

ارزیابی ریزساختار، ترکیب شیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش اکسیدی ایجاد شده در فرایند آندایز سخت آلومینیوم در الکترولیت اسید اگزالیک

مسعود سلطانی، علی شفیعی، سعید اخوان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

محمد نورمحمدی

دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۹/۰۷ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۶/۱۱)

چکیده

آندایز سخت به عنوان یکی از روش های بهبود خواص سطحی روی آلومینیوم همیشه مورد توجه بوده است، اما مشکل اساسی این روش، کنترل دقیق دما و دستیابی به ساختار لایه اکسید آلومینیوم آندی در کف حفرات می باشد. در این پژوهش با طراحی راکتور آندایز، کنترل دقیق شرایط پوشش دهی و استفاده از یک آندایز نرم (ولتاژ ۴۰ ولت) قبل از آندایز سخت (ولتاژ ۱۳۰ ولت) به مطالعه چگونگی تغییرات چگالی جریان در حین پوشش دهی آلیاژ آلومینیوم ۱۱۰۰ در محلول اسید اگزالیک پرداخته شد. به کمک نمودارهای چگالی جریان-زمان و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی افزایش چگالی جریان و انتقال از آندایز نرم به سخت که همراه با بیشتر شدن فاصله حفرات بود، مشاهده شد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس حاکی از تشکیل پوششی با ساختار آلومینای آمورف می باشد. همچنین آنالیز طیف نگار تفکیک انرژی نشان داد که پوشش فقط حاوی اکسیژن و آلومینیوم به دلیل تشکیل آلومینا می باشد. نتایج آزمون پلاریزاسیون بیانگر بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی آلیاژ با اعمال لایه اکسیدی آلومینیوم بود. انجام آندایز در سه دمای صفر، ۱۰ و ۱۷ درجه سانتی گراد نشان داد بیشتر شدن دما منجر به افزایش بار عبوری و ضخامت لایه اکسیدی می گردد، اما روی فاصله بین حفره های، قطر حفره های، ضخامت لایه سدی و چگالی حفرات تأثیر محسوسی ندارد که این حاکی از مستقل بودن این پارامترها از جریان بود. این در حالی است که به دلیل شدت خوردگی بیشتر محلول، بازه تغییرات این پارامترها افزایش می یابد. تخلخل پوشش نیز از ۱۵/۶ به ۱۷/۳ درصد افزایش یافت. همچنین با مقایسه آنالیز آلومینیوم خالص و آلیاژ ۱۱۰۰ مشخص شد که حضور عنصر آلیاژی منجر به کاهش میزان نظم پوشش خواهد شد و ازهای کلیدی: آندایز سخت، آلومینیوم، لایه سدی، دما، خوردگی.

Evaluation of Microstructure, Chemical Composition and Corrosion Resistance of Oxide Coating, Produced by Hard Anodizing in Oxalic Acid Electrolyte

Masoud Soltani, Ali Shafyei, Saeed Akhavan

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Mohammad Noormohammadi

Department of Physics, Kashan University

(Received 28 November 2017, accepted 2 September 2018)

Abstract

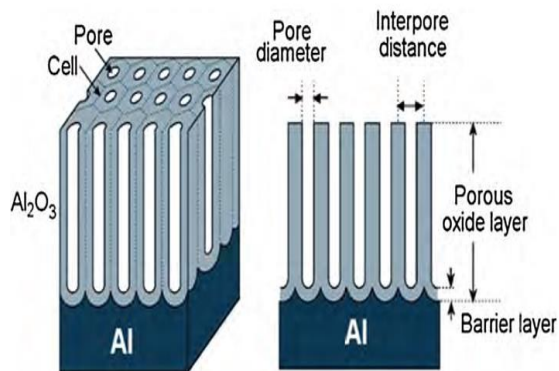
Hard anodizing, as one of the methods to improve surface properties, has always been considered for aluminum. But the difficulty of controlling the temperature and the formation of an anodic aluminum oxide layer at the bottom of the pores are two important problems in this method. In this investigation, by designing an anodizing reactor, precise control of the coating conditions and the use of a mild anodizing (at 40 volts) prior to hard anodizing (at 130 volts), current density changes during the coating of 1100 aluminum alloy in an oxalic acid solution were studied. The current density-time curves and field emission scanning electron microscopy (FESEM) images showed an increase of current density and a transition from mild to hard anodizing, which was accompanied by an increase in interpore distance. The x-ray diffraction (XRD) results indicate a coating with an amorphous alumina structure. Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis also showed that the coating only contains oxygen and aluminum due to the formation of alumina. The results of the polarization test indicated a significant improvement in the alloy corrosion resistance with the application of aluminum oxide layer. Anodizing at three temperatures of zero, 10 and 17 °C showed that increasing the temperature would increase the charge density and thickness of the oxide layer, but there was no significant effect on the interpore distance, pore diameter, the thickness of the barrier layer and the pore density, indicating that these parameters are independent of current density. However, due to more corrosive intensity of solution, the range of changes in these parameters increases. The porosity of the coating also increases from 15.6% to 17.3%. By comparing the anodizing of pure aluminum and 1100 aluminum alloy, it was found that the presence of alloying elements would lead to a reduction in the coating arrangement.

Keywords: Hard anodizing, Aluminium, Barrier layer, temperature, Corrosion.

E-mail of Corresponding author: Masoud.soltani@ma.iut.ac.ir.

مقدمه

در طیف وسیعی از ولتاژها جهت ساخت آرایه‌های منظم انجام داد. نکته حائز اهمیت در این فرایند تغییرات جریان است که می‌تواند بر خواص پوشش تأثیرگذار باشد [۱۱]- [۱۳]. در سال‌های اخیر مطالعه روی آندایز سخت آلومینیم در ولتاژها، محلول‌ها و دماهای متفاوت و همچنین تغییرات پارامترهای پوشش در این نوع آندایز بسیار مورد توجه بوده است، اما تا بحال مطالعات کمی بر تأثیر دما بر پوشش در الکترولیت اسیدگزالیک و ولتاژ بالا طی فرایند آندایز سخت انجام شده است [۱۴-۱۶].



شکل ۱. شماتیک ساختار و پارامترهای مشخصه لایه اکسیدی حاصل از آندایز [۵].

قطر حفره‌ای در سطح AAO بزرگ‌تر از کف حفرات است که به قدرت حل‌کنندگی الکترولیت در اکسید دیواره حفرات مربوط می‌شود [۱۷]. بنابراین قطر حفرات و به‌طور کلی ساختار AAO در کف حفرات برای بررسی چگونگی تأثیر پارامترهای الکتروشیمیایی آندایز بر این ساختار بسیار مناسب‌تر از سطح حفرات می‌باشد. نکته قابل توجه در بررسی پارامترهای پوشش که به کمک میکروسکوپ الکترونی انجام می‌گردد، سختی دسترسی به انتهای حفرات است چراکه شرایط پوشش دهی باید کاملاً کنترل شده باشد تا بتوان به‌خوبی ساختار لایه اکسیدی در انتهای حفرات مشخص شود [۱۸ و ۱۹]. از طرفی یکی از مشکلات اصلی فرایند آندایز سخت (ولتاژهای بالا)، سوختن و تخریب پوشش اکسیدی است [۲۰]. مشاهده شده است علاوه بر کنترل شرایط پوشش دهی می‌توان به کمک انجام یک آندایز نرم و تشکیل لایه اکسیدی قبل از فرایند

آندایز یک فرایند الکتروشیمیایی است که در طی آن پوشش اکسیدی متخلخل بر سطح فلز شکل می‌گیرد. این روش پوشش دهی به‌منظور بهبود خواص سطحی از جمله مقاومت به خوردگی و سایشی روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی، منیزیم، زیرکونیم، نیوبیوم و به‌خصوص آلومینیم انجام می‌شود [۱-۴]. در مورد آلومینیم، انجام آندایز بر سطح این فلز باعث تولید نوعی پوشش اکسید آلومینیم آندی (AAO) می‌شود که از دولایه متفاوت تشکیل شده است (شکل ۱). لایه اول که در تماس مستقیم با زیرلایه آلومینیمی قرار دارد، عاری از حفره و تخلخل است و به آن لایه سدی^۲ گفته می‌شود. لایه دوم متخلخل بوده و ساختار آن به‌صورت ستون‌های هگزاگونالی است که در مرکز آن حفره‌های لوله‌ای شکل از کف تا سطح پوشش رشد کرده‌اند. ساختار AAO به کمک پارامترهایی مانند فاصله بین حفره‌ای^۳ (D_{int})، قطر حفره‌ای^۴ (D_p)، ضخامت لایه سدی^۵ (t_b)، ضخامت لایه اکسیدی (h)، ضخامت دیواره سلول^۶ (t_w)، تخلخل^۷ (P) و چگالی حفرات^۸ (n) مشخص می‌شوند [۶ و ۵]. مطالعه چگونگی تغییرات این پارامترها با شرایط پوشش‌دهی از جمله ولتاژ، دما، جریان و محلول آندایز همیشه یک چالش جذاب بوده است [۷-۱۰].

