

بررسی اثر نوع جریان بر روی سختی، مقاومت به خوردگی و مورفولوژی پوشش نانوساختار آندایزینگ آلومینیوم

ایمان محمدی^{۱*}، مزدک ایزدی^۲، محمد فاروقی^۳

^۱ دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، تهران، ایران

^۲ دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، تهران، ایران

^۳ دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: imanmohammadi68@gmailcom

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۲۵

چکیده

در این پژوهش، اثر نوع جریان بر روی سختی، مقاومت به خوردگی و مورفولوژی پوشش آندایزینگ آلومینیوم بررسی می‌شود. برای این منظور، ۴ نوع جریان مستقیم، پالس تکی، جریان مستقیم پالس مثبت و پالس معکوس استفاده شد. برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت خوردگی این پوشش‌ها، به ترتیب از آزمون میکروسختی سنجی و آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. هم‌چنین، به منظور بررسی مورفولوژی پوشش آندایزینگ آلومینیوم، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج سختی‌سنجی نشان داد که سختی پوشش‌های ایجاد شده با استفاده از جریان پالسی بیشتر از جریان‌های مستقیم می‌باشد. هم‌چنین، استفاده از جریان‌های پالسی به خصوص جریان پالس مثبت می‌تواند چگالی جریان خوردگی را تا ۲۵۰۰ برابر نسبت به حالت جریان مستقیم کاهش داده و خواص خوردگی پوشش آندایزینگ را بهبود بخشد. بررسی مورفولوژی پوشش آندایزینگ نشان داد که استفاده از جریان پالسی می‌تواند قطر حفرات آندایزینگ را کاهش دهد که این موضوع می‌تواند به دلیل کاهش گرمای ایجاد شده در سطح نمونه‌ها باشد.

کلمات کلیدی: آندایزینگ آلومینیوم؛ جریان پالسی؛ مورفولوژی سطحی؛ سختی ویکرز؛ مقاومت به خوردگی؛

Effect of Current Mode on the Hardness, Corrosion Behavior and Morphology of the Nanostructure Anodized Aluminum Coatings

I. Mohammadi ^{1*}, M. Izadi ², M. Farooghi ³

¹ Sharif University of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Tehran, Iran

² Tariat Modares University, Faculty of Engineering, Tehran, Iran

³ Sharif University of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Tehran, Iran

* Corresponding Author: imanmohammadi68@gmail.com

Submission: 2017, 03, 25 Acceptance: 2018, 02, 14

Abstract

In the present work, effect of current mode on the hardness, corrosion behavior and morphology of the aluminum anodized coatings is studied. In order to take the effect of current mode on the properties of anodized coatings into consideration, different current modes, i.e. direct current, direct current plus pulse, positive and negative pulse and single pulse were applied. Microhardness tests and polarization measurements were conducted to investigate the mechanical and corrosion properties of anodized coatings. Results show that the hardness of anodized coatings fabricated by direct current mode is lower than those in pulse current mode. Also, the corrosion study of samples treated at various current modes showed that the corrosion current density of the sample anodized by pulse current mode is 2500 times lower than the samples processed by DC current mode (2500 times higher than . Also, FE-SEM micrographs showed pore diameter of the coatings anodized by pulse current mode is smaller than the other samples. The small pore diameter of the coatings anodized by pulse current mode can be due to decreasing in temperature on the surface of anodized coatings.

Keywords: Aluminum Anodizing; Pulse current; Surface Morphology; Vickers Microhardness; Corrosion behavior;

۱- مقدمه

میل ترکیبی شدید آلومینیوم و آلیاژهای آن با اکسیژن باعث می گردد که در شرایط طبیعی لایه بسیار نازکی از اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) بر سطح قطعه های آلومینیومی تشکیل شود. ایجاد این لایه اکسیدی باعث افزایش سختی سطحی و افزایش مقاومت به خوردگی فلز در مقابل عوامل خوردنده می شود. البته با توجه به کاربرد آلومینیوم در صنایع مختلف می توان با استفاده از روش های شیمیایی و الکتروشیمیایی لایه اکسیدی فوق را با ضخامت و کیفیت های متفاوت بر سطح فلز ایجاد نمود که به این عملیات آندایزینگ می گویند. آندایزینگ باعث افزایش قابل ملاحظه ای در سختی سطح، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش، خواص جذب رنگ و چسبندگی عالی اکسید به فلز پایه می شود، که این ویژگی ها باعث افزایش قابل ملاحظه کاربرد آلومینیوم در صنعت شده است [۱ و ۲].

خواص حاصل از آندایزینگ از قبیل مقاومت در برابر سایش و خوردگی، ضخامت لایه اکسیدی، عیوب سطحی و زیرسطحی پوشش و غیره به متغیرهای مختلفی از قبیل ترکیب شیمیایی الکترولیت، دمای الکترولیت، دانسیته جریان و ولتاژ اعمالی به نمونه ها، نوع آلیاژ و عملیات حرارتی انجام شده بر روی آن، مد جریان انتخاب شده برای پوشش دهی نمونه ها، مقدار pH و شرایط آماده سازی اولیه بستگی دارد [۳-۱].

گرمای تولید شده در سطح حین فرایند آندایزینگ مستقیم چالش اصلی در استفاده از روش مذکور است. استفاده از جریان های مستقیم طی فرایند آندایزینگ سخت، باعث به وجود آمدن منطقه ای با دانسیته بالا متشکل از حباب های گاز روی قطعه ای تحت عملیات آندایزینگ می شود. افزایش حجم این گازها و انتقال حرارت ضعیف آن ها منجر به گرم شدن بیش از حد سطح قطعه شده و باعث ایجاد حفره، ترک، عیوب سطحی و زیرسطحی و تغییر شکل ماکروسکوپی لایه آندی می شود. هم چنین وجود این گازها از رسیدن الکترولیت به فصل مشترک پوشش/زیر لایه جلوگیری کرده و به دنبال این اتفاق سرعت آندایزینگ کاهش و ولتاژ مورد نیاز برای فرایند افزایش می یابد [۴-۵]. بر این اساس گرمای تولید شده منجر به کاهش سختی و مقاومت در برابر خوردگی پوشش های آندایز شده و کارایی آن ها را کاهش می دهد. مطالعات نشان می دهد که ضریب انتقال حرارت برای آلومینیوم و پوشش های آندایزینگ آلومینیوم به ترتیب برابر $237 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ و $6/7 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ می باشد. لیکن این مقدار برای حباب های تشکیلی روی سطح $0/23 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ می باشد [۳]. بر اساس این نتایج با ایجاد حباب بر روی سطح یک گرادیان حرارتی روی سطح ایجاد می شود که این اتفاق می تواند منجر به افزایش دمای سطح و نتیجتاً افت خواص پوشش شود.

