

## بررسی آندایزینگ نرم و سخت آلیاژ آلومینیوم ۱۱۰۰ در الکترولیت‌های اسیدی متفاوت و مشخصه‌یابی فیلم اکسیدی حاصل از آنها

مسعود سلطانی<sup>۱\*</sup>، علی شفیعی<sup>۱</sup>، سعید اخوان<sup>۱</sup>، محمد نورمحمدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

<sup>۲</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۹/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۸/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۸/۲۲

**چکیده** امروزه فیلم‌های اکسید آلومینیوم آندی (AAO) ایجاد شده به کمک آندایزینگ، دارای کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های مختلفی از نانو می‌باشند. در این پژوهش به بررسی چگونگی ایجاد AAO به کمک آندایزینگ نرم و سخت آلیاژ آلومینیوم ۱۱۰۰ در سه شرایط متفاوت پرداخته شد و پارامترهای مشخصه فیلم‌های حاصل از این سه حالت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که به کمک مخلوط اسید اگزالیک-اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت آندایزینگ می‌توان در ولتاژهای پایین‌تری نسبت به آندایزینگ در محلول اسید اگزالیک به فیلم‌های AAO مناسب دست یافت. هم‌چنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی مشخص شد، به کارگیری مخلوط اسید اگزالیک-اسید سولفوریک منجر به دست‌یابی به فیلم‌هایی با فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ای کمتر بدون کاهش کیفیت فیلم اکسیدی می‌شود. ضخامت لایه سدی نیز به عنوان پارامتر مهم برای رشد مواد مختلف درون AAO از ۱۵۵ نانومتر به حدود ۱۱۰ نانومتر کاهش می‌یابد. بررسی فازهای موجود در AAO به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس حاکی از ساختار آمورف-بلوری این فیلم‌ها داشت. نتایج آنالیز EDS نشان داد، این فیلم‌ها با اضافه شدن اسید سولفوریک به محلول آندایزینگ حاوی مقادیر گوگرد می‌شوند و با افزایش غلظت اسید سولفوریک به کار رفته مقدار گوگرد بیشتر خواهد شد. این موضوع نشان‌دهنده قدرت اسیدی بالای اسید سولفوریک و نفوذ این عنصر به فیلم در حین فرایند آندایزینگ می‌باشد.

کلمات کلیدی: آندایزینگ، الکترولیت، لایه سدی، اسید سولفوریک، فاصله بین حفره‌ای.

## Investigation the Mild and Hard Anodizing of 1100 Aluminium Alloy in Different Acidic Electrolyte, and Characterization of Obtained Oxide Film

Masood Soltani<sup>\*1</sup>, Ali Shafyei<sup>1</sup>, Saeed Akhavan<sup>1</sup>, Mohammad Noormohammadi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

<sup>2</sup>Department of Physics, Kashan University, Kashan, Iran.

**Abstract** Nowadays, AAO (Anodic Aluminium Oxide) films obtained by anodizing, have vast applications in different fields of nano. In this study, AAO films production by mild and hard anodizing of 1100 aluminium alloy was investigated in three different conditions, and the characteristic parameters of these films were studied. Results showed that AAO films produced in oxalic acid and sulfuric acid mixture as an anodizing electrolyte needs to lower voltage compared with films produced in oxalic acid electrolyte alone. Mixture of oxalic acid and sulfuric acid generated AAO films with smaller interpore distance and pore diameter without any reduction in oxide film quality. Thickness of the barrier layer which is an important parameter for the growth of materials, was also reduced from 155 nm to about 110 nm. Phase analysis results using XRD patterns showed amorphous-crystalline structure of AAO films. EDS results showed the presence of sulfur in these films with addition of sulfuric acid to the anodizing electrolyte, and the more sulfuric acid was added to the solution, the amount of sulfur was increased. This shows high acidic potential of sulfuric acid and its penetration into the film during anodizing process.

