا به حال در فرآیند پوشش‌دهی الکتریکی عنصر رودیم به کار گرفته شده است، شرح داده شده‌اند. همچنین، تاثیر برخی از عوامل از قبیل چگالی جریان، دما، مقدار pH و تاثیر زمان حمام آبکاری بر روی کیفیت و نرخ پوشش ایجاد شده، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که حمام بهینه برای آبکاری الکتریکی عنصر رودیم، سولفات است؛ که در چگالی جریان $8/55 \text{ mA/cm}^2$ ، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار $\text{pH}=2$ و زمان آبکاری ۲۰ دقیقه بر روی زیرلایه مس حاصل می‌شود.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.4.3

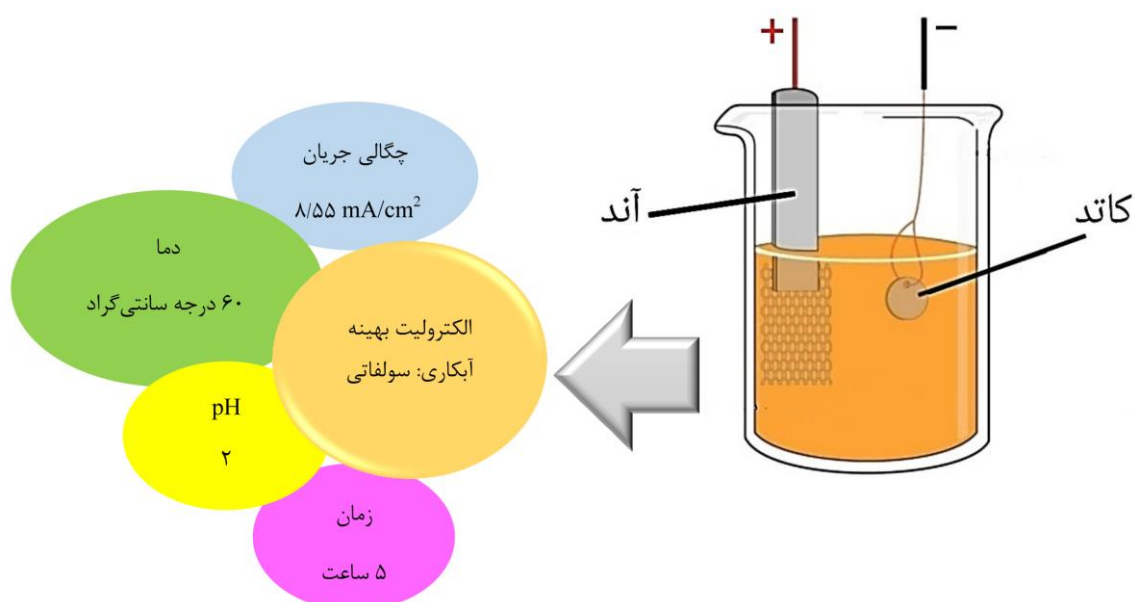
واژه‌های کلیدی:

آبکاری الکتریکی

رودیم

حمام

شرایط پوشش



۱- مقدمه

عنصر رودیم فلزی نجیب و بسیار گران بها است که نشانه کوتاه آن Rh^۱ و عدد اتمی آن ۴۵ است. حالت فیزیکی این عنصر در شرایط استاندارد به صورت جامد بوده و ساختار بلوری آن مکعبی با وجوه مرکز پر^۲ است [۱]. رودیم یکی از شش فلز خانواده پلاتین است که به رنگ سفید مایل به نقره‌ای بوده و از قابلیت انعکاسی و مقاومت به خوردگی بالایی برخوردار است [۲]. این عنصر برای اولین بار در سال ۱۸۰۳ بعد از پالادیم، توسط شخصی به نام ویلیام هاید ولاستون^۳، کشف و نامگذاری شد. ولاستون کشف خود را با استفاده از پلاتین خام که احتمالاً از آفریقای جنوبی به دست آورده بود، در کشور انگلستان انجام داد. در این فرآیند وی ابتدا پلاتین را در محلول تیزاب سلطانی^۴ حل کرد و از آن پلاتین و سپس پالادیم را رسوب داد و ماده باقیمانده یک ماده قرمز رنگ به نام نمک کلرید رودیم بود که فلز رودیم به وسیله حرارت با گاز هیدروژن احیا شد. نام این عنصر از کلمه یونانی رودون^۵ به معنای گل سرخ گرفته شده است. استخراج صنعتی این عنصر بسیار دشوار و پیچیده است؛ چرا که این فلز در طبیعت به صورت ترکیبی با فلزات دیگر مانند پالادیم، نقره، پلاتین و طلا وجود دارد و فلزی نجیب است که به سختی گداخته می‌شود و بیشتر از معادن پلاتین به دست می‌آید [۱، ۳].

پوشش عنصر رودیم به دلیل درخشندگی، قابلیت انعکاس، سختی و مقاومت به خوردگی بالا به طور گسترده در مهندسی برق و الکترونیک استفاده می‌شود. یکی از کاربردهای اصلی رودیم در میدل های کاتالیزوری است که آلاینده های مضر از اگزوز خودروها را به مواد کم آلاینده تبدیل می‌کند. همچنین، عنصر رودیم به دلیل رنگ سفیدی که دارد به عنوان عنصر تزئینی بر روی انواع جواهرات پوشش داده می‌شود؛ که حتی یک لایه بسیار نازک رودیم می‌تواند درخشش قابل توجه و مقاومت بالایی در مقابل تیرگی به جواهرات بدهد. کاربرد دیگر رودیم به دلیل قابلیت انعکاس پذیری آن است که به صورت یک لایه نازک سطحی، به عنوان پوششی برای فیبرهای نوری، آینه‌های گران بها و منعکس کننده‌های چراغ ماشین استفاده می‌شود. همچنین، از دیگر کاربردهای این عنصر می‌توان به اجزاء ترموکوپل‌ها، الکترودهای سیستم جرقه‌زنی هواپیما، ظروف ضدحرارتی آزمایشگاه‌ها و اتصالات الکتریکی اشاره کرد [۱-۴].

هدف از این مقاله، مروری بر تحقیقات اخیر در مورد تاثیر عوامل مهم آبکاری از جمله چگالی جریان، دما، مقدار pH و زمان فرآیند بوده که از طریق حمام‌های مختلف رودیم پوشش داده شده است و می‌تواند دیدگاهی کامل از فرآیند پوشش دهی الکتریکی عنصر رودیم را ارائه دهد.