به‌طور کلی دو نوع آندایز برای آلومینیم بکار می‌رود. نوع اول آندایز نرم که در جریان‌های پایین صورت می‌گیرد و تنها در ولتاژهای خاص منجر به تولید سلول‌های منظم می‌شود. نوع دوم آندایز سخت که در جریان‌های بالا انجام می‌شود. این جریان بالا معمولاً بیش از ده برابر جریان در آندایز نرم است و می‌تواند منجر به ایجاد سلول‌های بانظم بسیار بالا شود. برخلاف آندایز نرم که تنها در ولتاژهای خاص نظم پوشش مناسب می‌باشد، آندایز سخت را می‌توان

¹ Anodic Aluminium Oxide (AAO)

² Barrier layer

³ Interpore distance

⁴ Pore diameter

⁵ Barrier thickness

⁶ Wall thickness

⁷ Porosity

⁸ Pore density

فرایند پوشش‌دهی گرمای ایجادشده در منطقه واکنش را به‌خوبی خارج نمود. مسئله بعدی جنس راکتور(محفظه) آندایز است که از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا الکترولیت بکاررفته در فرایند آندایز شدیداً اسیدی هستند و می‌تواند باعث خوردگی و تخریب راکتور شود. به همین منظور راکتوری طراحی شد که از قسمت‌های مختلفی تشکیل شده است (شکل ۲). مهم‌ترین بخش آن فلنجی است که محل قرارگیری نمونه آلومینیمی می‌باشد. فلنج کاملاً متحرک بوده و به داخل راکتور پیچ می‌شود. بدنه راکتور و همزن از جنس تفلون طراحی شد و این همزن به‌وسیله یک موتورالکتریکی به حرکت درمی‌آید. محل قرارگیری نمونه، توسط یک اورینگ آب‌بندی شد. آب‌بندی نمونه از این جهت اهمیت دارد که هرگونه نشتی باعث بالا رفتن جریان و یا برهم خوردن اسیدیته محلول شده و فرایند آندایز را دچار مشکل می‌کند. ارتباط الکتریکی نمونه آلومینیمی از طریق قرص مسی که در پشت آن قرار داده و به سیمی روکش دار متصل است با منبع تغذیه برقرار شد. کاتد نیز از جنس گرافیت و فاصله آند و کاتد ۲/۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شد.

برای اینکه گرمای ایجادشده از نمونه خارج شود محلول آندایز به‌وسیله همزن به هم می‌خورد. این عمل باعث می‌شود همیشه محلول سرد در تماس با سطح نمونه باشد و باعث خنک کردن آن گردد. درعین حال محلول با دیواره‌های راکتور نیز در تماس بوده و گرمای خود را از دست می‌دهد. برای کاهش دما تا دمای موردنظر برای انجام فرایند آندایز، از حمام خنک‌کننده لاودا^۱ استفاده شد. این حمام خنک‌کننده دارای محفظه‌ای از الکل است که درون آن حرکت کرده و توسط لوله‌های رابط به یک خنک‌کننده انتقال می‌یابد. خنک‌کننده با توجه به دمای انتخاب‌شده الکل را سرد می‌کند و با چرخش الکل سرد درون لوله‌ها، می‌توان دمای حمام را تا مقدار مورد نظر کاهش داد. راکتور آندایز درون این حمام سرد قرار گرفت.

آندایز سخت از تخریب لایه اکسیدی در ولتاژهای بالا جلوگیری کرد [۲۱].

در این پژوهش پس از انجام یک آندایز نرم بر آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ و آلومینیم خالص مطالعه دقیق چگونگی تغییرات چگالی جریان در حین آندایز سخت این آلیاژها در الکترولیت اسید اگزالیک انجام شد. سپس مشخصه‌یابی پوشش و بررسی تأثیر دما روی پارامترهای مشخصه پوشش اکسیدی به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی انجام گرفت.

مواد و روش تحقیق

انتخاب و آماده‌سازی زیرلایه

در این تحقیق نمونه‌های دیسکی شکل با قطر و ضخامت به ترتیب ۱۲ و ۱ میلی‌متر از جنس آلومینیم خالص ۹۹/۹۹ درصد و آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ تهیه شدند. ترکیب شیمیایی این آلیاژ با کمک آنالیز شیمیایی به روش اسپکتروسکوپی نشری آرون مدل ۲۵۰۰ با دقت ۰/۰۱ درصد وزنی تعیین شد و در جدول گزارش شده است. تمامی نمونه‌ها از سنباده ۸۰ تا ۴۰۰۰ سنباده‌زنی و سپس با استفاده از پودر آلومینا ۱ میکرونی پولیش شدند. به‌منظور چربی زدایی، نمونه‌ها در حمام سود ۵۰g/l در دمای ۵۰°C به مدت ۳min غوطه‌ور شدند. درنهایت نیز قبل از انجام فرایند آندایز به‌منظور آماده‌سازی بیشتر سطح، نمونه‌ها در حمام اسیدنیتریک ۳۰٪ وزنی به مدت ۱ دقیقه فروبرده شدند.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ برحسب درصد وزنی.

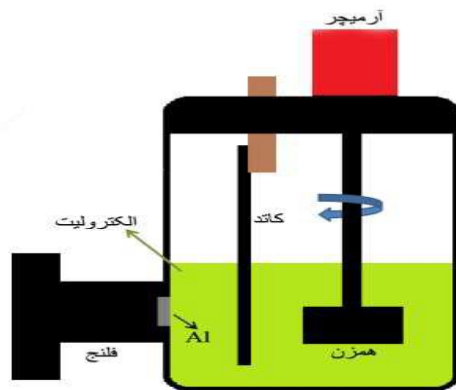
عنصر	Al	Zn	Cr	Mg	Mn	Cu	Fe	Si
آلیاژ ۱۱۰۰	۹۹/۱۱	۰/۰۲	-	-	۰/۰۳	۰/۱۵	۰/۰۷	۰/۶۲

انجام فرایند آندایز

آندایز یک فرایند الکتروشیمیایی است که در آن جریان بالایی از نمونه عبور می‌کند. این جریان می‌تواند دمای نمونه را بالا برده و در صورت عدم کنترل آن حتی موجب سوختن و تخریب نمونه شود [۲۰]. بنابراین باید در حین

¹ Lauda

میکروسکوپ الکترونی نشری میدانی (FESEM) مدل Hitachi S4160 Cold Field Emission استفاده شد. لازم بذکر است که پارامترهای پوشش شامل ضخامت لایه اکسیدی، ضخامت لایه سدی، فاصله بین حفره‌ای و قطر حفرات به کمک نرم‌افزار Image J محاسبه شد. برای تعیین عناصر موجود در پوشش‌ها نیز از آنالیز EDS با استفاده از دستگاه Seron AIS 2300 صورت گرفت.



شکل ۲. شماتیک محل فرایند آندایز.

به منظور بررسی تأثیر پوشش اکسیدی حاصل از آندایز سخت بر مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ آزمون پلاریزاسیون تافل به کمک دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات IVUMSTAT انجام شد. برای رسیدن به شرایط پایا قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل، هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی قرار گرفت و سپس آزمون انجام شد. این آزمون در محدوده پتانسیل ۲۵۰ mV کمتر و ۵۰۰ mV بیشتر از پتانسیل مدار باز و با سرعت رویش $۰/۰۰۱ \text{ V/s}$ انجام گرفت. در این شرایط نمونه‌ها به عنوان الکترود کاری بسته شده و الکترود کالومل اشباع و الکترود پلاتین به عنوان الکترودهای مرجع و شمارنده جهت تکمیل مدار و انجام آزمایش به کار گرفته شدند.

نتایج و بحث

تغییرات چگالی جریان و میکروساختار در حین آندایز نرم و سخت

همچنین یک منبع تغذیه جهت اعمال ولتاژ و جریان مورد نظر، دو مولتی متر جهت مشخص شدن تغییرات ولتاژ و جریان و در نهایت سیستم رایانه برای ثبت اطلاعات بدست آمده طی فرایند آندایز استفاده شدند.

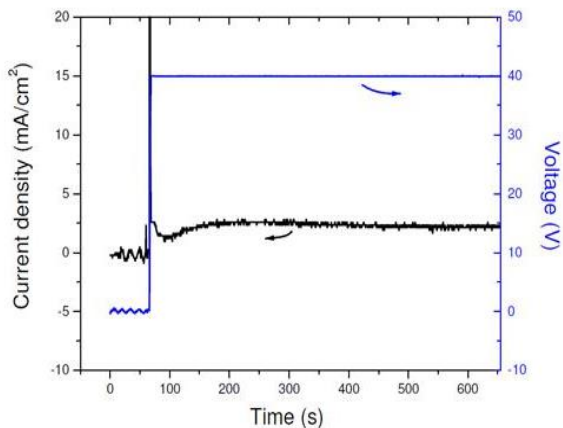
محلول مورد استفاده اسیدگزالیک ۰/۳ مولار و دمای صفر درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. آندایز به این گونه انجام شد که بر آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در ولتاژ ۴۰ ولت یک آندایز نرم انجام شد تا روی نمونه یک لایه محافظ از آلومینا شکل گیرد. این لایه، نمونه را در جریان‌های بالای آندایز سخت محافظت و از سوختن نمونه در جریان‌ها و ولتاژهای بالا جلوگیری می‌کند [۲۱ و ۲۲]. پس از این مرحله ولتاژ با نرخ ۰/۴ ولت بر ثانیه تا ۱۳۰ ولت (ولتاژ مربوط به آندایز سخت) افزایش داده شد و سپس در این ولتاژ به مدت ۵۰ دقیقه نگه‌داشته شد.

بررسی تأثیر دما بر فرایند پوشش دهی به کمک آندایز در دماهای ۱۰ و ۱۷ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. همچنین با آندایز آلومینیم خالص در شرایط مشابه با آندایز آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ اثر حضور عناصر ناخالصی بر پوشش و فرایند آندایز مورد مطالعه قرار گرفت.

مشخصه‌یابی پوشش

به منظور بررسی فازهای موجود در پوشش، از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس مدل Philips X'pertMPD و پرتو $\text{Cu K}\alpha$ ($1/5405 \text{ \AA}$) با نرخ رویش 1 deg/min استفاده شد. برای بررسی دقیق‌تر ساختار کریستالی پوشش اکسید آلومینیم آندی، آزمون پراش پرتو ایکس با زاویه تابش کم^۱ روی سطح پوشش انجام شد. این آزمون با استفاده از دستگاه PANalytical-XPe PROMpd با پرتو تک‌فام و طول‌موج مشابه و با زمان هر گام ۹۰ ثانیه و اندازه ۰/۰۴ درجه و زاویه تفرق ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام گرفت. برای بررسی مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌ها از دستگاه

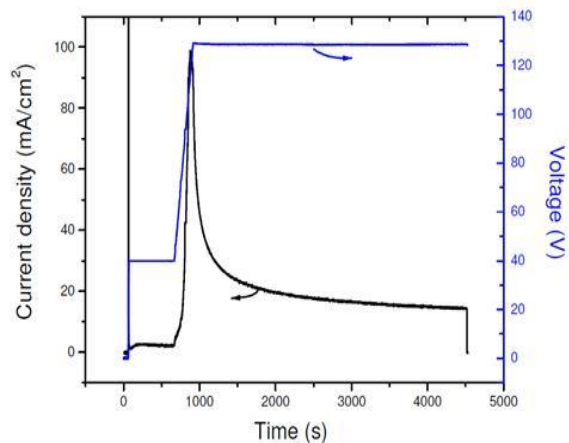
¹ Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)



شکل ۴. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برحسب زمان آندایز نرم اولیه آندایز در دمای صفر درجه سانتی گراد.