**Keywords:** Anodizing, Electrolyte, Barrier layer, Sulfuric acid, Interpore distance.

## ۱- مقدمه

عوامل تأثیرگذار پوشش‌دهی مانند جریان، ولتاژ، دما و الکترولیت انجام شده است [۱۳ و ۱۴]. در میان این پارامترها ضخامت لایه سدی بسیار حائز اهمیت می‌باشد، زیرا می‌تواند جریان مستقیم بین زیرلایه آلومینیومی و الکترولیت درون سلول‌ها را برای رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی مسدود کند. همچنین این لایه به دلیل عایق بودن بر رشد مواد نانو ساختار بعدی درون AAO (به‌خصوص روش‌هایی که از الکتروسیته استفاده می‌شود مانند الکتروفوریتیک و الکتروانباشت) ممکن است تأثیر منفی داشته باشد [۱۵]. بنابراین هر چقدر ضخامت این لایه کاهش پیدا کند فیلم AAO کاربرد بیشتری خواهد داشت. مطالعات متفاوتی روی تأثیر شرایط مختلف آندایزینگ به‌خصوص جریان و ولتاژ روی ضخامت این لایه انجام شده است و در برخی مطالعات جریان و در برخی دیگر ولتاژ را عامل مؤثرتر معرفی کرده‌اند [۱۶ و ۱۷]. ساختار لایه AAO در کف حفرات نسبت به سطح حفرات به منظور بررسی چگونگی تأثیر شرایط آندایزینگ بسیار مناسب‌تر است، اما همان‌طور که گفته شد در آندایزینگ سخت، به دلیل جریان بالا و تولید گرمای زیاد فرایند، دستیابی به کف حفرات بسیار مشکل است. به همین منظور برای رسیدن به ساختار AAO در کف حفرات باید به‌طور کامل دما و جریان آندایزینگ را کنترل کرد [۱۸].

تا به حال تأثیر ولتاژ، جریان و نوع الکترولیت آندایزینگ سخت روی پارامترهای فیلم AAO حاصل از آندایز آلایژ آلومینیوم ۱۱۰۰ در کف حفرات بررسی نشده است. در این پژوهش، با طراحی سامانه مخصوص آندایزینگ و ثبت تغییرات جریان پس از انجام یک آندایزینگ نرم به بررسی تغییرات جریان آندایزینگ سخت آلایژ آلومینیوم ۱۱۰۰ در سه شرایط مختلف با الکترولیت‌های متفاوت پرداخته شده است. همچنین مشخصه‌یابی و بررسی پارامترهای فیلم AAO در کف حفرات برای هر سه شرایط انجام شد.

## ۲- روش تحقیق

## ۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه

در این پژوهش نمونه‌هایی دیسکی شکل با ضخامت یک میلی‌متر و قطر ۱۲ میلی‌متر از جنس آلایژ آلومینیوم ۱۱۰۰

فیلم‌های اکسید آلومینیوم آندی<sup>۱</sup> (AAO) تولید شده با آندایزینگ به دلیل محدوده وسیع کاربرد آن‌ها در تولید مواد نانو ساختار متفاوت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. در سال‌های اخیر AAO در حوزه‌های مغناطیس، فوتونیک، بیوحسگرها، حسگرهای گازی و فوتوکاتالیست استفاده می‌شود [۲]. این حوزه از مطالعات به دلیل کاهش کیفیت AAO در حضور عناصر آلیاژی بیشتر روی آلومینیوم خالص و سری ۱××× صورت می‌گیرد و بررسی تأثیر شرایط آندایزینگ بر AAO در این دو نوع آلومینیوم یک چالش جذاب برای محققین بوده است [۳-۵].