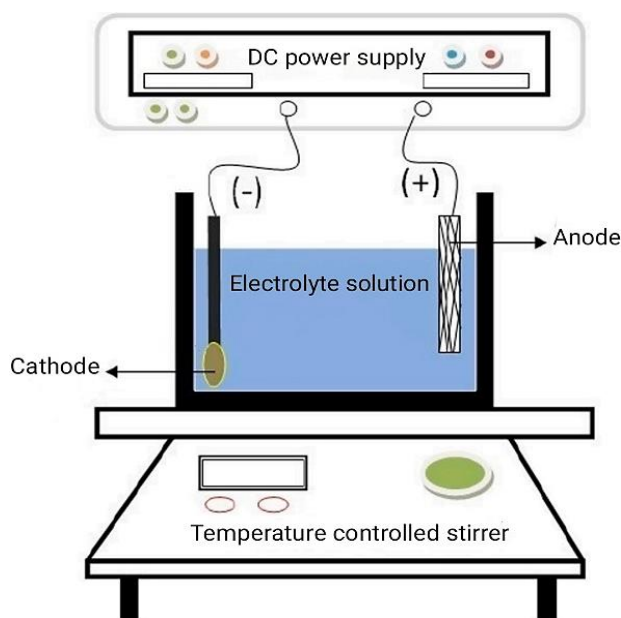
۲- فرآیند آبکاری عنصر رودیم

آبکاری الکتریکی با عبور جریان برق از میان محلول حاوی یون‌های فلزی و جسم فلزی به وسیله دو الکتروود تحت عنوان آند و کاتد انجام می‌گیرد [۵]. جسمی که قرار است آبکاری شود به قطب منفی جریان برق متصل شده و یون‌های فلزی محلول را به خود جذب می‌کند که به عنوان الکتروود کاتد است [۵، ۶]. از طرفی، الکتروود آند معمولاً فلزی است که با حل شدن در محلول حمام یون مورد نیاز پوشش را فراهم می‌کند. فرآیند پوشش دهی الکتریکی را با کنترل انواع متغیرها که شامل دما، چگالی جریان، مقدار pH و ترکیب و خلوص محلول‌های حمام تنظیم می‌شود [۵]. در شکل ۱ تصویر طرح‌واره از فرآیند آبکاری الکتریکی عنصر رودیم آورده شده است [۷].

در فرآیند آبکاری عنصر رودیم به دلیل سختی بالا و نیاز به جلوگیری از اتلاف فلز گران بها، کیفیت سطح از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین، در فرآیند پوشش دهی الکتریکی یکی از مهم ترین مراحل، آماده سازی سطح است. ظاهر و کیفیت پوشش سطح در درجه اول بستگی به بستری مناسب و تمیز دارد و زدودن اکسیدهای سطحی و پاک سازی سطح قبل از انجام فرآیند آبکاری بسیار ضروری است و باید قبل از فرآیند پوشش دهی انجام شود [۸].

۲-۱- مزیت فرآیند آبکاری رودیم

در حال حاضر، پوشش‌های رودیم را می‌توان با کندوپاش مغناطیسی^۶، لیزر پالسی و آبکاری الکتریکی ایجاد کرد [۹-۱۱].



شکل ۱: تصویر طرح‌واره از فرآیند آبکاری [۷].
Figure 1: Schematic of the electroplating process [7].

^۶ Magnetron Sputtering

^۱ Rhodium

^۲ Face-Centered Cubic

^۳ William Hyde Wollaston

^۴ Aqua regia

^۵ Rhodon

خلاصه شده است. جنس الکتروآند مورد استفاده در انواع الکترولیت فرآیند آبکاری رودیم از جنس پلاتین/پلاتین و یا تیتانیوم/پلاتین بوده است [۱۲ و ۱۳].

۳- تاثیر عوامل مختلف در فرآیند آبکاری رودیم

هدف از اعمال پوشش، افزایش خواص زیرلایه از جمله خواص سطحی و مکانیکی است. بنابراین، تاثیر برخی از عوامل از قبیل چگالی جریان، دما، مقدار pH و زمان پوشش‌دهی بر روی نرخ رسوب و خواص پوشش رودیم ایجاد شده بررسی شده است.

۳-۱- تاثیر چگالی جریان

در فرآیند آبکاری الکتریکی، پوشش یکنواخت نمونه بستگی به عامل توزیع جریان دارد و بین‌های فلزی در مکان‌های خاصی بر روی کاتد قرار می‌گیرند که این شرایط می‌تواند منجر به ایجاد ناپوستگی‌هایی به شکل منافذ، ترک و یا سایر ناهمواری‌ها شود. بنابراین، در آبکاری الکتریکی چگالی جریان نقش مهمی در ایجاد پوشش یکنواخت دارد؛ به طوری که، مقدار آن در سرتاسر کاتد از نقطه‌ای به نقطه دیگر متفاوت است و تمایل به تمرکز جریان در لبه‌های جسم بیشتر است [۱۷].

طبق قانون اول الکترولیز فارادی^۲، مقدار هر ماده‌ای که در یک الکتروآند رسوب می‌کند، نسبت مستقیمی با مقدار بار الکتریکی عبوری از مدار دارد [۱۷، ۱۸]. مقدار چگالی جریان نرخ پوشش را کنترل می‌کند و با افزایش آن، نرخ پوشش نیز افزایش یافته و سرعت آبکاری بیشتر شده که منجر به ایجاد پوششی ضخیم شده است. از طرف دیگر، چگالی جریان پایین منجر به حضور ناخالصی‌های بیشتری شده است. بنابراین، چگالی جریان باید در محدوده عملیاتی بهینه کنترل شود تا پوشش با ظاهری یکنواخت به دست آید. شکل ۲ رابطه بین چگالی جریان و نرخ پوشش ایجاد شده در حمام مخلوط سولفات-فسفات بر روی زیرلایه آلایژی مس-روی را نشان می‌دهد. که در چگالی جریان‌های ۰/۰۰۶۴ تا ۰/۱۲۷۴ A/cm² آبکاری شده است. سطح نمونه ۲ تیره و مایل به زرد است و سطح نمونه‌های ۱ و ۲ ناصاف بوده است و نمونه ۳ به رنگ خاکستری نقره‌ای بوده که به طور مساوی بر روی سطح توزیع شده است و سطح نمونه‌های ۴ و ۵ در مقایسه با نمونه اول دارای پوشش نازک‌تری هستند [۱۸].