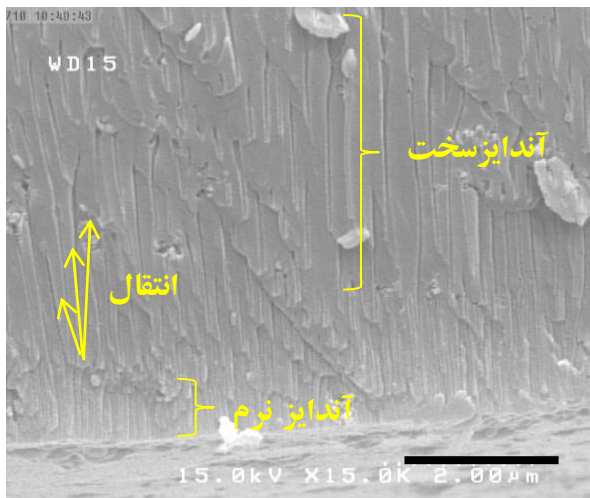
همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، زمانی که ولتاژ از مقدار ۴۰ ولت شروع به افزایش می‌کند، جریان آندایز ابتدا به تدریج افزایش پیدا می‌کند، اما در ادامه در ولتاژ خاصی (حدود ۶۰ ولت) جریان شدیداً افزایش می‌یابد و این در حالی است که نرخ رشد بسیار بالا خواهد بود. از این ولتاژ به بعد که جریان رشد نمایی دارد، آندایز در واقع وارد مرحله سخت می‌شود. طی این مرحله رشد اکسید آلومینا بسیار سریع بوده و عمق حفرات و ضخامت لایه سدی بیشتر می‌شود. با زیادتر شدن عمق حفرات و طول مسیر نفوذ یون‌ها و همچنین افزایش ضخامت لایه سدی، نوعی مقاومت بر سر جریان آندایز ایجاد می‌شود و نهایتاً باعث کاهش جریان خواهد شد [۲۳]. به همین دلیل است که مطابق شکل ۵، با آنکه ولتاژ هنوز در حال افزایش است (یعنی قبل از ۱۳۰ ولت)، چگالی جریان بعد از بیشتر شدن، شروع به کاهش می‌کند. بعد از رسیدن به ولتاژ ۱۳۰ ولت نیز به دلیل مسافت نفوذ بیشتر، چگالی جریان کاهش پیدا می‌کند.

در شکل ۳ نمودار چگالی جریان-ولتاژ برحسب زمان برای آندایز آلیاژ ۱۱۰۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، این نمودار دارای سه بخش جداگانه (۱) آندایز نرم (ولتاژ ۴۰ ولت)، (۲) انتقال از آندایز نرم به سخت (ولتاژ ۴۰ تا ۱۳۰ ولت) و (۳) آندایز سخت (ولتاژ ۱۳۰ ولت) است. در شکل ۴ که مربوط به آندایز نرم است، نمونه عبور کرده و سپس در اثر شکل‌گیری لایه اکسیدی چگالی جریان افت پیدا کرده است. در نهایت هم پس از رسیدن به حالت تعادلی یعنی زمانی که نرخ تولید اکسید و انحلال آن در لایه سدی با همدیگر برابر است، چگالی جریان به حالت ثابتی می‌رسد [۲۱].

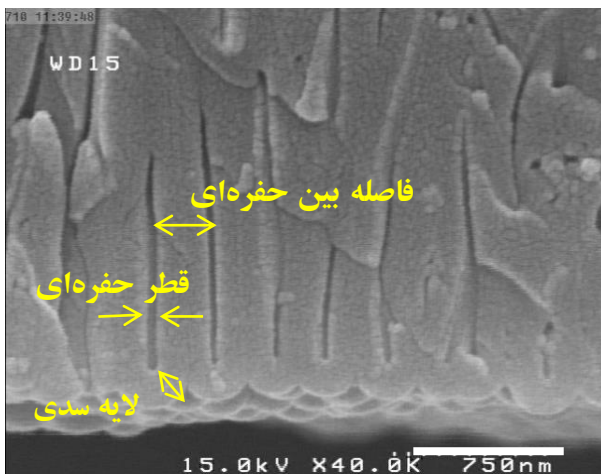


شکل ۳. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برحسب زمان آندایز در دمای صفر درجه سانتی گراد.

پس از آندایز نرم و تشکیل لایه اکسیدی حاصل از این مرحله، ولتاژ از ۴۰ ولت با نرخ ۰/۴ ولت بر ثانیه افزایش داده شد. طی این افزایش نوعی انتقال شرایط آندایز نرم به سخت صورت می‌گیرد و مشخصه اصلی آندایز سخت یعنی جریان بالا ظاهر می‌گردد.



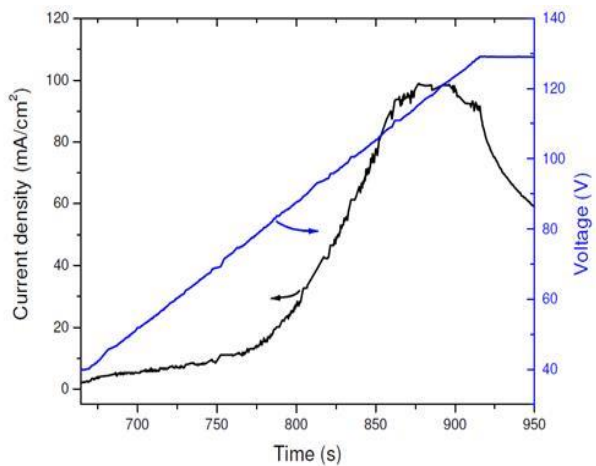
شکل ۶. تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه آندایز شده در ولتاژ ۱۳۰ ولت و دمای صفر درجه سانتی‌گراد در حال گذار از آندایز نرم به سخت.



شکل ۷. مشخصات پوشش حاصل از آندایز در ولتاژ ۱۳۰ ولت و دمای صفر درجه سانتی‌گراد.

آنالیز پوشش اکسیدی

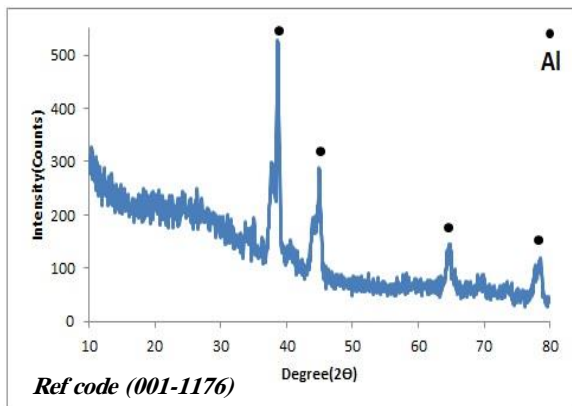
الگوی پراش اشعه ایکس از پوشش اکسیدی حاصل از آندایز در دمای صفر درجه سانتی‌گراد در شکل ۸ نشان داده شده است. در این الگو پیک‌های تیزی که دیده می‌شود مربوط به آلومینیم است. علاوه بر پیک‌های آلومینیم در بین زاویه ۲۰ تا ۴۰ درجه پیک پهنی در الگوی پراش ظاهر شده است که حاکی از آمورف بودن پوشش است، اما همان‌طور که گفته شد پیک‌های تیز مربوط به آلومینای کریستالی نیستند و فقط مربوط به آلومینیم می‌باشد. طبق مطالعات انجام شده نیز ساختار پوشش AAO آلومینای آمورف یا



شکل ۵. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برحسب زمان انتقال از آندایز نرم به سخت آندایز آلیاژ ۱۱۰۰ در دمای صفر درجه سانتی‌گراد.

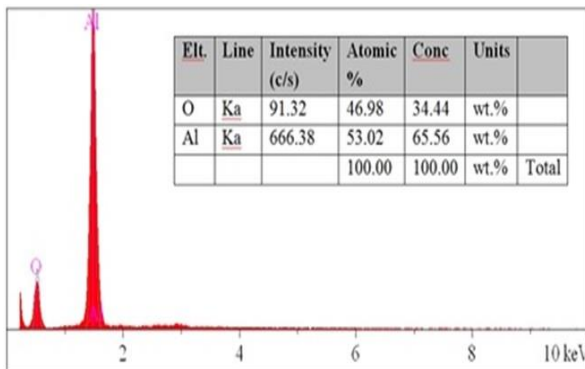
بررسی تصاویر FESEM چگونگی انتقال آندایز نرم به سخت را روشن‌تر می‌کند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود قسمت آندایز نرم و سخت را می‌توان تشخیص داد. با توجه به رابطه مستقیم بین ولتاژ و فاصله بین حفره‌ای، در آندایز نرم (ولتاژ ۴۰ ولت) فاصله بین حفره‌ای در حدود ۱۰۰ نانومتر است و به ازای بازه‌ای خاص تعداد حفره‌های زیادی وجود دارد، اما با افزایش ولتاژ، حفره‌ها شروع به گرفتن فاصله از هم می‌کنند و از هم دور می‌شوند، بطوریکه فاصله بین حفره‌ای به ۲۶۵ نانومتر می‌رسد. این دور شدن با سه پیکانی که به‌عنوان نمونه سه حفره را نشان می‌دهند، به‌خوبی در شکل ۶ نشان داده شده است.