آندایزینگ به دو صورت نرم و سخت انجام می‌شود. آندایزینگ نرم، در جریان‌های پایین انجام می‌شود و تنها در ولتاژهای خاصی منجر به تولید سلول‌های منظم می‌گردد. آندایزینگ سخت در جریان‌های بالاتر و در محدوده‌های مختلف مانند ۴۰-۷۰ ولت در اسید سولفوریک و ۱۱۰-۱۵۰ ولت در اسید اگزالیک می‌تواند سلول‌های منظمی را نتیجه دهند. جریان بالاتر در آندایزینگ سخت منجر به کیفیت بسیار بهتر AAO ایجاد شده در این روش نسبت به روش آندایزینگ نرم می‌گردد، زیرا هرچقدر جریان بیشتر باشد کیفیت فیلم اکسیدی نهایی بیشتر خواهد شد [۶-۹]. مشکل اساسی فرایند آندایزینگ سخت، دشوار بودن کنترل دقیق دما و پایین نگه داشتن دما به دلیل جریان بالای فرایند در حین این نوع آندایز می‌باشد. این افزایش دما می‌تواند منجر به سوختن و تخریب لایه اکسیدی در جریان‌های بالاتر شود [۱۰]. به‌تازگی مطالعات نشان داده است که می‌توان با استفاده از یک آندایزینگ نرم قبل از آندایزینگ سخت نهایی، به فیلم AAO بدون عیب دست‌یافت [۳ و ۸].

فیلم AAO از دولایه تشکیل شده است. لایه اول عاری از تخلخل (لایه سدی) که در تماس با زیرلایه می‌باشد و لایه دوم لایه متخلخلی است که از ستون‌های لوله‌ای شکل از کف تا سطح فیلم اکسیدی رشد می‌کنند [۱۱ و ۱۲]. ساختار AAO به کمک پارامترهایی مانند ضخامت لایه سدی، قطر حفره‌ای و غیره مشخص می‌شوند و تا به حال تحقیقات زیادی روی

<sup>1</sup>Anodic Aluminium Oxide (AAO)

## ۲-۲- انجام آندایزینگ

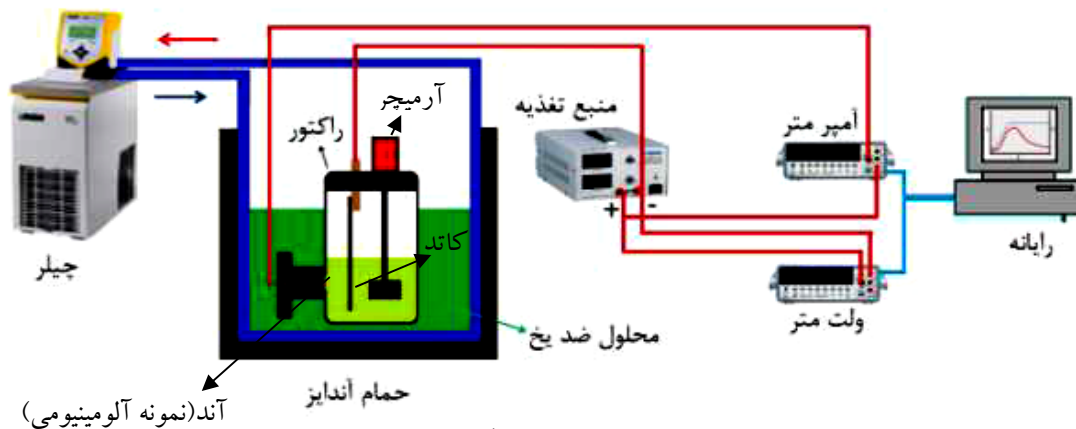
سامانه آندایزینگ طراحی شده در این پژوهش به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ها در داخل راکتوری از جنس تفلون قرار گرفت. کاتد از جنس گرافیت و فاصله آند و کاتد ۲/۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شد.

برای یکنواختی کامل دما درون راکتور، موتور الکتریکی در بالای راکتور تعبیه شد. برای خنک کردن حمام آندایز و کنترل دما از یک چیلر با توانایی خنک کردن محلول تا ۴۰- درجه سانتی‌گراد استفاده شد. ولتاژ لازم برای فرایند از طریق منبع تغذیه تأمین شد در حالی که با استفاده از دو عدد مولتی‌متر جریان و ولتاژ اعمالی کنترل می‌گردید. یکی از مولتی‌مترها برای کنترل جریان به صورت سری و مولتی‌متر دیگر برای خواندن ولتاژ به طور موازی در مدار قرار گرفت. داده‌ها به طور هم‌زمان به رایانه ارسال شده و نمودار هم‌زمان ولتاژ-جریان بر حسب زمان رسم شد.