شکل ۳ تصاویر SEM از سطح پوشش‌های رودیم بر روی زیرلایه آلایژی مس-روی در حمام مخلوط سولفات-فسفات را نشان داده است که در چگالی جریان‌های مختلف پوشش داده شده‌اند. در شکل ۳-a، b به دلیل آزاد شدن حباب‌ها در حین پوشش الکتریکی، سطح دارای منافذ بوده و به طور ناهموار پوشانده شده است و قسمت میانی نمونه تیره رنگ است. با این حال، پوشش ایجاد شده متراکم بوده است.

دو فرآیند اول نیاز به شرایط خلا و دستگاه‌های پرهزینه دارند و آبکاری الکتریکی می‌تواند جایگزینی مناسب برای ایجاد پوشش، بر روی سطح یک ماده رسانا در محلول‌های آبی دما پایین باشد. بنابراین، فرآیند آبکاری الکتریکی در مقایسه با دو فرآیند دیگر چندین مزیت مهم دارد که به شرح زیر است:

۱. فرآیند کم‌هزینه بوده و تجهیزات نسبتاً ساده و در دسترس دارد.
۲. دمای نسبتاً کم فرآیند، تشکیل لایه‌های بسیار بلوری با تنش‌های پسماند کمتری را در پوشش فراهم می‌کند.
۳. ضخامت و ریزساختار پوشش را می‌توان با فرآیند آبکاری الکتریکی کنترل کرد [۱۲].

۲-۲- انواع الکترولیت آبکاری

تا کنون آبکاری رودیم از محلول‌های اسیدی مختلف، مانند محلول‌های پایه سولفات، فسفات، کلرید، نیترات، مخلوط سولفات-فسفات، فلوروبورات و سولفات‌های انجام شده است. اما امروزه تنها از چند الکترولیت به عنوان محلول‌های جدید تجاری آبکاری رودیم استفاده می‌شود که عبارتند از:

۱. حمام‌های فسفاتی: مناسب برای پوشش‌های بسیار سفید با قابلیت انعکاسی
 ۲. حمام‌های سولفاتی: عموماً مناسب برای صنعت جواهرسازی
 ۳. حمام‌های مخلوط سولفات-فسفات: عموماً مناسب برای کاربرد تزئینی [۱۲، ۱۳].
- ویزبرگ^۱ [۱۲] گزارش داده است که از محلول سولفات-فسفات، می‌توان برای ایجاد پوشش‌های رودیم کمی سفیدتر و روشن‌تر در صنایع جواهرات و ظروف نقره استفاده کرد که امروزه عموماً از نیکل براق به عنوان زیرلایه برای آبکاری رودیم تزئینی استفاده می‌شود؛ که این زیرلایه یک بستر براق برای رودیم فراهم می‌کند و سبب جذب بهتر و سریع‌تر عنصر رودیم به سطح فلز می‌شود. به طور کلی، پوشش آبکاری شده رودیم بر روی جواهر عموماً ۰/۰۵ تا ۰/۱۳ میکرومتر ضخامت دارد و در مدت ۲۰ ثانیه تا یک دقیقه در ولتاژی حدود ۶ ولت در حمام‌های جدید سولفاتی، فسفاتی و مخلوط سولفات و فسفات با فرمول‌بندی جدول ۱ حاصل می‌شود [۱۲].
- برای ایجاد پوششی از عنصر رودیم با استفاده از حمام‌های مختلف، عموماً از مخزن‌هایی از جنس شیشه، پیرکس، پلاستیک یا فولادهایی با روکش پلاستیک استفاده می‌شود. بر اثر انجام فرآیند آبکاری به مرور زمان غلظت رودیم در مخزن کاهش می‌یابد که باید بعد از انجام هر فرآیند پوشش‌دهی، مقدار رودیم و رنگ محلول کنترل شود و در صورت نیاز محلول تازه‌ای به حمام اضافه شود [۱۲]. در جدول ۲ انواع الکترولیت جهت آبکاری رودیم، عوامل پوشش و کیفیت سطح

² Michael Faraday

¹ Alfred M. Weisberg

جدول ۱: فرمول بندی الکترولیت های جدید آبکاری رودیم [۱۲].

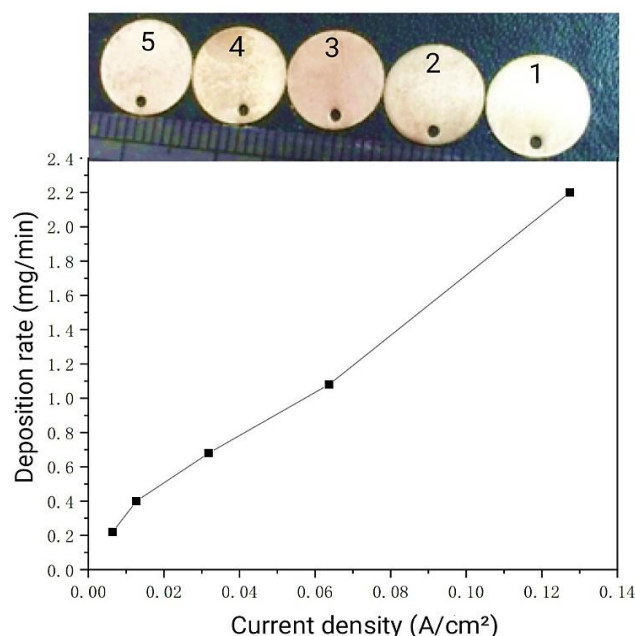
Table 1: Formulation of different rhodium plating electrolytes [12].

Type of electroplating bath	Rhodium concentrate	acid
Phosphate rhodium	Phosphate (2g/l)	Phosphoric acid, 85% CP grade (40-80ml/l)
Sulfate rhodium	Sulfate (1.3-2g/l)	Sulfuric acid, 95% CP grade (25-80ml/l)
Phosphate-sulfate rhodium	Phosphate (2g/l)	Sulfuric acid, 95% CP grade (25-80ml/l)

جدول ۲: مقایسه انواع مختلف الکترولیت آبکاری رودیم.