اصولاً در دانسیته جریان های پایین نرخ رشد لایه آندی پایین بوده و باعث تشکیل یک لایه نرم، متخلخل و نازک می شود. البته در دانسیته جریان خیلی زیاد نیز پدیده سوختن لایه آندی اتفاق افتاده و سختی پوشش آندایزینگ کاهش می یابد [۶ و ۷]. تحقیقات انجام شده بر روی آندایزینگ پالسی نمونه ها نشان داد که لایه ایجاد شده به روش آندایزینگ پالسی می تواند ترکیبی از آندایزینگ سخت و آندایزینگ نرم باشد بنابراین می توان گفت جریان های پالسی تنها راهی است که می تواند ترکیبی از آندایز سخت و نرم را ایجاد کند که این اتفاق می تواند مشکلات ناشی از تشکیل شدید حباب های گازی را کاهش داده و همچنین باعث بهبود خواص مکانیکی لایه ایجاد شده باشد [۸-۱۰]. لی و همکارانش (Lee et al) [۸] تأثیر جریان پالسی را روی بهبود خواص پوشش آندایزینگ مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق آن ها نشان داد که با استفاده از روش آندایزینگ پالسی مزایای فرایندهای آندایزینگ سخت و نرم به صورت توأمان وجود داشته و مشکلات آن ها به کمینه مقدار خود می رسد. چانگ و همکارانش (Chung et al) [۱۱] تأثیر استفاده از جریان پالسی را بر تشکیل لایه ی آلومینایی آندی روی زیر لایه ی آلومینیم خالص تجاری مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که استفاده از جریان پالسی تأثیر قابل توجهی روی مورفولوژی لایه ی ایجاد شده دارد.

بنابراین با توجه به آنچه ذکر شد نوع جریان می تواند تأثیر چشم گیری بر روی خواص پوشش آندایزینگ آلومینیوم داشته باشد لذا در این پژوهش اثر نوع جریان بر روی سختی و مقاومت به خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش برای مطالعه اثر نوع جریان بر خواص پوشش آندایزینگ از ورق آلومینیوم آلیاژی ۱۰۵۰ استفاده شد. زیر لایه آلومینیومی جهت فرایند آندایزینگ نمونه ها در ابعاد $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ بریده و در ادامه به دلیل حساسیت سطح پوشش به زیر لایه، آماده سازی نمونه ها طبق استاندارد ECSS-Q-ST-70-03C انجام شد [۱۲]. در مرحله نخست آماده سازی نمونه ها توسط کاغذ سمباده ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ پولیش شد و پس از آن در محلول (۴:۱) اسید پرکلریدریک و اتانول در دمای اتاق و ولتاژ ۲۰۷ و زمان ۳۰ ثانیه تحت عملیات الکتروپولیش قرار گرفتند.

ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده برای آندایزینگ مطابق می باشد لازم به ذکر است که حمام مذکور در تحقیقات متعددی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. نتایج نشان داد که افزودن اسید اگزالیک به حمام سولفوریک باعث ایجاد لایه ای با سختی و مقاومت به خوردگی بالاتر می گردد. هم چنین نتایج آن ها نشان

جدول ۱- ترکیب الکترولیت جهت آندایزینگ نمونه‌ها

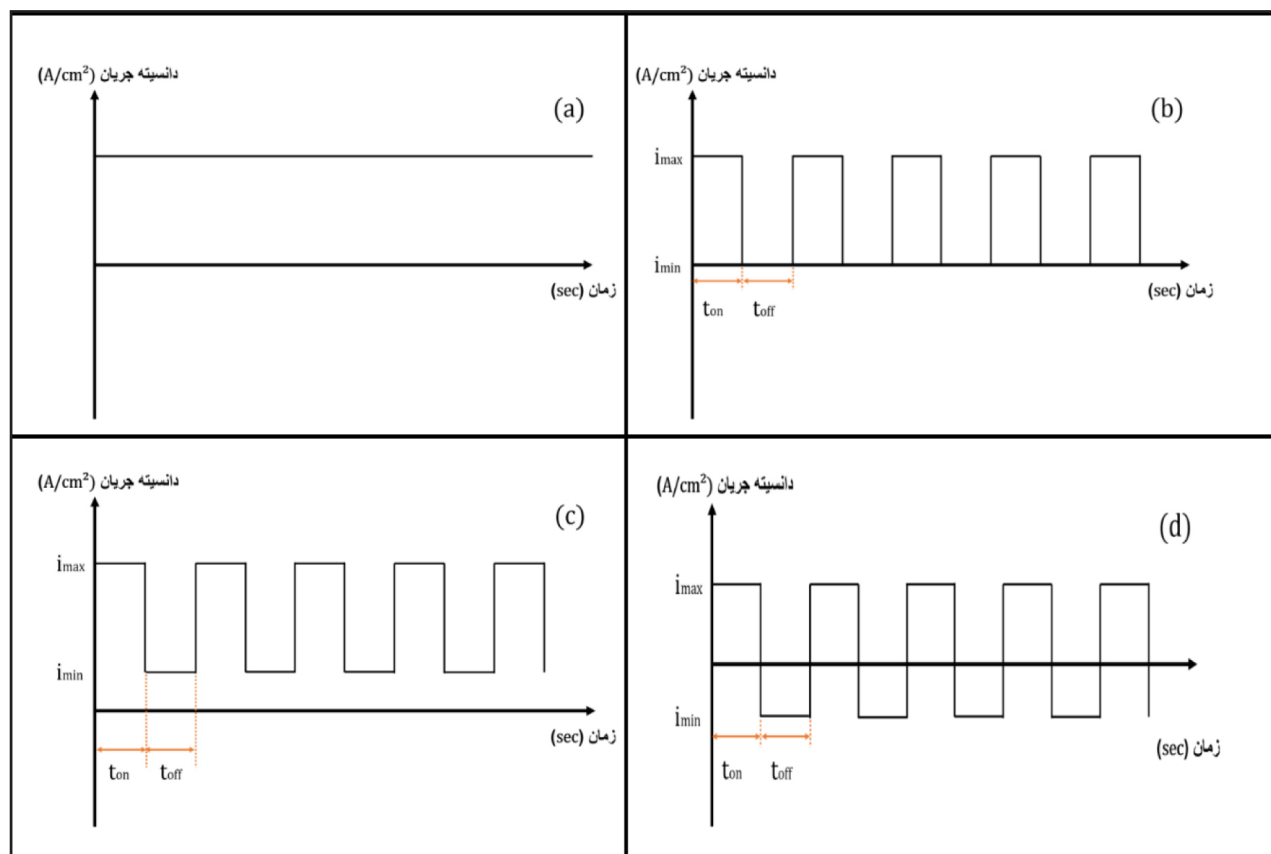
ترکیب	مقدار
H ₂ SO ₄	۲۰۰ g/L
H ₂ C ₂ O ₄	۲۰ g/L
C ₇ H ₆ O ₆ S.2H ₂ O	۱۰ g/L
C ₃ H ₈ O	۱۰ ml/L
Al ₂ (SO ₄) ₃	۳ g/L