تصویر FESEM از سطح مقطع پوشش اکسیدی در کف حفرات (شکل ۷) نشان داده شده است که حاکی از امکان دستیابی به ساختار پوشش در کف حفرات پوشش AAO به کمک کنترل دقیق فرایند آندایز در این پژوهش می‌باشد. لایه سدی در به‌صورت طاق‌دیسی مشاهده می‌شود که ضخامت آن حدود ۱۵۵ نانومتر می‌باشد. قطر حفرات و فاصله بین حفره‌ای نیز در این حالت به ترتیب حدود ۴۵ و ۲۶۵ نانومتر محاسبه شد. مشخصات پوشش برای این حالت آندایز در شکل ۷ مشخص شده است.



شکل ۹. الگوی پراش اشعه ایکس با زاویه کم از سطح پوشش اکسیدی حاصل از آندایز در دمای صفر درجه سانتی گراد.

اطلاعات بیشتر در مورد ترکیب شیمیایی پوشش اکسیدی حاصل از آندایز سخت به وسیله میکروآنالیز EDS به دست آمد. نتایج این آنالیز در شکل ۱۰ نشان داده شده است. به دلیل اینکه الکترولیت، اسید اگزالیک می باشد، آلومینیم و اکسیژن که مربوط به پوشش آلومینا آندی است در نتایج این آنالیز وجود دارد.

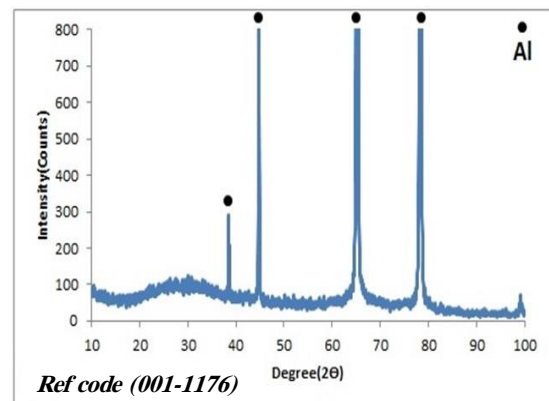


شکل ۱۰. نتایج آنالیز EDS از پوشش اکسیدی حاصل از آندایز در دمای صفر درجه سانتی گراد.

مقاومت به خوردگی پوشش

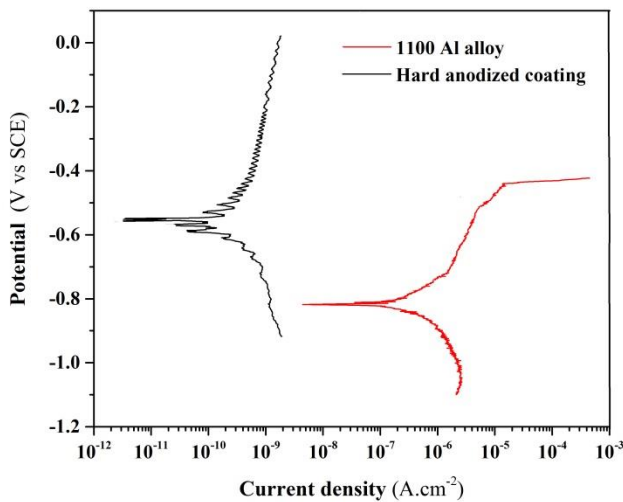
منحنی های پلاریزاسیون Tafel نمونه ها پس از نیم ساعت غوطه وری در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۱۱ نشان داده شده و مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و چگالی جریان پاسیو (i_{pass}) بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۲ گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که با اعمال آندایز

آمورف-کریستالی می باشد و پیک پهن در زاویه ۲۰ تا ۴۰ درجه نیز در الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش وجود دارد که مربوط به آلومینای آمورف دانسته اند [۲۴]. وجود پیک آلومینیم در این الگو به این دلیل است که با وجود ضخامت ۱۵ الی ۳۰ میکرونی پوشش ها به خاطر ساختار آمورف این پوشش، اشعه ایکس از این ساختار عبور کرده و به زیرلایه آلومینیم رسیده است [۲۵].



شکل ۸. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از پوشش اکسیدی حاصل از آندایز در دمای صفر درجه سانتی گراد.

برای بررسی دقیق تر آزمون پراش اشعه ایکس با زاویه کم انجام شد تا امکان رسیدن اشعه ایکس به زیرلایه حداقل ممکن شود. شکل ۹ نشان دهنده این الگوی پراش از زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه است. در این الگو پیک پهن ۲۰ تا ۳۰ درجه که مربوط به فاز آمورف پوشش است، با شدت بیشتر نسبت به الگوی XRD (شکل ۸) وجود دارد. شدت پیک های مربوط به آلومینیم نیز کاهش یافته اما همچنان وجود دارند. بنابراین با توجه به زاویه کم برخورد اشعه ایکس، اشعه ایکس کمتری به زیرلایه رسیده و شدت پیک های آلومینیم مربوط به زیرلایه کاهش یافته است. امکان حضور آلومینیم در پوشش AAO نیز مطابق مطالعات صورت گرفته بر چگونگی تشکیل پوشش و واکنش های شیمیایی رخ داده در حین فرایند آندایز وجود ندارد [۲۴ و ۲۷].



شکل ۱۱. منحنی پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ بدون پوشش و همچنین پوشش حاصل از آندایز سخت.

جدول ۲. نتایج بدست آمده با استفاده از نمودار پلاریزاسیون.

نمونه	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} (nA)	i_{pass} (nA)
آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰	-۸۱۸/۲	۵۰	۷۰۰
پوشش هارد آندایز	-۵۵۲/۴	۰/۱	۰/۵

بررسی تأثیر عناصر آلیاژی در فرایند آندایز

با مقایسه آندایز آلومینیم خالص و آلومینیم ۱۱۰۰ به خوبی می‌توان اثر عناصر آلیاژی را در آلومینیم مشاهده نمود. همان‌گونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، نمودار چگالی جریان این دو نوع آلومینیم در دمای صفر درجه آورده شده است. چگالی جریان آندایز آلومینیم خالص تقریباً ۲/۵ برابر چگالی جریان آندایز آلومینیم ۱۱۰۰ است. این اختلاف به دلیل عدم وجود ناخالصی در آلومینیم خالص است.

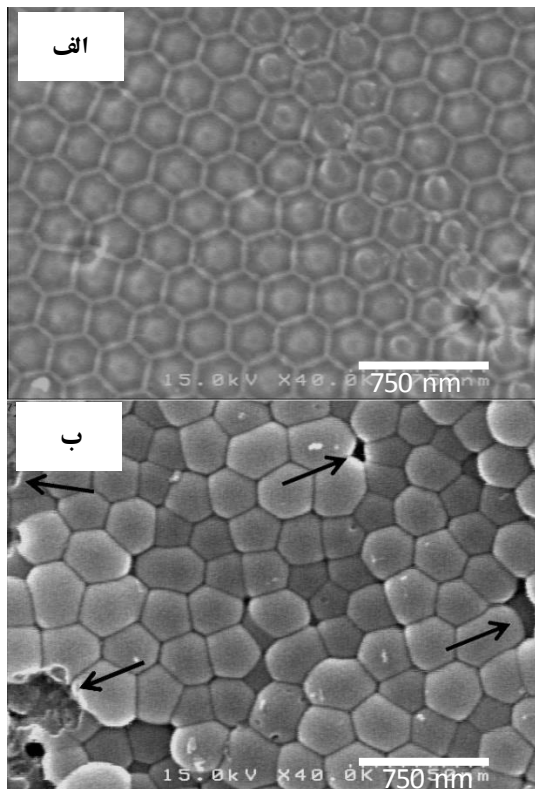
سخت بر آلیاژ آلومینیم، پتانسیل خوردگی افزایش و چگالی جریان خوردگی کاهش قابل توجهی می‌یابد. بطورکلی پتانسیل بالا به همراه چگالی جریان خوردگی پایین به منزله بهبود رفتار خوردگی آلیاژ به کمک فرایند آندایز سخت در شرایط پژوهش می‌باشد. علاوه بر این آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ از جمله آلیاژهایی است که به خوردگی حفره‌ای حساس است. گزارش شده است [۲۶] که میزان عناصر ناخالصی این آلیاژ نسبتاً زیاد است که منجر به تشکیل فازهای بین فلزی می‌شوند. این فازها، حساسیت آلیاژ را به خوردگی حفره‌ای افزایش داده و همان‌طور که در شکل ۱۱ قابل مشاهده است در شاخه آندی زیرلایه در پتانسیل ۴۲۵ mV شکست رخ داده است که نشان می‌دهد آلیاژ دچار خوردگی حفره‌ای شده است، اما با اعمال پوشش بر زیرلایه آلومینیمی، خوردگی حفره‌ای رخ نداده و همچنین مطابق جدول ۲ مقدار چگالی جریان پاسیو آلیاژ آلومینیم از ۷۰۰ nA به ۰/۵ nA کاهش یافته است که حاکی از عملکرد حفاظتی خوب لایه اکسیدی در برابر خوردگی حفره‌ای زیرلایه در شرایط انجام تست است [۲۷].

برای بررسی دقیق‌تر تأثیر پوشش اکسیدی آندی بر نرخ خوردگی آلیاژ آلومینیم، از پارامتری تحت عنوان میزان بهره‌وری^۱ (η) استفاده شده است. میزان بهره‌وری با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۸]:

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{I_{Corr, coated}}{I_{Corr, barr}}\right) \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

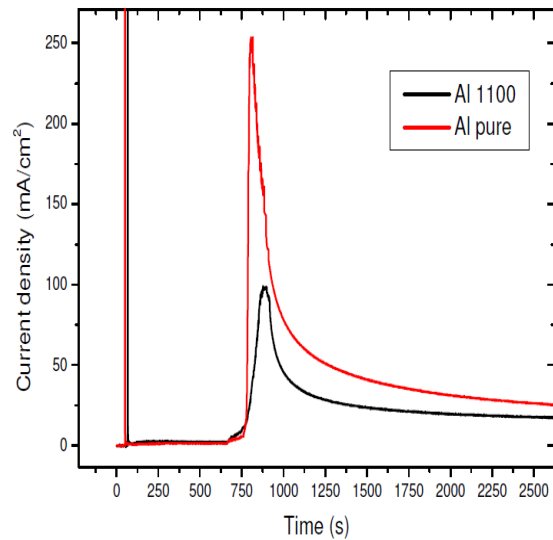
در این رابطه $I_{Corr, barr}$ چگالی جریان خوردگی زیرلایه بدون پوشش و $I_{Corr, coated}$ چگالی جریان نمونه دارای پوشش است. میزان بهره‌وری به دست آمده برای پوشش اکسیدی آندایز سخت ۹۹/۸ درصد بوده که نرخ بهره‌وری بسیار بالایی است و نشان‌دهنده اثربخشی حفاظتی فوق‌العاده این پوشش بر آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ در برابر خوردگی می‌باشد.