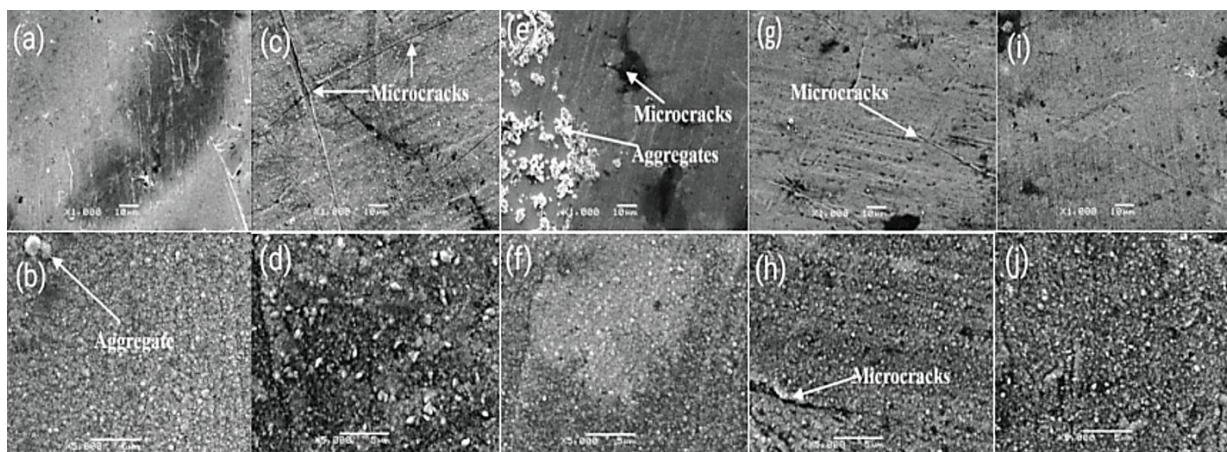
Table 2: Comparative of different types of rhodium plating electrolyt.

Electrolyte	Temperature (°C)	Current density (A/cm ²)	pH	Substrate	Quality	Applications	Ref.
Sulfate	40-50	0.02-0.1	<2	Ni	Bright, White	Jewelry	[12]
	45-50	0.01-0.03	<2	Ni, Ag	Imperfections by hydrogen evolution	Electronics industry	[12]
	25-65	0.01	-	Cu-Ru alloy	No voids & seams	Semiconductor	[14]
	40-60	0.0085-0.0128	1.9-2	Cu	Smooth & brightness at pH=2	Production of ¹⁰³ Pd	[21]
	30	0.025	0.1-0.6	Ti	High adhesion & brightness	Aircraft & aerospace parts	[26]
	25-70	0.05-0.1	-	Ag, Au, Pd, Ni	Thick coat with cracks	Electrical contacts	[15]
Phosphate	40-50	0.02-0.1	<2	Ni	White & bright	Jewelry	[12]
	25-70	0.03	-	Ni	Thick coat with cracks	Electrical contacts	[15]
Sulfate-phosphate	40-50	0.02-0.1	<2	Ni	White & bright	Jewelry	[12]
	0-60	0.03	-	Ag, Au, Pd, Ni	Thick coat with cracks	Electrical contacts	[15]
Chloride	40	0.0068-0.0171	<3.6	Cu	Smooth & highly reflective at pH=1-2	Production of ¹⁰³ Pd	[21]
	25	-	3	Au	-	Catalysis	[16]
Nitrate	25-50	0.03-0.5	-	Carbon fiber	Poorly & 30% deposition	Technical & technology	[13]
Fluoborate	25-70	0.03	-	Ag, Au, Pd, Ni	Thick coat with cracks	Electrical contacts	[15]
Sulphamate	25-70	0.03	-	Ag, Au, Pd, Ni	Thick coat with cracks	Electrical contacts	[15]



شکل ۲: تاثیر چگالی جریان بر نرخ پوشش رودیم ایجاد شده بر روی زیرلایه آلیاژی مس-روی در الکترولیت سولفات-فسفات [۱۸].

Figure 2: Effect of current density on rhodium deposition rate on the copper-zinc alloy substrate from sulfate-phosphate electrolyte [18].

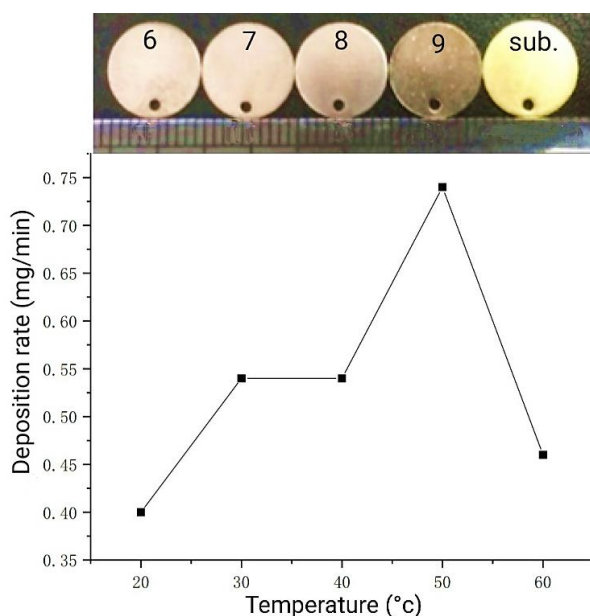


شکل ۳: تصاویر SEM از فرآیند آبریزی رودیم در الکترولیت سولفات-فسفات بر روی زیرلایه آلیاژ مس-روی در چگالی جریان‌های مختلف: (a, b) 0.1274 A/cm^2 , (c, d) 0.0637 A/cm^2 , (e, f) 0.0318 A/cm^2 , (g, h) 0.0127 A/cm^2 , (i, j) 0.0064 A/cm^2 [۱۸].

Figure 3: SEM images of rhodium electroplating process from sulfate-phosphate electrolyte on the copper-zinc alloy substrate at different current density: a, b) 0.1274 A/cm^2 , c, d) 0.0637 A/cm^2 , e, f) 0.0318 A/cm^2 , g, h) 0.0127 A/cm^2 , i, j) 0.0064 A/cm^2 [18].

۳-۲- تاثیر دما

رابطه بین دمای حمام و نرخ پوشش در حمام سولفات-فسفات بر روی آلیاژ مس-روی در شکل ۴ نشان داده شده است. دمای حمام از ۲۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد متغیر بوده و از دمای ۳۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد، چگالی جریان مقدار ثابت 0.127 A/cm^2 است. در دمای پایین ۲۰ سانتی‌گراد، نرخ پوشش حدود 0.4 mg/min بوده و در دمای حمام ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد نرخ پوشش تقریباً مقدار ثابتی است. [۱۸].



شکل ۴: تاثیر دمای حمام بر نرخ پوشش رودیم ایجاد شده بر روی زیرلایه آلیاژ مس-روی در الکترولیت سولفات-فسفات [۱۸].