داد که استفاده از این حمام می‌توان لایه آندی را در دماهای بالاتر الکترولیت ایجاد کرد. [۱۳-۱۵]. لذا عوامل حمام در تحقیق انجام شده ثابت در نظر گرفته شد.

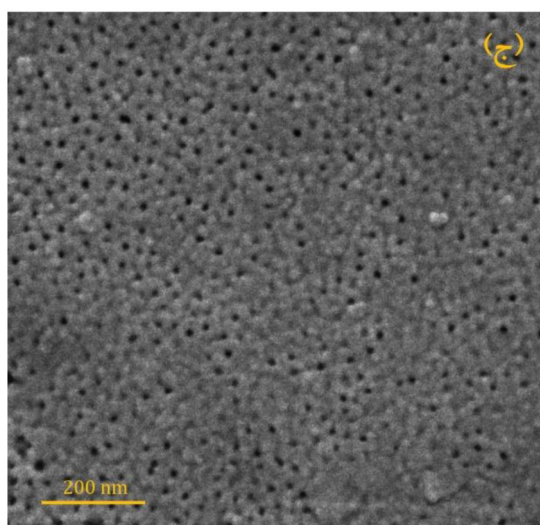
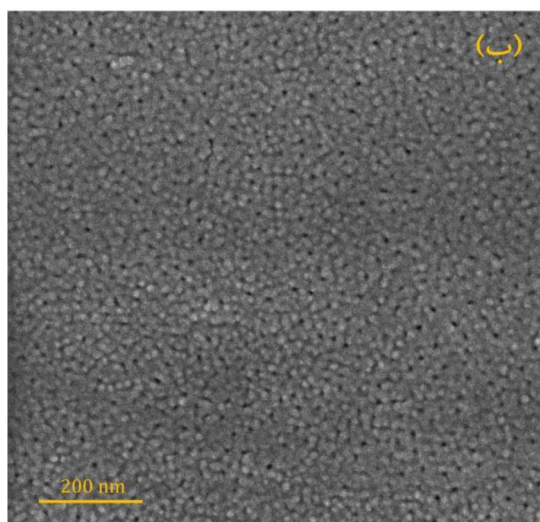
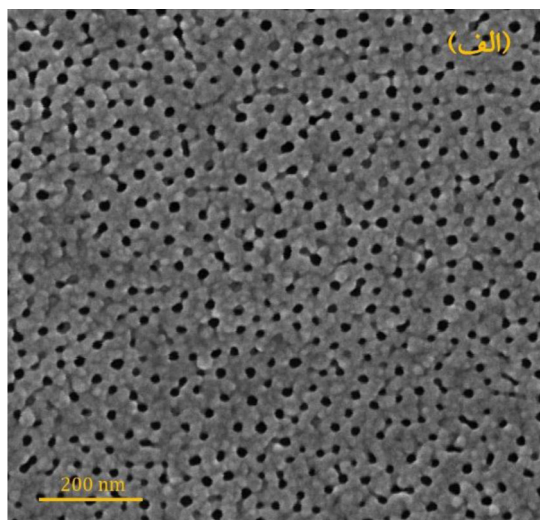
برای بررسی اثر نوع جریان بر روی خواص پوشش آندایزینگ آلومینیوم ۴ مد جریان برای آندایزینگ آلومینیوم انتخاب شد. جدول ۲ و شکل ۱ مشخصه‌های ۴ نوع جریان انتخاب شده به منظور بررسی اثر نوع جریان پالسی بر خواص پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم را نشان می‌دهد.