^۱ Inhibition Efficiency



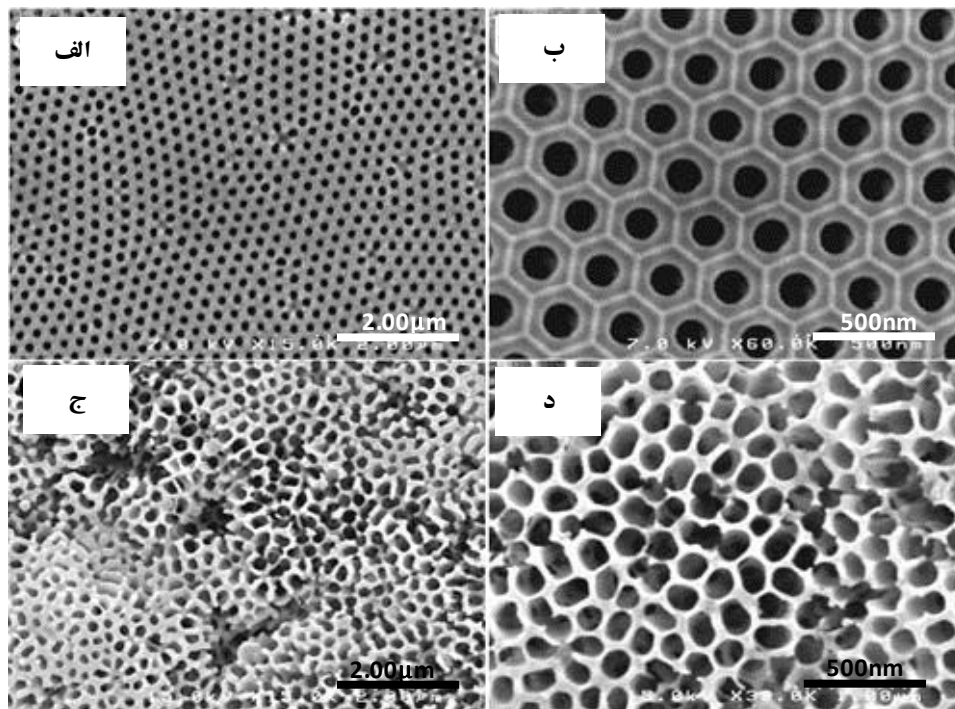
شکل ۱۳. تصاویر FESEM از پشت نمونه‌های الف) آلومینیم خالص، ب) آلیاژ ۱۱۰۰ آندایز شده در ۳۰ ولت.

از آنجاکه نظم حفره‌ها در آندایز سخت به مقدار جریان وابسته است بنابراین عیوب اشاره شده در اثر حضور ناخالصی باعث کاهش نظم می‌گردد. از طرف دیگر حضور ناخالصی‌ها باعث برهم خوردن توزیع یکنواخت تنش بین حفرات شده و تعادل تنش موجود در بین حفرات را به هم می‌زنند و باعث می‌شوند حفرات رشد منظم خود را از دست بدهند [۲۹ و ۲۱]. این اثر در شکل ۱۴ مشهود است. همان‌گونه که مشخص است عدم حضور ناخالصی در آلومینیم خالص امکان ساخت نمونه‌هایی بانظم بالا (ساختار شش‌وجهی کامل) را در ولتاژ ۱۳۰ ولت به کمک آندایز سخت فراهم می‌کند.



شکل ۱۲. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برحسب زمان در دمای صفر درجه برای آلومینیم خالص و آلیاژ ۱۱۰۰.

ناخالصی‌های موجود در آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ باعث می‌شود که طی فرایند آندایز این ناخالصی‌ها اکسید شده و به صورت یک عیب در ساختار آلومینا قرار گیرند. این عیوب اکسیدی باعث ایجاد مقاومت بیشتر در لایه اکسیدی آلومینا شده و کاهش جریان را در پی دارند [۲۹]. این اثر را به خوبی می‌توان در شکل ۱۳ مشاهده کرد. در واقع با حل کردن آلومینیم باقی‌مانده در پشت نمونه‌ها توسط محلول اشباع سولفات، اثرات ناخالصی‌های اکسیدی لایه سدی کاملاً مشخص می‌شود [۲۹] که پیکان‌های شکل ۱۳-ب این مطلب را نشان می‌دهند.

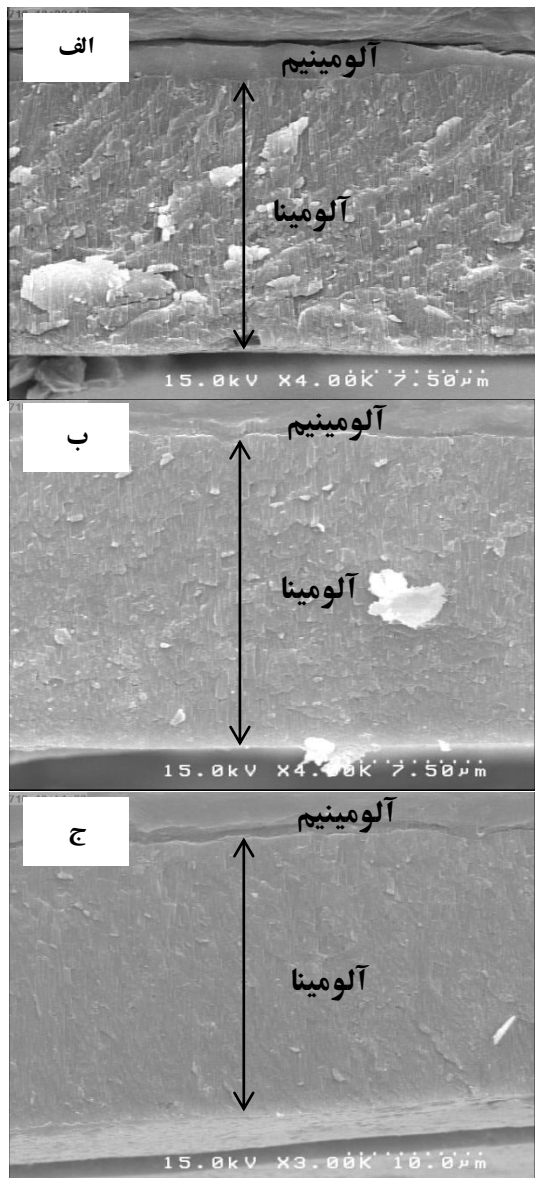


شکل ۱۴. تصاویر FESEM از حفرات تشکیل شده نمونه‌های آندایز شده: الف و ب) آلومینیم خالص، ج و د) آلیاژ ۱۱۰۰.

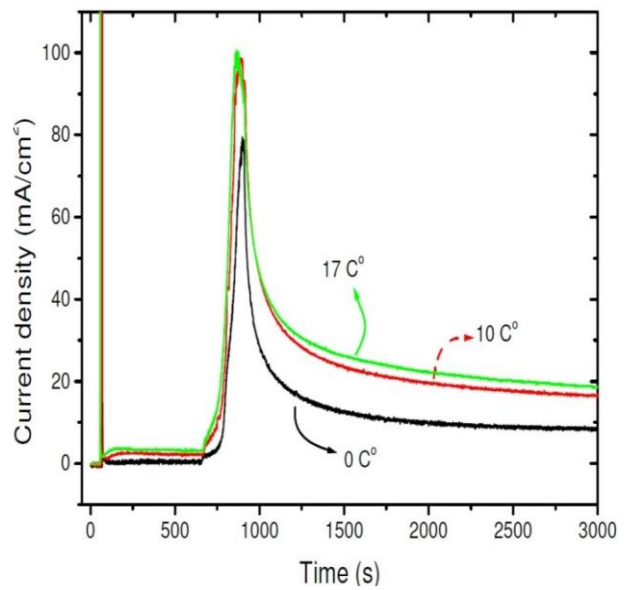
تأثیر دما در فرایند آندایز

در شکل ۱۵ نمودارهای چگالی جریان ولتاژ بر حسب زمان مربوط به سه دمای صفر، ۱۰ و ۱۷ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است با افزایش دما، چگالی جریان آندایز نیز افزایش محسوسی داشته است. البته جریان آندایز طی گذار از حالت نرم به سخت برای دماهای مختلف تقریباً در ولتاژ ثابتی رخ می‌دهد و تنها چگالی جریان با افزایش دما بیشتر می‌شود. علت این مسئله در این است که با افزایش دما نرخ واکنش‌های شیمیایی در لایه سدی افزایش می‌یابد [۳۰]. با افزایش نرخ این واکنش‌ها چگالی جریان نیز افزایش پیدا می‌کند. در واقع با افزایش دما نرخ تولید Al^{+3} در مرز اکسید-فلز و همچنین نرخ انحلال اکسید در مرز اسید-الکترولیت افزایش پیدا می‌کند. به همین دلیل در مدت زمان یکسان، ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده در دمای بالاتر بیشتر خواهد بود [۳۱]. این افزایش ضخامت به‌طور مستقیم به بیشتر شدن جریان در حالت پایدار مربوط می‌شود. از آنجاکه در چگالی جریان حالت پایدار نرخ

تشکیل اکسید در فصل مشترک اکسید-فلز با نرخ انحلال اکسید در انتهای حفرات برابر می‌شود، هرچقدر این مقدار بیشتر باشد مطمئناً میزان تشکیل لایه اکسیدی بیشتر خواهد بود. این پارامتر به‌عنوان یکی از مقادیر مهم در نمودارهای چگالی جریان-زمان شناخته می‌شود [۳۲ و ۳۳]. این افزایش چگالی جریان پایدار در نمودارهای مربوط به آندایز در سه دما کاملاً مشاهده می‌گردد. همان‌طور که مشخص است با افزایش دما از صفر درجه سانتی‌گراد به ۱۰ و سپس ۱۷ درجه سانتی‌گراد این مقدار از 8 mA/cm^2 به $17/3 \text{ mA/cm}^2$ و $19/2 \text{ mA/cm}^2$ افزایش یافته است که حاکی از بیشتر شدن نرخ واکنش‌ها در حالت پایدار با افزایش دما در این فرایند پوشش دهی می‌باشد. سطح مقطع لایه‌های اکسیدی در این سه دما در شکل ۱۶ آورده شده است که تأییدکننده افزایش ضخامت با افزایش دمای آندایز می‌باشد. در جدول ۳ مقادیر محاسبه شده مربوط به پارامترهای مشخصه پوشش‌ها (از جمله ضخامت لایه اکسیدی) با کمک نرم‌افزار Image J در هر سه دما گزارش شده است.