Figure 4: Effect of bath temperature on rhodium deposition rate on the copper-zinc alloy substrate from sulfate-phosphate electrolyte [18].

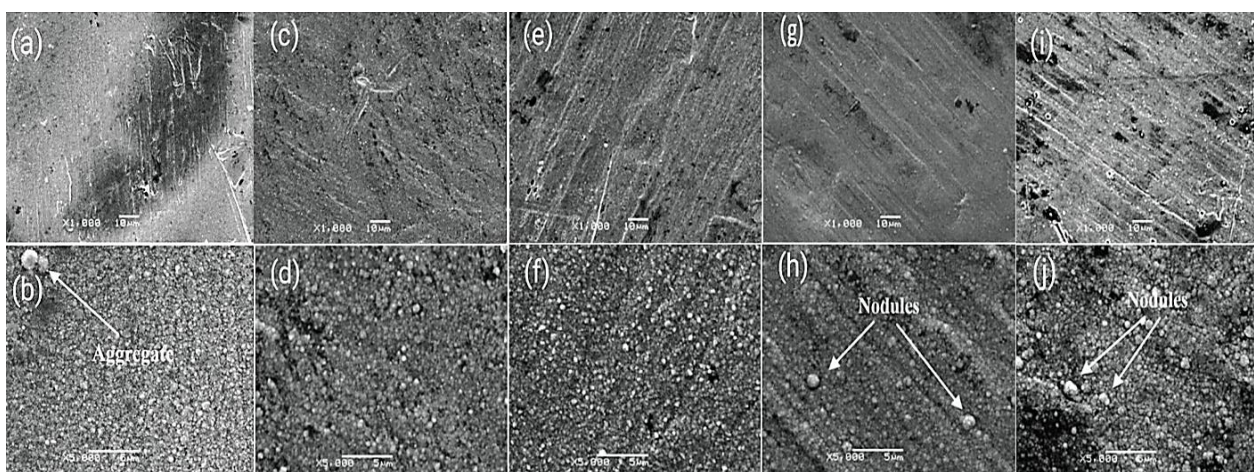
در شکل ۳-b یک توده بزرگی مشاهده می‌شود که به دلیل چگالی جریان بالا ایجاد شده است که این چگالی جریان بالا می‌تواند منجر به افزایش واکنش رودیم و هیدروژن شود. در شکل ۳-d, c, ریزترک‌هایی روی سطح دیده می‌شود و سطح پوشش ناهموار است. برخی از ذرات به شکل نامنظم با اندازه حدود ۱ میکرومتر به طور تصادفی بر روی سطح توزیع شده‌اند. با کاهش چگالی جریان، مقدار زیادی توده و ریزترک‌ها روی سطح ایجاد شده است که در شکل ۳-f, e قابل مشاهده هستند. در شکل ۳-g, h با کاهش چگالی جریان، پوشش متراکم شده و در چگالی جریان پایین، تعداد کمی ریزترک مشاهده می‌شود و بیشتر قسمت‌های سطح به طور یکنواخت پوشیده شده است؛ اما در بخش‌های کوچکی از سطح پوشش، ریزترک‌های ریزی وجود دارند. پوشش ایجاد شده در شکل ۳-i, j در کمترین چگالی جریان یعنی 0.0064 A/cm^2 تشکیل شده است و سطح پوشش حاوی ذرات ریز رودیم بوده و ریزترکی دیده نمی‌شود. اندازه توده‌ها و ذرات روی سطح با کاهش چگالی جریان، کاهش یافته است و سطح پوشش یکنواخت است. در طول فرآیند پوشش‌دهی الکتریکی، تصاعد هیدروژن در طول آبریزی غیرقابل اجتناب بوده و بخشی از هیدروژن به شکل اتم یا مولکول وارد رسوب می‌شود و در انتهای آبریزی نیز به شکل H_2 وارد پوشش شده و باعث ایجاد ریزترک‌ها شده است. از سوی دیگر، تشکیل ریزترک‌ها ممکن است در نتیجه تغییرات حجمی ناشی از جذب هیدروژن یا تنش‌های پسماند در طول فرآیند آبریزی الکتریکی باشد. در نهایت کیفیت پوشش الکتریکی رودیم در چگالی جریان پایین به دلیل سرعت آهسته فرآیند پوشش‌دهی، مطلوب بوده است [۱۸]. بنابراین، محدوده چگالی جریان بهینه برای حمام آبریزی بستگی به ترکیب الکترولیت، شرایط فرآیند و نوع آبریزی دارد [۱۷].

ایجاد شده است و دو توده هم دیده می شود [۱۸]. در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، منافذ و ترک های زیادی روی سطح پوشش ظاهر شده است و ذرات روی سطح درشت بوده و شکل کروی دارند و به دلیل افزایش شدید چگالی هسته زایی در این دمای بالا، ذرات به طور هم زمان رشد کرده و کلوخه یا گره ایجاد شده است و سطح دارای گره ها و ذراتی با اندازه های مختلف می باشد که در شکل های j-۵، i نشان داده شده است. بدین ترتیب، با افزایش دمای حمام، سرعت رشد بلور بیشتر شده که منجر به ایجاد منافذ و بلورهای درشت می شود. همچنین، باعث افزایش غلظت گونه های احیا در لایه نفوذی شده که در نتیجه، افزایش نرخ پوشش را به همراه داشته است [۲۰].

در شکل ۶-a, b، تصاویری از فرآیند پوشش دهی الکتریکی رودیم در روی زیرلایه مس، در حمام سولفات نشان داده شده است. هر دو پوشش در چگالی جریان ۸/۵۵ mA/cm² و مقدار pH ثابت ۲ ایجاد شده است. همچنین، ۵ گرم اسید سولفامیک به عنوان بافر به حمام سولفات رودیم اضافه شده است. پوشش های مربوط به شکل ۶-a در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و b در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تشکیل شده است. پوشش ایجاد شده در حمام سولفاتی دما پایین نشان دهنده کیفیت پایین پوشش از نظر شوک حرارتی است. به طوریکه، آزمایشات شوک حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت انجام گرفته است و سپس نمونه ها در آب سرد با دمای ۱۵ درجه سانتی گراد غوطه ور شده اند. در شکل ۶-a پوشش ایجاد شده در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در اثر شوک حرارتی پودری شده و ترک هایی تشکیل شده است. شکل ۶-b در چگالی جریان و مقدار pH یکسانی پوشش داده شده است و تنها مقدار دما به ۶۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته است که کیفیت پوشش ایجاد شده در مقایسه با دمای ۴۰ درجه سانتی گراد، کیفیت مطلوبی را داشته است.