جدول ۲- نوع جریان انتخاب شده برای بررسی اثر نوع جریان بر روی خواص پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم

نوع جریان	جریان حداکثر (A/dm ²)	جریان حداقل (A/dm ²)	سیکل کاری (%)	فرکانس (Hz)	دما (°C)
جریان مستقیم ۱	۴	-	-	-	۱۰
جریان مستقیم پالس مثبت ۲	۴	۱	۷۵	۲/۵	۱۰
جریان پالس تکی ۳	۴	۰	۷۵	۲/۵	۱۰
پالس مثبت و منفی ۴	۴	-۱	۷۵	۲/۵	۱۰



شکل ۱ - نوع جریان انتخاب شده برای آندایزینگ نمونه‌ها: a- جریان مستقیم b- جریان مستقیم پالس c- تک پالسی d- پالس مثبت و منفی



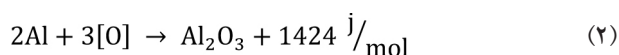
شکل ۲ - تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی از سطح لایه آندی (الف) نمونه آندایز شده تحت جریان مستقیم با دانسیته جریان 1 A/dm^2 ، دمای 10°C و زمان 60 min ؛ (ب) نمونه آندایز شده تحت شرایط جریان مستقیم پالس با جریان حداکثر 1 A/dm^2 و حداقل 0.1 A/dm^2 ، دمای 10°C و زمان 60 min ؛ (ج) نمونه آندایز شده تحت شرایط جریان مستقیم پالس با جریان حداکثر 1 A/dm^2 و حداقل 0.1 A/dm^2 ، دمای 10°C و زمان 60 min

برای بررسی سختی پوشش‌ها از روش میکروسختی سنجی ویکرز طبق استاندارد ASTM B578 استفاده شد. به دلیل نازک بودن پوشش‌ها نیروی اعمالی ۲۵ گرم انتخاب شد. به منظور افزایش دقت و اعتبار نتایج آزمایش میکروسختی، این آزمون ۵ مرتبه بر روی نمونه‌های مشابه تکرار و میانگین نتایج مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها از آزمون پلاریزاسیون در محلول $3/5 \text{ wt. \% NaCl}$ و دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات (Autolab model 302N) مطابق با استاندارد ASTM—G102-98 استفاده شد. برای انجام آزمایش پلاریزاسیون از سل استاندارد سه الکترودی که متشکل از الکترود کمکی فولاد زنگ نزن، الکترود مرجع کالومل و الکترود کاری بود استفاده شد. در این روش الکترود کاری 1 cm^2 از سطح نمونه بود. نرخ روبش برابر $1 \text{ میلی ولت بر ثانیه}$ انتخاب شد و منحنی‌ها در محدوده $-0.8/0.8 \text{ V}$ نسبت به OCP رسم شدند. جهت رسیدن به شرایط تعادلی، پیش از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه درون محلول قرار داده شدند. هم‌چنین از نرم‌افزار CorrView برای تعیین پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نوع جریان بر مورفولوژی پوشش آندایزینگ

شکل ۲ اثر نوع جریان و زمان بر مورفولوژی پوشش را نشان می‌دهد همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آندایزینگ در نمونه (ج) نسبت به نمونه (ب) قطر حفره‌ها در سطح پوشش افزایش می‌یابد. علت این افزایش بیشتر شدن زمان فرآیند آندایزینگ است. هم‌چنین مقایسه‌ی نمونه‌های (الف) و (ب) نشان می‌دهد که استفاده از جریان پالسی منجر به کاهش قطر حفرات شده است. علت این مشاهدات افزایش دما ناشی از دو مکانیزم مختلف است. هنگامی که از جریان مستقیم و یا زمان‌های زیاد آندایزینگ استفاده می‌شود حباب گاز طبق واکنش (۱) روی سطح نمونه ایجاد می‌شود. از آنجایی که ضریب انتقال حرارت این گازها نسبت به پوشش کمتر می‌باشد باعث ایجاد حرارت و در نتیجه افزایش قطر حفرات می‌شود. از طرف دیگر افزایش زمان و یا استفاده از جریان مستقیم می‌تواند منجر به افزایش ضخامت پوشش ایجاد می‌شود. از آنجایی که واکنش تشکیل پوشش (واکنش ۲)، واکنشی گرمازا می‌باشد منجر به افزایش دما در سطح لایه آندی می‌شود. با افزایش دما در سطح نرخ انحلال لایه‌ی آندی توسط الکترولیت افزایش یافته و در نتیجه قطر حفرات افزایش می‌یابد [۴ و ۵].



۳-۲- اثر نوع جریان بر سختی لایه آندی

شکل ۳ اثر نوع جریان پالس و زمان را بر روی سختی پوشش آندایزینگ آلومینیوم نشان می‌دهد. با افزایش زمان و غالب شدن مکانیزم انحلال در پوشش‌های آندایزینگ لایه‌ای غیر منظم با ترکیب غیر استوکیومتری در سطح تشکیل می‌شود که می‌تواند منجر به ایجاد حفره و یا افزایش قطر حفره‌ها در سطح لایه آندی شود. همچنین با افزایش زمان ممکن است ضخامت پوشش افزایش یابد که این اتفاق می‌تواند باعث افزایش دما در سطح آند شود (فرایند تشکیل پوشش گرماده است). همچنین با افزایش زمان میزان احیای اکسیژن در سطح پوشش (واکنش ۱) افزایش یافته که با توجه به اینکه این گازها دارای ضریب انتقال حرارت متفاوتی با سطح پوشش می‌باشد می‌تواند منجر به افزایش دما، قطر حفره، میزان انحلال، احتمال ایجاد پوشش غیر استوکیومتری و وجود حفره در ساختار شود. تمامی موارد مذکور می‌تواند منجر به کاهش سختی سطح با افزایش زمان شود.