شکل ۱۶. تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌ها اکسیدی حاصل از آندایز در دماهای: الف) صفر، ب) ۱۰ و ج) ۱۷ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۵. نمودار چگالی جریان برحسب زمان برای دماهای مختلف آندایز آلیاژ ۱۱۰۰.

طبق تحقیقات قبلی، ضخامت لایه اکسیدی (h) یا میزان عمق حفرات آلومینا با جریان (i) یا به طور دقیق‌تر میزان بار عبوری (Q) در مدت زمان t از آندایز رابطه خطی دارد (K ضریب ثابت است که در دماها و الکترولیت‌های متفاوت می‌تواند تغییر کند) [۳۱-۳۳].

$$h = k \int_0^t i(t) dt = kQ \quad \text{رابطه ۲}$$

که میزان بار عبوری را می‌توان با انتگرال‌گیری از تغییرات جریان آندایز در طی آندایز (محاسبه سطح زیر منحنی جریان-زمان) به دست آورد. در شکل ۱۷ نمودار تغییرات ضخامت لایه اکسیدی، بار عبوری و ضریب K به ازای دما آورده شده است.

جدول ۳. مقادیر محاسبه شده مربوط به مشخصات پوشش‌های اکسیدی حاصل از آندایز در دماهای متفاوت.

تخلخل (%)	چگالی حفرات ($\text{cm}^{-2} \times 10^9$)	ضخامت لایه سدی (نانومتر)	ضخامت لایه اکسیدی (میکرومتر)	قطر حفره (نانومتر)	فاصله بین حفره‌ای (نانومتر)	دمای انجام آندایز (°C)
۱۲/۱۲-۱۷/۴۴	۱/۷۸۸-۱/۵۸۲	۱۳۴-۱۶۶	۱۵/۷-۱۶/۵	۳۴-۵۲	۲۵۴-۲۷۰	صفر
۱۱/۲۳-۱۸/۷۶	۱/۴۷۱-۱/۷۳۳	۱۵۲-۱۷۰	۱۷/۵-۱۸/۲	۳۲-۵۸	۲۵۸-۲۸۰	۱۰
۱۰/۸۷-۲۵/۴۳	۱/۴۲۰-۱/۸۴۶	۱۵۸-۱۷۲	۲۰-۲۲	۳۰-۸۰	۲۵۰-۲۸۵	۱۷

(در این رابطه t_{barr} بیانگر ضخامت لایه سدی، j_0 چگالی جریان، ΔU اختلاف ولتاژ در عرض لایه سدی، β و j_0 نیز اعداد ثابت وابسته به خود ماده هستند)

از طرفی طبق رابطه ۴ که رابطه مستقیم ولتاژ و ضخامت لایه سدی را نشان می‌دهد [۱۴ و ۱۵] و با توجه به ثابت بودن ولتاژ به نظر می‌آید ضخامت لایه سدی بیشتر وابسته به ولتاژ است و افزایش دما تأثیر چندانی بر ضخامت این لایه ندارد. این بی‌اثر بودن دما بر ضخامت لایه سدی در برخی از مقالات گزارش شده است و به نتایج مشابهی رسیده‌اند [۳۵-۳۸]. اما در برخی پژوهش‌های دیگر تأثیر جریان را بیشتر از ولتاژ عنوان کرده و کاهش ضخامت لایه سدی را با افزایش دما گزارش کرده‌اند [۳۴ و ۳۹].

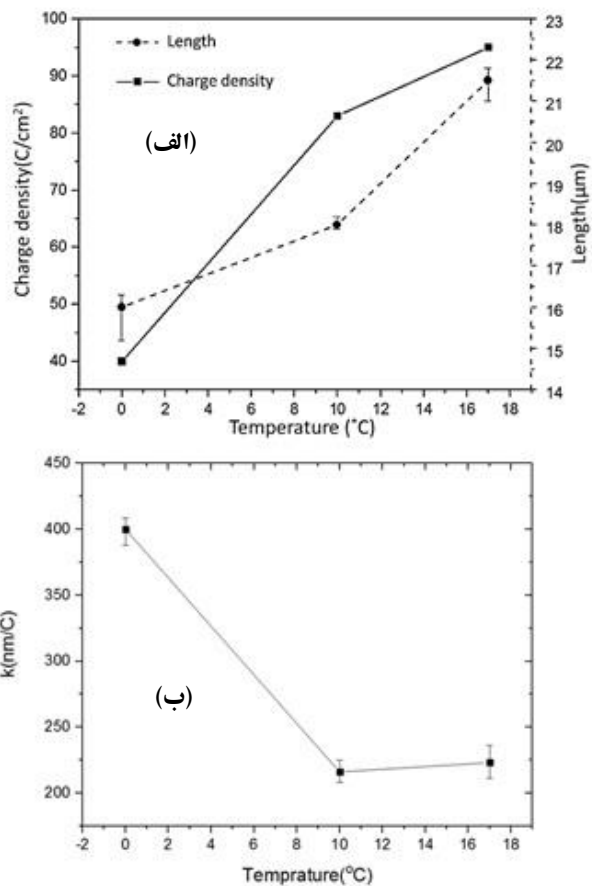
$$t_{barr} = \varepsilon U \quad \text{رابطه ۴}$$

(در این رابطه ε ضریب ثابت و U نماینده ولتاژ آندایز می‌باشد).

تغییرات پارامترهای فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ای نیز در شکل ۲۰ نشان داده شده است. قطر حفرات با بیشتر شدن دما، افزایش بسیار کمی داشته است (شکل ۲۰-الف)، به‌گونه‌ای که با افزایش دما از صفر درجه سانتی‌گراد تا ۱۷ درجه سانتی‌گراد این پارامتر تنها ۵ نانومتر افزایش پیدا کرده است. این اتفاق تأییدکننده این موضوع است که در آندایز با پتانسیل ثابت قطر حفرات به‌خصوص در منطقه انتهایی آن‌ها فقط به ولتاژ بستگی دارد [۱۷ و ۴۰] (رابطه ۵).

$$D_p = \alpha U \quad \text{رابطه ۵}$$

(در این رابطه α ضریب ثابت و U نماینده ولتاژ آندایز می‌باشد).

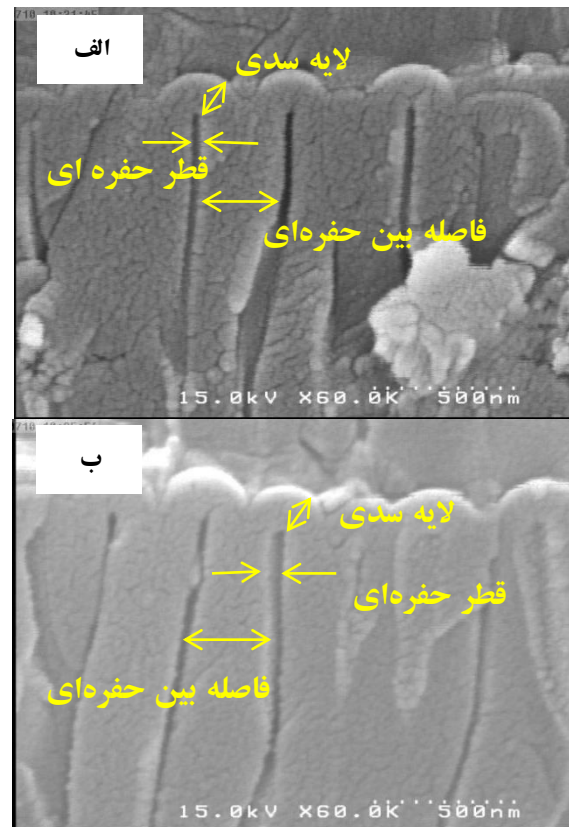
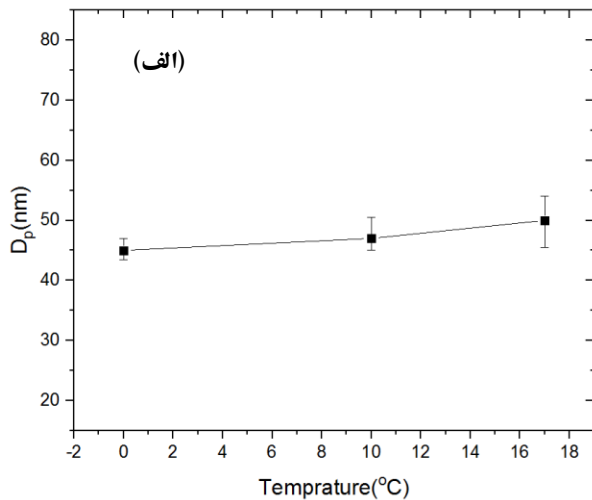


شکل ۱۷. تغییرات (الف) بار عبوری و ضخامت لایه اکسیدی و (ب) تغییرات ضریب K با افزایش دما.