با افزایش دمای حمام تا ۵۰ درجه سانتی گراد، نرخ پوشش بیشترین مقدار یعنی حدود ۰/۷۴ mg/min را نشان داده که این مقدار در دمای بالای ۶۰ سانتی گراد، به طور چشمگیری کاهش یافته است. در دمای پایین حمام، به صورت چشمی مشاهده شده است که سطح پوشش روشن تر و سفید تیره ای است. با این حال، در دمای بالا سطح نمونه به رنگ مات تبدیل شده و سوراخ های کوچک و ریز ترک های زیادی ناشی از آزاد شدن حباب های هیدروژن در طول فرآیند آبکاری الکتریکی ایجاد شده است که نشان دهنده تصاعد سریع هیدروژن در دماهای بالا حمام است [۱۸]. افزایش دمای حمام باعث افزایش اندازه بلور شده است. با افزایش دمای حمام، حلالیت و در نتیجه میزان انتقالات یونی افزایش یافته که باعث افزایش رسانایی محلول می شود [۱۷]. به طور کلی، دمای بالاتر باعث افزایش تولید یون برای کاتد، کاهش انرژی فعال سازی برای هسته زایی و کاهش گرانبوی الکترولیت از نظر جنبشی می شود [۱۹].

شکل ۵ تصاویر SEM از سطح پوشش های رودیم حمام سولفات-فسفات را بر روی زیرلایه آلیاژی مس-روی نشان می دهد که در دماهای مختلف در چگالی جریان ثابت ۰/۱۲۷ A/cm² پوشش داده شده است. در شکل ۵-b, c، پوشش ایجاد شده در دمای پایین ۲۰ درجه سانتی گراد بوده که دارای سطحی یکنواخت، متراکم و ذرات ریز رودیم است. در دمای حمام ۳۰ درجه سانتی گراد، نیز سطح صاف و متراکم است و توده هایی روی سطح وجود دارند؛ اما ریزتر کی دیده نمی شود که در شکل ۵-d, c آورده شده است. همچنین، شکل ۵-e, f ذرات ریز زیادی روی سطح قابل مشاهده اند و پوشش ایجاد شده متراکم و ناهموار بوده است؛ بنابراین، در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد، سطح پوشش شبیه دمای ۳۰ درجه سانتی گراد بوده است. شکل ۵-g, h مربوط به دمای حمام ۵۰ درجه سانتی گراد می باشد که در مقایسه با دماهای پایین حمام، یعنی ۲۰ تا ۴۰ درجه سانتی گراد، پوششی یکنواخت تر و با ضخامتی مناسب تر



شکل ۵: تصاویر SEM از فرآیند آبکاری رودیم در الکترولیت سولفات-فسفات-مس روی زیرلایه آلیاژی مس-روی در دماهای مختلف: (a, b) ۲۰، (c, d) ۳۰، (e, f) ۴۰، (g, h) ۵۰، (i, j) ۶۰ درجه سانتی گراد [۱۸].

Figure 5: SEM images of rhodium electroplating process from sulfate-phosphate electrolyte on the copper-zinc alloy substrate at different temperature: a, b) 20, c, d) 30, e, f) 40, g, h) 50, i, j) 60 C° [18].

تغییرات pH از بافر استفاده شده است [۱۷]. هدف اصلی اندازه‌گیری pH در آبکاری الکتریکی، کنترل قلیایی و اسیدی بودن یک حمام است؛ که سبب عملکرد مطلوب حمام و کیفیت مطلوب پوشش می‌شود. در عملکرد عادی حمام‌های آبکاری، تغییرات pH بسیار آهسته است و اندازه‌گیری یک بار در روز حتی در حمام‌هایی که بزرگ هستند و به طور مداوم کار می‌کنند، کافی است؛ از طرفی، ثبت مداوم pH در اکثر حمام‌های آبکاری معمولی انجام نمی‌شود؛ به جز در مواردی که از آندهای نامحلول استفاده شود، تنظیم pH ضروری بوده است [۲۰]. همچنین، کاهش زیاد pH باعث آزاد شدن هیدروژن و تجمع یون‌های هیدروژن در مجاورت کاتد می‌شود که این امر سبب رسوب هیدروژن به همراه یون‌های فلزی بر روی کاتد شده و خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد. واکنش‌های رسوب فلز و احیا هیدروژن به صورت رقابتی در سطح کاتد انجام می‌شوند؛ بنابراین، قسمتی از جریان اعمالی صرف احیا هیدروژن در سطح کاتد شده و با افزایش pH غلظت هیدروژن در محلول و در نتیجه احیای آن کاهش یافته و راندمان جریان کاتدی افزایش می‌یابد و هیدروژن کمتری جذب می‌شود [۲۴، ۲۰]. به طور کلی، مقدار محدوده بهینه برای pH، در یک حمام سولفات رودیم ۱-۲ است و با افزودن محلول سولفات رودیم به حمام آبکاری مقدار آن در طول فرآیند پوشش‌دهی کنترل می‌شود و اگر مقدار pH محلول الکترولیت بیشتر از محدوده بهینه باشد، سبب سرعت بخشیدن به فرآیند تخریب پوشش می‌شود [۲۳، ۲۲].

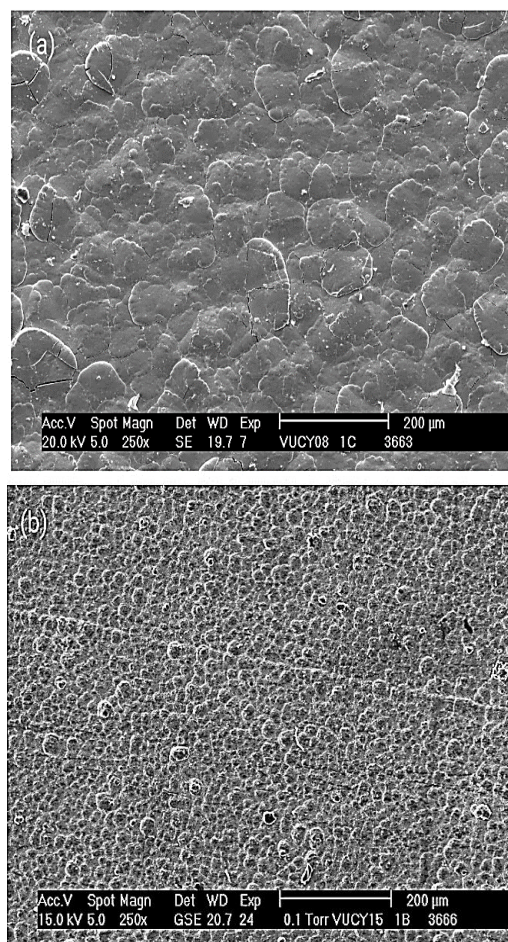
۴-۳- تاثیر زمان

آبکاری الکتریکی توسط قانون الکترولیز فارادی بیان شده است (رابطه ۱).

$$Q = I \times t \quad (1)$$

که در رابطه ۱ Q بار عبوری، I جریان عبوری و t زمان عبور جریان است [۲۵].