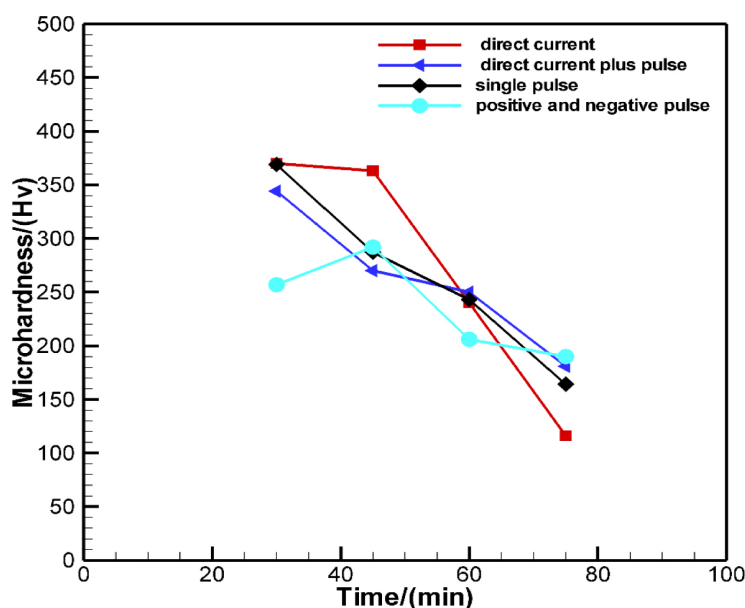
همان‌گونه که مشاهده می‌شود در زمان‌های بیشتر سختی پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم در شرایط پالسی بهتر از جریان مستقیم می‌باشد. در پوشش‌های آندایزینگ هم‌زمان با ایجاد لایه اکسیدی، انحلال آن نیز اتفاق می‌افتد، اما به دلیل انتخاب دانسیته جریان بهینه، سرعت ایجاد این لایه بیشتر بوده و در پایان فرایند لایه اکسیدی با ضخامت مناسب به دست آمده می‌آید. زمانی که از جریان پالسی استفاده می‌شود، وجود زمان خاموشی شرایط فوق را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به بیان دیگر در طول فرایند آندایزینگ با جریان پالسی، در زمان خاموشی نرخ انحلال توسط الکترولیت بر نرخ تشکیل پوشش غلبه می‌کند [۱۶]. از طرفی با کاهش جریان در آندایزینگ پالسی، احتمال دور شدن گونه‌های O_2^- ، که در سطح الکترود تولید می‌شوند، از سطح آن افزایش می‌یابد. در نتیجه احتمال ترکیب آن با Al^{3+} و دستیابی به پوشش آلومینا نیز کم می‌شود.

این اتفاق می‌تواند نرخ رشد لایه آندی را کاهش دهد [۱۶ و ۱۷]. بنابراین باعث کاهش گرمای ایجاد و در نتیجه کاهش قطر حفرات شود [۹]. از دیدگاه دیگر انحلال در زمان خاموشی می‌تواند اثر مثبتی بر مورفولوژی و ساختار پوشش دارد. این اثر مثبت به معنی تشکیل یک لایه منظم و با استحکام در سطح است. در فرایند آندایزینگ، رشد لایه اکسیدی مستلزم جوانه‌زنی و رشد هسته‌ها است. اگر هسته اولیه از نظر نظم، انرژی و ساختاری در جایگاه مناسب باشد، رشد آن موجب دستیابی به لایه‌ای بانظم و استحکام مناسب می‌شود. در نمونه جریان پالسی حضور زمان خاموشی موجب می‌شود که سایت‌های پرانرژی و ناپایدارتر طی فرایند انحلال از بین بروند. در نتیجه رشد هسته‌هایی ادامه پیدا می‌کند که از موقعیت پایدارتری برخوردار باشد [۱۶ و ۱۸].

بر اساس شکل ۳ سختی پوشش آندایزینگ آلومینیوم با استفاده از جریان‌های پالسی در زمان‌های طولانی‌تر بیشتر از نمونه آندایز شده با استفاده از جریان مستقیم است. اعمال جریان‌های پالسی مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۲ می‌تواند منجر به کاهش قطر حفره‌ها شود. این اتفاق می‌تواند منجر به ایجاد پوشش با تراکم بالا شده که در نتیجه آن سختی افزایش خواهد یافت. از طرف دیگر در زمان‌های پوشش دهی طولانی (بیش از ۶۰ دقیقه) استفاده از جریان‌های پایین به خصوص در مقادیر بهینه شده می‌تواند منجر به حل شدن نواحی پرانرژی و دارای نقص در الکترولیت طی زمان خاموشی شود [۱۶].

برای بررسی پارامترهای جریان پالسی با جزئیات بیشتر، اثر جریان حداقل و حداکثر بر روی سختی پوشش مورد مطالعه قرار گرفت.

شکل ۴ اثر نوع دانسیته جریان حداکثر را بر روی سختی پوشش آندایزینگ آلومینیوم نشان می‌دهد همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش میزان جریان سختی پوشش کاهش می‌یابد. در جریان‌های خیلی زیاد حباب گاز