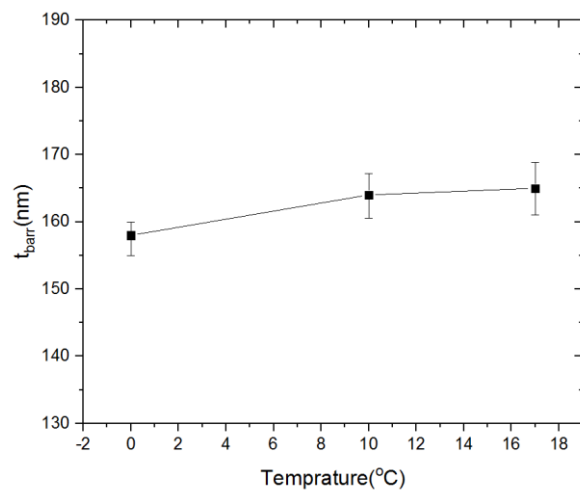
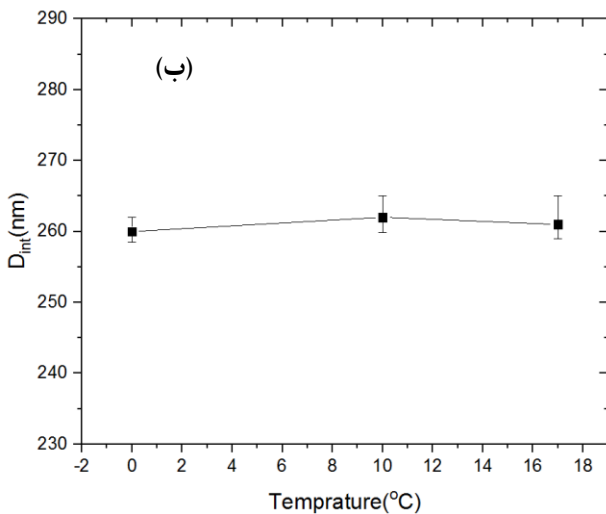
در شکل ۱۸ لایه سدی و همچنین پارامترهای دیگر پوشش‌ها در دو دمای ۱۰ و ۱۷ درجه سانتی‌گراد مشخص شده است. با مقایسه این تصویر با شکل ۷ و با توجه به مقادیر ذکر شده در شکل ۱۹ ضخامت لایه سدی با افزایش دما چندان تغییر نکرده است. دلیل این موضوع این است که بر اساس رابطه ۳ ضخامت این لایه با عکس لگاریتم چگالی جریان در ارتباط است و بنابراین تغییرات زیادی باید در جریان آندایز رخ دهد تا بتواند باعث تغییر ضخامت لایه سدی شود [۲۱ و ۳۴]. به همین خاطر با توجه به تغییرات نه‌چندان زیاد جریان در این سه دما ضخامت لایه سدی چندان تغییر نمی‌کند.

$$t_{barr} = \beta \Delta U / \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad \text{رابطه ۳}$$

موفقیت کامل در دستیابی به آندایز سخت در این دماها می‌باشد، چراکه یکی از مشخصه‌های اصلی آندایز سخت، فاصله بین حفره‌های بالا می‌باشد و در این پژوهش مقادیر بدست آمده همسو با پژوهش‌های قبلی صورت گرفته در این حوزه می‌باشد [۱۴ و ۲۱ و ۳۷].



شکل ۱۸. پارامترهای اکسیدی پوشش حاصل از آندایز آلایز آلومینیم (در الف دمای ۱۰ و ب) ۱۷ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۹. تغییرات ضخامت لایه سدی با افزایش دما.

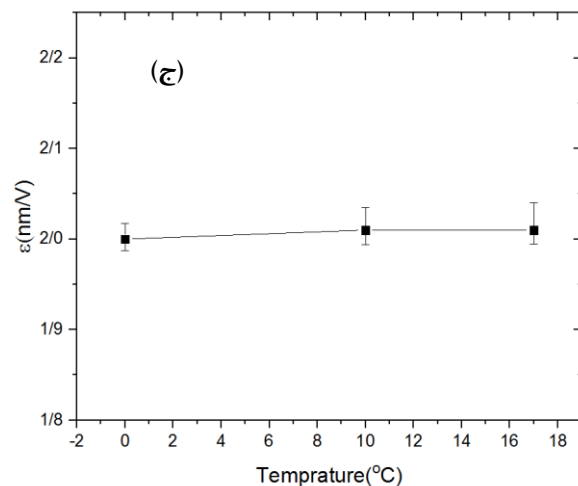
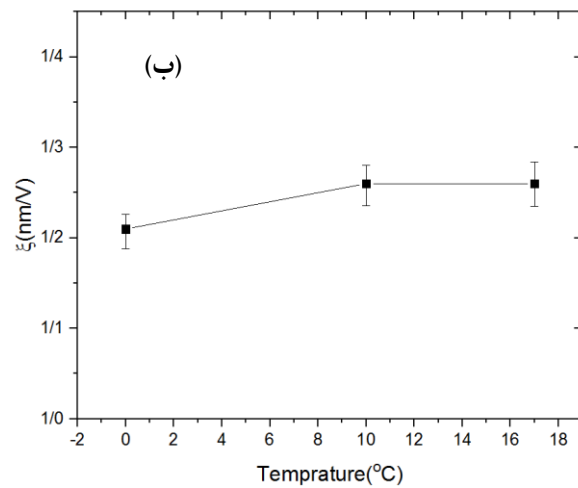
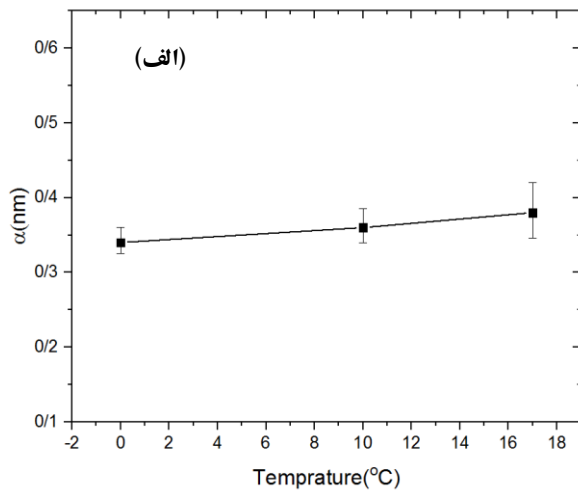
شکل ۲۰. تغییرات الف) قطر حفره‌ای و ب) فاصله بین حفره‌ای با تغییر دما.

$$D_{int} = \xi U \quad \text{رابطه ۶}$$

در این رابطه ξ ضریب ثابت و U نماینده ولتاژ آندایز می‌باشد.

تغییر ضرایب موجود در روابط (۴ و ۶) با دما در شکل ۲۱ نشان داده شده است، که نشان‌دهنده تأثیرپذیری بسیار

فاصله بین حفره‌ای نیز با افزایش دما تغییری نداشته است (شکل ۲۰-ب) که دلیل آن همچون قطر حفره وابسته بودن این پارامتر به ولتاژ پوشش دهی می‌باشد [۲۱ و ۶]. مقادیر این پارامتر در هر سه دما بین ۲۵۰ تا ۲۸۵ نانومتر متغیر می‌باشد. این محدوده حاکی از



شکل ۲۱. تغییرات ضریب الف (α، ب) و ج (ε) بر حسب دما.

دلیل افزایش تخلخل با بیشتر شدن دما (شکل ۲۲)، افزایش قدرت انحلال شیمیایی اکسید است که بر این اساس انحلال بیشتر مواد از دیواره‌های حفره، تخلخل فیلم اکسیدی را افزایش می‌دهد [۱۷ و ۳۷]. این اثر خوردگی

کم این سه ضریب از دما می‌باشد. در این بین ضریب فاصله بین حفره‌ای) مهم‌ترین پارامتر برای تأیید پوشش اکسیدی سخت می‌باشد. طبق تحقیقات قبلی این ضریب برای آندایز سخت بین ۱/۸-۲/۱ می‌باشد که در این تحقیق نیز در هر سه دما بین ۱/۹ الی ۲/۲ بدست آمده و همسو با پژوهش‌های انجام شده می‌باشد [۸ و ۱۳-۱۶ و ۳۷ و ۴۱ و ۴۲].

دو پارامتر مشخصه دیگر چگالی حفرات (تعداد کل حفره‌هایی که مساحت ۱ سانتی متر مربع را اشغال کرده‌اند) و تخلخل پوشش (نسبت سطح اشغال شده توسط حفره‌ها به کل سطح) می‌باشد که طبق روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$\text{رابطه ۷ [۴۳]} \quad \text{چگالی حفرات} = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} D_{int}^2}$$

$$\text{رابطه ۸ [۳۳ و ۳۴ و ۴۴]} \quad \text{تخلخل} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2$$

در شکل ۲۲ تغییرات چگالی حفرات با دما مشخص است که با توجه به عدم تغییر فاصله بین حفره‌ای و رابطه این پارامتر با چگالی حفره (رابطه ۷) تغییر چندانی مشاهده نمی‌شود. اما تخلخل پوشش همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش دما تا حدودی بیشتر شده است. دلیل تغییرات محدود این پارامتر کم بودن اثرات دما در انتهای حفرات است ولی باز هم این تغییر قابل مشاهده است [۱۷ و ۱۸].

نمایی جریان در حین افزایش ولتاژ و ورود به آندایز سخت محسوس است.

۴- پوشش حاصل دارای ساختار آلومینای آمورف است. ترکیب شیمیایی پوشش نیز به دلیل استفاده از حمام اسیدآگزالیگ حاوی اکسیژن و آلومینیم می‌باشد.

۵- مطابق نتایج خوردگی، با اعمال پوشش آندایز سخت بر آلیاژ آلومینیم نرخ خوردگی کاهش می‌یابد. همچنین شکست رخ داده در شاخه آندی در نمودار پلاریزاسیون زیرلایه که حاکی از تشکیل حفره بر سطح می‌باشد، در نمودار پلاریزاسیون مربوط به پوشش آندایز سخت دیگر دیده نمی‌شود.

۶- عناصر ناخالصی در فرایند پوشش دهی، باعث ایجاد مقاومت شده و چگالی جریان را کاهش می‌دهند. این کاهش چگالی جریان در نهایت منجر به کم شدن نظم پوشش می‌شود به گونه‌ای که ساختار AAO کاملاً حالت ۶ ضلعی خود را از دست می‌دهد به شکل چندضلعی یا دایره‌ای درمی‌آیند.