ضخامت پوشش به طور مستقیم با افزایش زمان آبکاری بیشتر می‌شود و نرخ پوشش ایجاد شده بر روی سطح کاتد افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش زمان آبکاری فرصت جذب یون‌های موجود در الکترولیت، بر روی سطح کاتد بیشتر شده و سختی پوشش افزایش می‌یابد [۲۶]. در شکل ۷ تاثیر زمان آبکاری بر بازده جریان در حمام سولفاتی نشان داده شده است. پوشش رودیم در چگالی جریان ثابت 25 mA/cm^2 و $\text{pH} = 0.6$ و دمای ثابت 30°C درجه سانتی‌گراد بر روی زیرلایه تیتانیم آندایز شده در بازه‌های زمانی مختلف ایجاد شده است؛ که مشاهده می‌شود با افزایش زمان پوشش‌دهی تا 40 دقیقه، بازده جریان آبکاری افزایش یافته است [۲۶].



شکل ۶: پوشش رودیم در الکترولیت سولفاتی بر روی زیرلایه مس در دماهای: (a) 40°C و (b) 60°C درجه سانتی‌گراد [۲۱].

Figure 6: Rhodium coating on sulfate electrolyte on the copper substrate at temperatures: a) 40°C , b) 60°C [21].

لازم به ذکر است هر دو پوشش ایجاد شده در حمام سولفاتی در دماهای 40°C و 60°C درجه سانتی‌گراد پوششی صاف و درخشان بوده است [۲۱]. به طور کلی، مقدار دمای بهینه برای فرآیند آبکاری رودیم در یک حمام الکترولیتی سولفاتی در محدوده 30°C - 60°C درجه سانتی‌گراد است که باید در حین انجام فرآیند کنترل شود و هدف از کنترل دما دستیابی به پوششی بدون تخلخل و براق و درخشان بوده است [۲۳، ۲۲].

۳-۳- تاثیر pH

در فرآیند آبکاری الکتریکی، تمام محلول‌های آبی حاوی یون‌های فلزی و هیدروژن هستند. pH یک عامل مهم برای کنترل کیفیت در عملیات آبکاری الکتریکی است [۲۰]. در حالت کلی مقدار pH بستگی به ترکیب حمام دارد و برای دستیابی به نتیجه بهتر و ایجاد تعادل بین فرآیندهای مختلف اکسایش و کاهش مقدار آن باید کنترل شود [۲۰، ۱۷]. در بعضی از موارد به جهت حداقل رساندن

۸/۵۵ mA/cm²، دما ۶۰ درجه سانتی گراد، pH=۲ و مدت زمان ۲۰ دقیقه بر روی زیرلایه مس پوشش داده شده است.

- با افزایش دما و چگالی جریان، غلظت گونه‌های احیا در لایه نفوذی بیشتر شده که در نتیجه افزایش نرخ پوشش را به همراه داشته است.

- با افزایش دما، پوشش ایجاد شده دارای سطحی صاف و یکنواخت بوده است؛ اما افزایش بیشتر دما، سبب تشکیل گره‌های زیادی بر روی سطح شده و کاهش شدید نرخ پوشش را به همراه داشته است.

- با افزایش pH، چگالی جریان به صورت جزئی و نرخ پوشش افزایش یافته است.

- با افزایش زمان آبکاری ضخامت پوشش افزایش یافته و سختی پوشش نیز بیشتر شده است؛ اما در ضخامت‌های بیشتر از حد معقول، پوشش با ترک و پوسته پوسته شدن همراه بوده است.

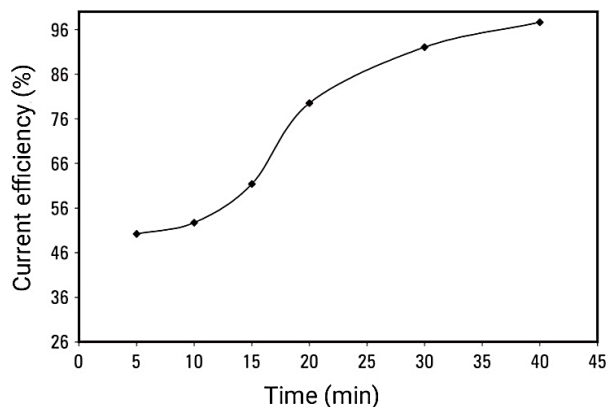
- به طور کلی، برای مقدار pH و زمان آبکاری محدودیت مشخصی وجود ندارد؛ اما بسته به نوع الکترولیت حمام آبکاری، ضخامت مورد نظر و کیفیت پوشش، این محدودیت‌ها باید مشخص شوند.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از بخش مروری پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد مهندسی است که در آزمایشگاه خوردگی و پوشش‌کاری گروه مهندسی مواد دانشگاه تبریز انجام شده است. به این وسیله نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی انجام شده توسط اساتید و دانشجویان همکار برای انجام پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارد.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان گزارش نشده است.



شکل ۷: تاثیر زمان بر بازده جریان در الکترولیت سولفاتی بر روی زیرلایه تیتانیوم آندایز شده [۲۴].

Figure 7: Effect time on current efficiency from sulfate electrolyte over titanium substrate [24].

به طور کلی، اگر ضخامت پوشش بیشتر از حد معقول باشد منجر به ایجاد ترک و پوسته پوسته شدن پوشش می‌شود. امروزه، به دلیل هزینه بالای فلزات گروه پلاتین، سعی بر این بوده است که پوشش‌ها در عین حفظ خواص در نازک‌ترین حالت ممکن باشند [۲۷].