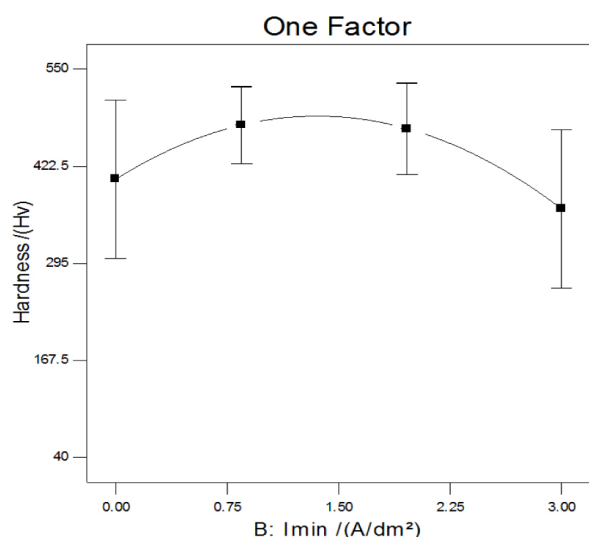


شکل ۳- اثر نوع جریان پالس و زمان بر روی سختی پوشش آندایزینگ آلومینیوم

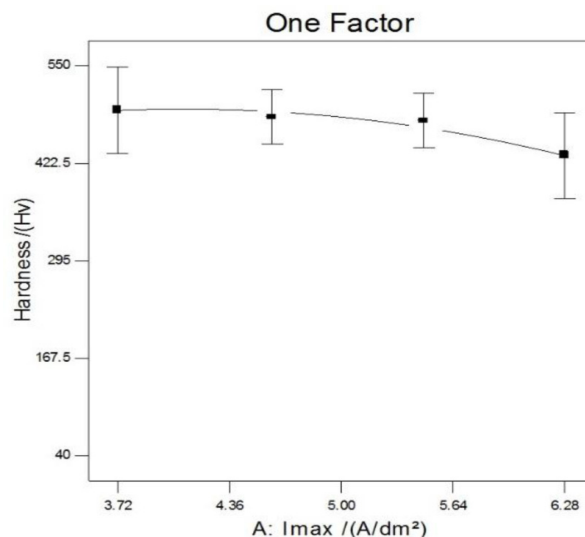
یک متغیر (نظیر دانسیته جریان حداکثر) بر اثر متغیر دیگری (نظیر دانسیته جریان حداقل) روی متغیر پاسخ (نظیر سختی) تأثیر گذار باشد. بنابراین از منحنی های کانتور و سه بعدی به منظور بررسی اثر متقابل دانسیته جریان حداقل و حداکثر بر روی یکدیگر استفاده شد (شکل ۶). همان گونه که مشاهده می شود، برای افزایش سختی پوشش با افزایش مقدار جریان حداکثر، جریان حداقل تا یک نقطه بهینه باید کاهش یابد که نتیجه ای کاملاً معقول و منطقی می باشد. به عبارت دیگر با افزایش دانسیته جریان حداکثر (جهت ایجاد زمان آرامش برای پوشش و جلوگیری احتمال پودری شدن و سوختگی، ناشی از اعمال جریان های زیاد)، باید جریان حداقل تا یک مقدار مشخص کاهش یابد (افزایش دو متغیر به صورت همزمان باعث ایجاد پدیده سوختگی در سطح پوشش می شود). بنابراین برای افزایش سختی در چنین پوشش هایی با افزایش دانسیته جریان حداکثر تا یک مقدار مشخص باید جریان حداقل کاهش یابد تا سختی پوشش کاهش نیابد.

روی سطح آند ایجاد می شود. بر این اساس به دلیل تفاوت انتقال حرارت این گازها و الکترولیت، دما در سطح آند افزایش یافته که احتمال پودری شدن پوشش و افزایش قطر حفرات را افزایش می دهد [۴، ۵ و ۱۷]. بنابراین با افزایش دانسیته جریان حداکثر سختی پوشش کاهش می یابد. جریان حداقل نیز می تواند از اثر قابل توجهی بر مورفولوژی برخوردار باشد. با کاهش جریان حداقل نسبت به جریان بهینه، میزان انحلال لایه اکسیدی بیشتر اتفاق افتاده و موجب ایجاد لایه اکسیدی با نواقص زیاد و متخلخل می شود [۱۷]. همچنین در جریان حداقل بیشتر از نقطه بهینه نیز به دلیل کاهش میزان انحلال ساختار از نظم مناسبی برخوردار نبوده بنابراین مطابق شکل ۵ مقدار بهینه دانسیته جریان حداقل چیزی در حدود ۱ آمپر بر دسی متر مربع پیش بینی می شود.

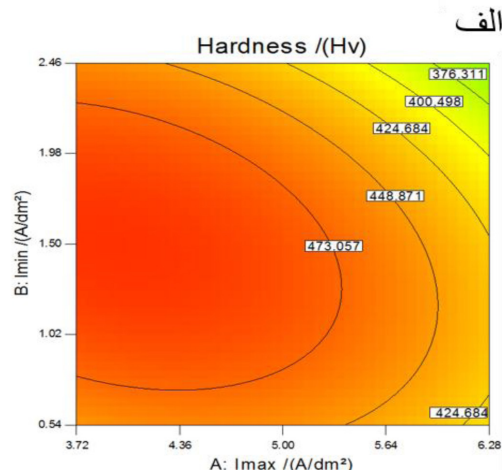
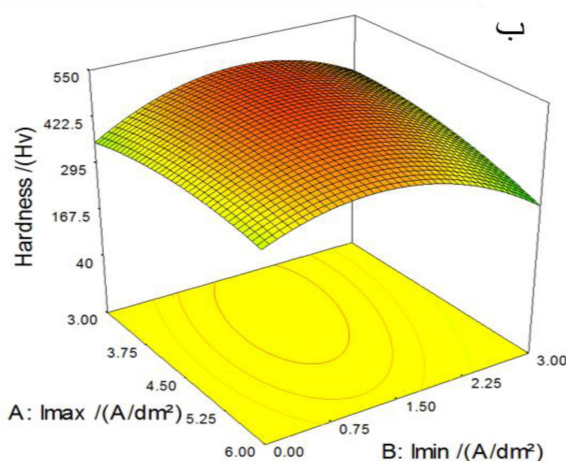
بنابراین با توجه به آنچه که گفته شد دانسیته جریان حداکثر و حداقل نسبت به یکدیگر اثر متقابل دارند. اثر متقابل به این معنی است که تغییر



شکل ۵ - اثر دانسیته جریان حداقل بر سختی لایه اکسیدی در شرایط دمای ۱۰ درجه سانتی گراد، زمان ۴۵ دقیقه، سیکل کاری ۷۵ درصد، فرکانس ۲/۵ هرتز و دانسیته جریان حداکثر ۴ آمپر بر دسی متر مربع.



شکل ۶ - اثر دانسیته جریان حداکثر بر سختی لایه اکسیدی در شرایط دمای ۱۰ درجه سانتی گراد، زمان ۴۵ دقیقه، سیکل کاری ۷۵ درصد، فرکانس ۲/۵ هرتز و دانسیته جریان حداقل ۱ آمپر بر دسی متر مربع.



شکل ۷ - اثر دانسیته جریان حداکثر و حداقل بر سختی لایه آندی (الف) منحنی کانتور و (ب) منحنی سه بعدی

افزایش دما، قطر حفره، میزان انحلال، احتمال ایجاد پوشش غیر استوکیومتری و وجود حفره در ساختار شود.