با ترکیب شیمیایی گزارش شده در جدول ۱ تهیه شدند. نمونه‌ها از سنباده ۸۰ تا ۴۰۰۰ سنباده‌زنی شده و سپس با استفاده از پودر آلومینای یک میکرونی پولیش شدند. از آنجا که آلودگی‌های سطحی و چربی‌ها یکی از عوامل بسیار مهم برای کاهش چسبندگی پوشش به زیرلایه هستند [۱۹]، برای اطمینان از حذف این آلودگی‌ها و چربی‌زدایی کامل، زیرلایه‌ها در حمام سود ۵۰g/l در دمای ۵۰± به مدت ۳ min غوطه‌ور شدند. در نهایت برای فعال‌سازی سطح، زیرلایه‌ها در دمای محیط و به مدت یک دقیقه در حمام اسید نیتریک ۳۰٪ وزنی قرار گرفتند.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی زیرلایه آلایژ آلومینیوم ۱۱۰۰ برحسب درصد وزنی

عنصر	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
مقدار	۰٫۶۲	۰٫۰۷	۰٫۱۵	۰٫۰۳	-	-	۰٫۰۲	۹۹٫۱۱



شکل ۱. شماتیک سامانه آندایزینگ.

با نرخ ۰٫۴ ولت بر ثانیه تا ۱۳۰ ولت (ولتاژ مربوط به آندایزینگ سخت) افزایش داده شد و در این ولتاژ به مدت ۵۰ دقیقه نگه داشته شد.

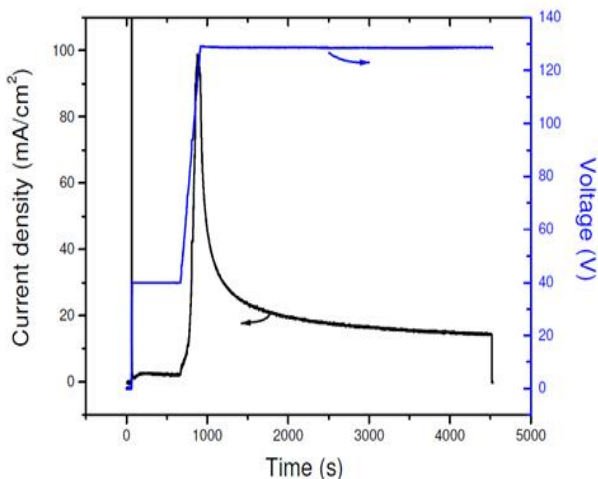
(۲) آندایز نرم و سخت در اسید اگزالیک ۰٫۳ مولار- اسید سولفوریک ۰٫۲ مولار: آندایز نرم و انتقال از آندایز نرم به سخت در این حالت هم‌چون حالت قبلی انجام شد اما ولتاژ نهایی مربوط به آندایز سخت با توجه به قدرت اسیدی بیشتر در اثر حضور اسید سولفوریک در این الکترولیت، ۹۵ ولت انتخاب شد.

شرایط آندایزینگ انجام شده در این پژوهش به شرح زیر

می‌باشد:

(۱) آندایز نرم و سخت در اسید اگزالیک ۰٫۳ مولار: آندایزینگ در این حالت به این‌گونه انجام شد که بر روی آلایژ آلومینیوم ۱۱۰۰ ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در ولتاژ ۴۰ ولت یک آندایزینگ 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 [۱۰]. پس از این مرحله ولتاژ