۴- نتیجه‌گیری

عواملی مانند چگالی جریان، دما، مقدار pH و زمان فرآیند آبکاری نقش بسیار مهمی در عملکرد فرآیند پوشش‌دهی دارند. بنابراین، برای دستیابی به شرایط آبکاری با کیفیت بالا، این عوامل باید به درستی مطالعه شوند. کنترل این عوامل برای فرآیند آبکاری بسیار مهم است و می‌تواند در تنظیم شرایط بهینه برای فرآیند آبکاری کمک کند. با توجه به هر یک از موارد زیر می‌توان شرایط بهینه آبکاری، برای تشکیل پوششی مطلوب از عنصر رودیم را تعیین کرد:

- در میان حمام‌های مختلف فرآیند آبکاری رودیم، الکترولیت سولفاتی بهترین نوع حمام برای پوشش رودیم است که برای موارد صنعتی کاربرد دارد و تحت شرایط بهینه که شامل چگالی جریان

۵- مراجع

1. P. Parson, G. Dixon, "The periodic table: a visual guide to elements", Quercus Publishing Inc, New York, 302-307, 2014.
2. R. Rudolf, B. Budic, D. Stamenkovic, M. Colic, A. Ivanic, B. Kosec, "Rhodium plating-experimental study", Metal. 52, 337-340, 2013.
3. G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, "Handbook on the Toxicology of Metals", Elsevier Science Academic Press, USA, 2, 1143-1174, 2015.
4. M. Pushpavanam, V. Raman, B. A. Shenoi, "Rhodium-electrodeposition and applications", Surf. Technol. 12, 351-360, 1981.
5. P. R. Roberge, "Handbook of corrosion engineering", McGraw-Hill Education, New York, 786-788, 2000.
6. L. K. Wang, Y. T. Hung, H. H. Lo, C. Yapijakis, "Handbook of industrial and hazardous wastes treatment (second edition)", Engineering & Technology, New York, 219-220, 2004.
7. B. K. Devendra, B. M. Praveen, V. S. Tripathi, G. Nagaraju, D. H. Nagaraju, K. O. Nayana, "Highly corrosion resistant platinum-rhodium alloy coating and its photocatalytic activity", Inorg. Chem. Commun. 134, 1-9, 2021.
8. M. H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, "Electrodeposition on superalloy substrates: a

- review", Surf. Rev. Lett. 23, 1-14, **2016**.
9. L. Marot, G. D. Temmerman, V. Thommen, D. Mathys, P. Oelhafen, "Characterization of magnetron sputtered Rhodium films for reflective coatings", Surf. Coat. Technol. 203, 2837-2843, **2008**.
 10. T. Aoul, M. Mohamedi, "Rhodium thin film-carbon nanotube nanostructures: synthesis, characterization and electron transfer properties", Thin Solid Films, 534, 270-274, **2013**.
 11. M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. B. Herman, "Electrochemical nucleation and growth of Rhodium on Gold substrates", J. Electroanal. Chem. 510, 67-77, **2001**.
 12. A. M. Weisberg, "Metal finishing: rhodium plating", Elsevier Science, 100, 278-282, **2002**.
 13. V. K. Varentsov, V. I. Varentsova, "Electrodeposition of Rhodium on cathodes of carbon-fiber material from Rh (III) complexes in nitric acid solutions", Russ. J. Electrochem. 39, 703-705, **2003**.
 14. S. Son, H. Lee, S. Park, "Kinetics of Rhodium electrodeposition for semiconductor interconnect applications", Surf. Interface Anal. 42, 1244-1246, **2010**.
 15. F. H. Reid, "Some experimental and practical aspects of heavy Rhodium plating", Trans. IMF. 33, 105-140, **1955**.
 16. K. Mech, P. Zabinski, R. Kowalik, "Analysis of Rhodium electrodeposition from Chloride society", J. Electrochem. Soc. 161, 458-461, **2014**.
 17. S. Kumar, S. Pande, P. Verma, "Factor effecting electro-deposition process", Int. j. curr. eng. 5, 700-703, **2015**.
 18. W. Wu, J. Liu, Yue Zhang, X. Wang, Yi Zhang, "The influence of current density and bath temperature on electrodeposition of Rhodium film from sulfate-phosphate aqueous solution", J. Appl. Electrochem., 49, 1043-1054, **2019**.
 19. H. Natter, R. Hempelmann, "Nanocrystalline Copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, bath temperature and pH", J. Phys. Chem. 100, 19525-19532, **1996**.
 20. N. V. Mandich, "pH, Hydrogen evolution & their significance in electroplating operations", Plat. Surf. Finish., 89, 54-58, **2002**.
 21. M. Sadeghi, P. D. Winkel, H. Afarideh, M. Saeid, "Thick Rhodium electrodeposition on Copper backing as the target for production of Palladium-103", J. Radioanal. Nucl. Chem. 262, 665-672, **2004**.
 22. B. K. Devendra, B. M. Praveen, V. S. Tripathi, G. Nagaraju, B. M. Prasanna, M. Shashank, "Development of Rhodium coatings by electrodeposition for photocatalytic dye degradation", Vac. 205, 1-7, **2022**.
 23. B. K. Devendra, B. M. Praveen, V. S. Tripathi, D. H. Nagaraju, M. Padaki, H. P. Nagaswarupa, R. H. Krishna, "Advanced strategies for hydrogen generation by Rhodium metal catalysts coated by the electrodeposition method", Appl. Surf. Sci. Adv. 12, 1-6, **2022**.
 24. A. M. Baraka, H. A. Hamed, H. H. Shaarawy, "Electrodeposition of Rhodium metal on Titanium substrates", Anti-Corros. Methods Mater. 49, 277-282, **2002**.
 25. C. Shervin, S. Bhat, S. P. Hebbar, "Effect of plating time on surface morphology and coating thickness of Nickel plating on Copper surface", J. Phase Change Mater. 1, **2021**.
 26. A. Taherkhani, Y. Shajari, K. Mirzavand, A. Mellatkah, Z. S. Seyedraoufi, "The Effect of electroplating time on microstructural properties and hardness of Silver coating on C10100 alloy", J. Mater. Environ. 3, 5-9, **2019**.
 27. C. C. Corti, E. V. Lingen, "Special colors of precious-metal jewelry: present and future", Proceedings of the Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 165-197, USA, **2016**.

How to cite this article:

V. Ghayour, Sh. Khameneh Asl, A Review on Rhodium Electrodeposition from Different Electrolytes, *J. Stud. Color world*, 12, 3(2022), 253-262..

DOR:: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.4.3