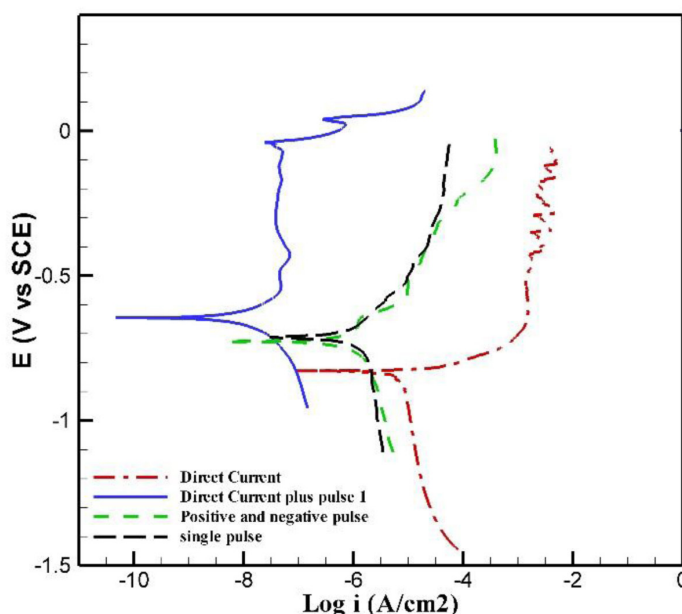
۳-۳- خوردگی پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم

برای بررسی خوردگی پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. شکل ۷ منحنی‌های پلاریزاسیون را برای ۴ نوع جریان انتخاب شده می‌باشد. برای هر نمونه دو عامل مهم پتانسیل و جریان خوردگی محاسبه شد. همچنین برای محاسبه مقاومت به خوردگی نمونه‌ها از رابطه اشترین - گری مطابق رابطه زیر استفاده شد.

$$1/R_p = 2.303 \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} i_{corr} \quad (3)$$

نتایج برای تمامی نمونه‌ها در جدول ۳ ذکر شده است. با توجه شکل ۷ و جدول ۳، مشاهده می‌شود استفاده از جریان‌های مستقیم پالس مثبت می‌تواند خواص خوردگی پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم را بهبود بخشد.

همان گونه که از شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش زمان، سختی پوشش کاهش می‌یابد. اصولاً با افزایش زمان آندایزینگ ضخامت لایه آندی تا جایی که مکانیزم انحلال لایه آندی بر مکانیزم تشکیل غلبه کند، افزایش می‌یابد که این اتفاق می‌تواند موجب افزایش سختی در پوشش آندایزینگ شود. از منظر دیگر با افزایش زمان و غالب شدن مکانیزم انحلال در پوشش‌های آندایزینگ، ترکیبی غیر استوکیومتری در سطح به وجود می‌آید. همان گونه که اشاره شد این اتفاق می‌تواند منجر به ایجاد حفره و یا افزایش قطر حفره‌ها در سطح لایه آندی شود. مطابق شکل ۲ بخش (ب) و (ج) با گذشت زمان شاهد افزایش ابعاد حفرات تشکیل شده هستیم. از طرف دیگر با افزایش زمان میزان پوشش بیشتری ایجاد می‌شود که این اتفاق می‌تواند باعث افزایش دما در سطح آند شود که به دلیل گرماده بودن فرایند تشکیل پوشش باشد (واکنش ۳). همچنین با افزایش زمان میزان احیای اکسیژن در سطح پوشش (واکنش ۱) افزایش یافته که با توجه به اینکه این گازها دارای ضریب انتقال حرارت متفاوتی با سطح پوشش می‌باشد می‌تواند منجر به



شکل ۷ - منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های آندایز ایجاد شده در انواع جریان‌های مختلف (۱۰ °C، سیکل کاری ۷۵٪ و فرکانس ۲/۵ هرتز در زمان ۴۵min)

جدول ۳ - نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۷

$\beta_a (mV/dec)$	$\beta_c (mV/dec)$	$I_{corr} (nA/cm^2)$	$E_{corr} (mV \text{ vs SCE})$	$R_p (K\Omega/cm^2)$	نوع جریان
۹,۱۸	۱۹,۹۶	۰,۷۵	-۴۹۶,۶	۳۵۹۰	جریان مستقیم پالس مثبت
۲۵,۵۲	۱۱,۴۶	۷۰,۳۷	-۷۸۱,۸	۴۸,۸۱	پالس مثبت و منفی
۵۶,۱۷۵	۳۸,۳۸۶	۲۳۸,۶۹	-۷۳۵,۸	۳۰,۶۵	پالس تکی
۱۱,۹۳	۴۱,۵۷	۱۸۴۰	-۸۲۸,۶	۲,۱۹	جریان مستقیم

افزایش می‌یابد (قانون فاراده). بنابراین انتظار می‌رود با افزایش دانسیته جریان حداقل میزان رشد لایه آندی افزایش یابد. بنابراین استفاده از جریان پالس مثبت می‌تواند باعث بهبود مورفولوژی و خواص خوردگی لایه آندی شود. لازم به ذکر است که دانسیته جریان حداقل در جریان پالس مثبت 1 A/dm^2 بوده و بیش از مقدار معادل آن در جریان پالس مثبت و منفی و پالس تکی است. از طرفی در جریان پالس مثبت منفی قطب‌ها عوض شده و نمونه به کاتد تبدیل می‌شود، در نتیجه بر روی سطح نمونه، یون‌های هیدروژن احیاء شده و باعث تشکیل حباب‌های هیدروژن می‌شود، خروج این حباب‌ها از لایه اکسیدی سبب تخریب و ایجاد ترک و حفره در این لایه می‌شود در نتیجه لایه اکسیدی به‌صورت ناهمگن و غیریکنواخت رشد می‌کند. رشد غیریکنواخت و وجود حفره‌ها و تخلخل‌های موجود در لایه اکسیدی باعث کاهش مقاومت به خوردگی لایه آندی می‌شود [۱۹ و ۲۰].

بنابراین از این منظر نیز می‌توان بررسی نمود که استفاده از جریان‌های پالس مثبت نسبت به جریان پالس مثبت و منفی می‌تواند خواص خوردگی پوشش را بهبود بخشد.

افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های آندایز شده در جریان‌های پالسی در مقایسه با نمونه آندایز شده در جریان مستقیم را می‌توان به بهبود ساختار و ریز بودن حفره‌های ایجاد شده (با توجه به شکل ۲) در طول فرایند آندایزینگ پالسی عنوان کرد. که این اثر می‌تواند مرتبط با گرمای ایجاد شده در سطح نمونه‌ها باشد. از آنجایی که در جریان‌های مستقیم گرمای بیشتری در سطح آند تولید می‌شود بنابراین می‌توان گفت که ایجاد چنین گرمایی باعث حل شدن لایه آندی و افزایش قطر حفره‌ها در این حالت شود [۱۹].