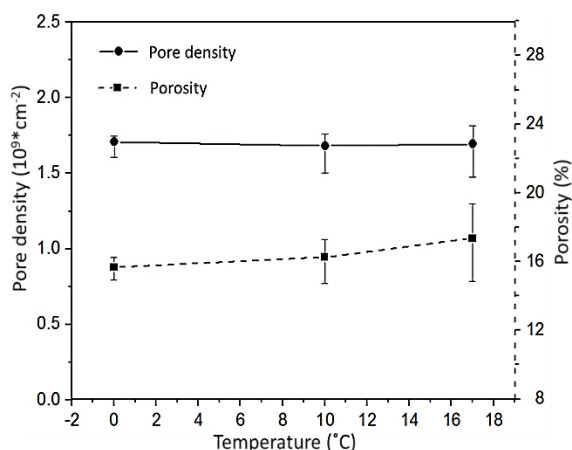
۷- افزایش دما باعث بیشتر شدن نرخ انحلال شده و چگالی جریان را در شرایط یکسان افزایش می‌دهد و منجر به بیشتر شدن ضخامت می‌گردد، که این موضوع حاکی از رابطه مستقیم بین بار عبوری و ضخامت است.

۸- افزایش دما از صفر تا ۱۷ درجه سانتی‌گراد تأثیر ناچیزی بر ضخامت لایه سدی دارد. این میزان تغییر دما موجب بیشتر شدن بازه تغییرات فاصله بین حفره‌ای و قطر حفرات می‌شود. تخلخل پوشش نیز حدود ۲ درصد به دلیل افزایش قدرت خوردگی محلول افزایش می‌یابد.

مراجع

1. G. E. J. Poinern, A. Nurshahidah and D. Fawcett, *Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development*, Materials, 4 (2011) 487-526.
2. M. Fazel, H. R. Salimijazi and M. A. Golozar, *A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated*

محلول در دماهای ۱۰ و ۱۷ درجه سانتی‌گراد بر بازه تغییرات قطر حفره (جدول ۳) نیز مشخص است که نشانگر خورنده شدن بیشتر محلول و در نتیجه تغییرات بیشتر در قطر حفرات با افزایش دما می‌باشد.



شکل ۲۲. تغییرات چگالی حفرات و تخلخل پوشش اکسید آندی با افزایش دما.

نتیجه‌گیری

۱- دستیابی به ساختار AAO در کف حفرات با کنترل دقیق شرایط پوشش دهی در آندایز سخت بخصوص دمای الکتروولت به وسیله طراحی راکتور مخصوص آندایز میسر شد. ضریب η به عنوان مهم‌ترین پارامتر تأییدکننده انجام آندایز سخت بین ۲/۲-۱/۹ محاسبه شد که نشان‌دهنده موفقیت در انجام آندایز سخت می‌باشد.

۲- استفاده از آندایز نرم قبل از آندایز سخت موجب تولید پوششی بدون هیچ‌گونه عیب که در هنگام انجام آندایز در ولتاژهای بالا غالباً رخ می‌دهد، فراهم شد، بطوریکه انجام آندایز سخت در ولتاژ ۱۳۰ ولت که ولتاژ بسیار بالایی محسوب می‌شود به کمک یک آندایز نرم در ولتاژ ۴۰ ولت، کاملاً امکان‌پذیر می‌باشد.

۳- انتقال از آندایز نرم به سخت در تصاویر FESEM مشخص شد که این امر با افزایش قطر حفرات و فاصله بین حفره‌ای همراه است. این انتقال با افزایش و رشد

- Anodization*, *Advanced Materials*, 17 (2005) 2115-2119.
14. K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch and U. Gösele, *Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H₂SO₄ hard anodization*, *Acs Nano*, 2 (2008) 302-310.
15. Y. Li, M. Zheng, L. Ma and W. Shen, *Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization*, *Nanotechnology*, 17 (2006) 510-503.
16. Y. Li, Z. Y. Ling, S. S. Chen and J. C. Wang, *Fabrication of novel porous anodic alumina membranes by two-step hard anodization*, *Nanotechnology*, 19 (2008) 2256-2262.
17. T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer 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*, 201 (2007) 7310-7317.
18. W. Lee and S. J. Park, *Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures*, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 7487-7556.
19. W. Lee, J. C. Kim and U. Gösele, *Spontaneous current oscillations during hard anodization of aluminum under potentiostatic conditions*, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 21-27.
20. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Self-ordering of anodic porous alumina induced by local current concentration: Burning*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004) 21-24.
21. W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*, *Nature Materials*, 5 (2006) 741-747.
22. W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz and U. Gösele, *Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium*, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 234-239.
23. M. A. Kashi, A. Ramazani, M. Noormohammadi, M. Zare and P. Marashi, *Optimum self-ordered nanopore arrays with 130–270 nm interpore distances formed by hard anodization in sulfuric/oxalic acid mixtures*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 703-708.
- by micro-arc oxidation process*, *Applied Surface Science*, 324 (2015) 751-756.
3. H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber and P. Schmuki, *Self-Organized High-Aspect-Ratio Nanoporous Zirconium Oxides Prepared by Electrochemical Anodization*, *Small*, 7 (2005) 722-725.
4. Y. Mizutani, S. J. Kim, R. Ichino and M. Okido, *Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions*, *Surface and Coatings Technology*, 169 (2003) 143-146.
5. A. M. M. Jani, L. Dusan and N. H. Voelcker, *Nanoporous anodic aluminium oxide: advances in surface engineering and emerging applications*, *Progress in Materials Science*, 58 (2013) 636-704.
6. J. Konieczny, L. A. Dobrzański, K. Labisz and J. Duszczyk, *The influence of cast method and anodizing parameters on structure and layer thickness of aluminium alloys*, *Journal of Materials Processing Technology*, 157 (2004) 718-723.
7. J. P. O'sullivan, G. C. Wood, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, In *Proceedings of the Royal Society of London*, 2 (1970) 511-543.
8. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn and U. Gosele, *Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule*, *Nano Letters*, 2 (2002) 677-680.
9. A. L. Friedman, D. Brittain and L. Menon, *Roles of pH and acid type in the anodic growth of porous alumina*, *The Journal of Chemical Physics*, 127 (2007) 1547-1554.
10. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes*, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 827-833.
11. M. A. Kashi and A. Ramazani, *The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38 (2005) 2396-2399.
12. S. K. Hwang, S. H. Jeong, H. Y. Hwang, O. J. Lee, and K. H. Lee, *Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19 (2002) 467-473.
13. S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai and A. Yasumori, *Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field*

35. P. G. Sheasby and R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, 6th Edition, ASM International, USA/ Finishing Publications Ltd, 2001.
36. K. Schwirn, *Harte Anodisation von Aluminium mit verdünnter Schwefelsäure*. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2008.
37. F. Debuyck, M. Moors and A. P. Van Peteghem, *The influence of the anodization temperature and voltage on the porosity of the anodization layer on aluminium*. Materials Chemistry and Physics, 36 (1993) 146-149.
38. Y. C. Kim, B. Quint, R. W. Kessler and D. Oelkrug, *Structural properties of electrochemically designed porous oxide films on AlM*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 468 (1999) 121-126.
39. R. C. Alkire, Y. Gogotsi and P. Simon, *Nanostructured materials in electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2008.
40. C. H. Voon, M. N. Derman, U. Hashim, K. R. Ahmad and K. L. Foo, *Effect of temperature of oxalic acid on the fabrication of porous anodic alumina from Al-Mn alloys*, Journal of Nanomaterials, 40 (2013) 58-64.
41. W. Lee, K. Nielsch and U. Gösele, *Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization*, Nanotechnology, 18 (2007) 4757-4770.
42. Y. B. Li, M. J. Zheng and L. Ma, *High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range*, Applied Physics Letters, 91 (2007) 731-734.
43. S. Tajima, *Luminescence, breakdown and colouring of anodic oxide films on aluminium*, Electrochimica Acta, 22 (1977) 995-1011.
44. K. Shimizu and S. Tajima, *Localized nature of the luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminium in inorganic electrolytes*, Electrochimica Acta, 25 (1980) 259-266.
24. L. U. O. Peng, H. H. Zhou, C. P. Fu and Y. F. Kuang, *Preparation of anodic films on 2024 aluminum alloy in boric acid-containing mixed electrolyte*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18 (2008) 825-830.
25. B. B. Bob, *Two-dimensional X-ray diffraction*, John Wiley & Sons, 2011.
26. H. Ezuber, A. El-Houd and F. El-Shawesh, *A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater*, Materials and Design, 29 (2008) 801-805.
27. Y. Zuo, P. H. Zhao and J. M. Zhao, *The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions*, Surface and Coatings Technology, 166 (2003) 237-242.
28. C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard and C. H. Choi, *Air-impregnated nanoporous anodic aluminum oxide layers for enhancing the corrosion resistance of aluminum*, Langmuir, 31 (2015) 11040-11050.
29. I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y. M. Wang, H. H. Kuo and S. Kia, *Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 2634-2641.
30. L. Fratila-Apachitei, I. De Graeve, I. Apachitei, H. Terryn and J. Duszczyc, *Electrode temperature evolution during anodic oxidation of AlSi (Cu) alloys studied in the wall-jet reactor*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 5343-5353.
31. M. A. Kashi, A. Ramazani, M. Raoufi and A. Karimzadeh, *Self-ordering of anodic nanoporous alumina fabricated by accelerated mild anodization method*, Thin Solid Films, 518 (2010) 6767-6772.
32. I. De Graeve, H. Terryn and G. E. Thompson, *Influence of local heat development on film thickness for anodizing aluminum in sulfuric acid*, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) 158-165.
33. G. D. Sulka and K. G. Parkoła, *Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid*, Electrochimica Acta, 52 (2007) 1880-1888.
34. M. Noormohammadi and M. Moradi, *Structural engineering of nanoporous alumina by direct cooling the barrier layer during the aluminum hard anodization*, Materials Chemistry and Physics, 135 (2012) 1089-1095.