از طرفی با مقایسه نمونه آندایز شده در شرایط جریان مستقیم پالس مثبت و پالس تکی می‌توان گفت که با افزایش دانسیته جریان حداقل اعمالی مقاومت به خوردگی نمونه بهبود می‌یابد که علت آن می‌تواند افزایش ضخامت لایه سدی باشد. بنابراین می‌توان گفت که با افزایش دانسیته جریان حداقل در نمونه‌های آندایز شده در جریان پالسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های آندایزینگ افزایش می‌یابد (لایه سدی تحت تأثیر جریان و یا ولتاژ اعمالی می‌باشد و متغیرهای دیگر، از جمله دما و زمان بر ضخامت این لایه تأثیری ندارد). به‌طور کلی با افزایش دانسیته جریان اعمالی نرخ رشد لایه آندی

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که استفاده از جریان‌های پالس می‌تواند باعث بهبود سختی و خواص خوردگی پوشش‌های آندایزینگ آلومینیوم نسبت به زمانی که از جریان‌های مستقیم برای آندایزینگ استفاده شود که به دلیل بهبود مورفولوژی پوشش آندایزینگ آلومینیوم می‌باشد. از طرفی ضخامت لایه آندی در صورتی که آندایزینگ تحت جریان‌های مستقیم صورت گرفته باشد نسبت به آندایزینگ پالسی بیشتر می‌باشد که می‌تواند به دلیل زمان خاموشی در آندایزینگ پالسی باشد.

نتایج مربوط به آزمون پلاریزاسیون نشان داد که کاهش قطر حفره‌های پوشش می‌تواند به عنوان مهم‌ترین عامل در مقاومت به خوردگی نمونه‌ها باشد و همچنین استفاده از جریان پالس مثبت نسبت به سایر نمونه‌ها می‌تواند باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش شود.

مراجع

- [1] I. Mohammadi, A. Afshar, S. Ahmadi, "Al₂O₃/Si₃N₄ nanocomposite coating on aluminum alloy by the anodizing route: Fabrication, characterization, mechanical properties and electrochemical behavior", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 10, 2016, pp. 12105–12114.
- [2] A. M. Md Jani, D. Losic, N. H. Voelcker, "Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications", *Progress in Materials Science*, Vol. 58, 2013, pp. 636–704.
- [3] W. Xiao-wei, C. Chao-yin; "Influence of oxidation heat on hard anodic film of aluminum alloy", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 22, 2012, pp. 2707–2712.
- [4] I. Mohammadi, A. Afshar, S. Ahmadi, "Nanoporous anodized aluminum thickness optimization through pulse current mode", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 3, No. 4, 2015, pp. 11–24.
- [5] Y.F. Kuang, Y. Xu, G.X. Li, "Research advances on the surface treatment of aluminum and its alloy", *Plat. Finish*, Vol. 22, 2000, pp. 16–21.

- [6] T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaeer and H. Terryn, "Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 7310-7317.
- [7] T. Aerts, J. B. Jorcin, I. De Graeve, H. Terryn, "Comparison between the influence of applied electrode and electrolyte temperatures on porous anodizing of aluminium", Electrochimica Acta, Vol. 55, 2010, pp. 3957-3965.
- [8] W. Lee, "The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications", The Member Journal of TMS, Vol. 62, 2010, pp. 57-63.
- [9] I. Mohammadi, S. Ahmadi, A. Afshar, "Effect of pulse current parameters on the mechanical and corrosion properties of anodized nanoporous aluminum coatings", Materials Chemistry and Physics, Vol. 183, 2016, pp. 490-498.
- [10] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhat, E. Pippel, R. Scholz, U. Gosele, "Structural Engineering of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide by Pulse Anodization of Aluminium", Nature Nanotechnology, Vol. 3, 2008, pp. 234-239.
- [11] C. K. Chung, R. X. Zhou, T. Y. Liu, W. T. Chang, "Hybrid pulse anodization for the fabrication of porous anodic alumina films from commercial purity (99%) aluminum at room temperature", Nanotechnology, Vol. 20, 2009, pp. 1-5.
- [12] ECSS-Q-ST-70-03C, "ESA Standard, Black-Anodizing of Metals with Inorganic Dyes", <http://www.ecss.nl>, 2008.
- [13] W. Bensalah, K. Elleuch, M. Feki, M. Wery, H.F. Ayedi, "Optimization of anodic layer properties on aluminium in mixed oxalic/sulphuric acid bath using statistical experimental methods", Surface & Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 7855-7864.
- [14] G. Paternarakis, K. Moussoutzanis, "Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic Al_2O_3 films in H_2SO_4 electrolyte by a transport phenomenon analysis theory", Corrosion Science, Vol. 44, 2002, pp. 1737-1753.
- [15] A. Keshavarzi, Z. Parang and A. Nasseri, "The effect of sulfuric acid, oxalic acid, and their combination on the size and regularity of the porous alumina by anodization", Journal of Nanostructure in Chemistry, Vol. 3, No. 34, 2013, pp. 1-4.
- [۱۶] ه. عادل خانی و ح. فراتی‌راد، "مطالعه مقاومت خوردگی آلومینیوم آندایز شده با جریان مستقیم و پالسی، سیزدهمین سمینار مهندسی سطح، دانشگاه تبریز، اردیبهشت ۱۳۹۱.
- [17] I. Mohammadi, A. Afshar, "Modification of nanostructured anodized aluminum coatings by pulse current mode", Surface and Coatings Technology, Vol. 278, 2015, pp. 48-55.
- [18] X. Li, X. Nie, L. Wang and D. O. Northwood, "Corrosion protection properties of anodic oxide coatings on an Al-Si alloy", Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2000, pp. 1994-2000.
- [19] S. Tajima, "anodic oxidation of aluminum, Advances in Corrosion Science and Technology", Plenum Press, New York, 1970.
- [20] T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaeer, H. Terryn, "Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 7310-7317.