مشخصه اصلی آندایزینگ سخت یعنی جریان بالا ظاهر می‌گردد. با دقت در این شکل مشخص می‌شود که با اینکه هنوز ولتاژ به ولتاژ مربوط به آندایزینگ سخت یعنی ۱۳۰ ولت نرسیده است جریان شروع به کم شدن می‌کند. در واقع با افزایش ولتاژ، نرخ تشکیل لایه اکسیدی بیشتر می‌گردد اما زمانی که ضخامت لایه سدی و عمق حفرات که مسیر نفوذ برای رشد لایه اکسیدی محسوب می‌شوند، بسیار زیاد می‌شود نوعی مقاومت در مسیر جریان ظاهر می‌گردد و منجر به کاهش جریان می‌شود [۴]. پس از کاهش جریان نیز نرخ انحلال لایه سدی و تشکیل لایه اکسیدی برابر می‌شود که این جریان به‌عنوان جریان حالت پایدار شناخته می‌شود [۲۰].



شکل ۲. نمودار چگالی جریان-ولتاژ بر حسب زمان آندایزینگ در حالت اول.

تصاویر FESEM از سطح مقطع فیلم اکسیدی حاصل از این شرایط در شکل ۳ مشاهده می‌شود. در شکل ۳-الف جدایش بین آندایز نرم و سخت که همراه با بیشتر شدن فاصله بین حفره‌ای است به‌طور کامل مشخص است. این افزایش فاصله بین حفره‌ای به دلیل وابسته بودن این پارامتر با ولتاژ آندایزینگ می‌باشد [۲۱]. شکل ۳-ب ضخامت ۱۶ میکرونی فیلم AAO را نشان می‌دهد. با اندازه‌گیری پارامترهای تعیین‌شده در شکل ۳-ج که مربوط به پوشش نهایی حاصل از آندایزینگ سخت می‌باشد، مشخص شد که این مقادیر در محدوده پارامترهای آندایزینگ سخت می‌باشد که حاکی از موفقیت به دست‌یابی به آندایزینگ سخت در این حالت می‌باشد. این مقادیر در جدول ۲ گزارش شده است. مطابق این

(۳) آندایز نرم و سخت در اسید اگزالیک ۰٫۳ مولار- اسید سولفوریک ۰٫۰۸ مولار: تفاوت این حالت با حالت قبلی علاوه بر محلول آندایز، ولتاژ آندایز سخت می‌باشد که به دلیل افزایش قدرت اسیدی نسبت به حالت قبلی ۵۴ ولت در نظر گرفته شد. این افزایش قدرت اسیدی ناشی از بالا رفتن غلظت اسید سولفوریک به کار رفته در الکترولیت می‌باشد. دمای فرایند آندایزینگ در هر سه حالت صفر درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد.

### ۳-۲- مشخصه‌یابی

برای بررسی فیلم‌های AAO از دستگاه میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) مدل Hitachi S4160 Cold Field Emission استفاده شد. پارامترهای مشخصه فیلم‌های AAO شامل ضخامت لایه حاصل از آندایزینگ نرم و سخت، ضخامت لایه سدی، فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ای به کمک نرم‌افزار Image J محاسبه شد.

به منظور بررسی فازهای موجود در فیلم‌های اکسیدی حاصل از آندایزینگ در شرایط متفاوت از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس مدل Philips X'pert MPD استفاده شد. پرتو مورد استفاده (Cu K $\alpha$  (1/Å $\times$ 405) بود. نرخ رویش دستگاه هم‌جهت تعیین فازها ۱ deg/min تعیین شد. تعیین عناصر موجود در فیلم‌ها نیز به کمک آنالیز EDS با استفاده از دستگاه Seron AIS 2300 صورت گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی تغییرات جریان و پارامترهای مشخصه در سه

#### حالت آندایزینگ

در شکل ۲ نمودار چگالی جریان-ولتاژ بر حسب زمان مربوط به شرایط اول نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، این نمودار دارای سه بخش جداگانه آندایز نرم (ولتاژ ۴۰ ولت)، انتقال از آندایز نرم به سخت (ولتاژ ۴۰ تا ۱۳۰ ولت) و آندایزینگ سخت (ولتاژ ۱۳۰ ولت) است. در حین انجام آندایزینگ نرم جریان زیادی از نمونه عبور نمی‌کند، اما با افزایش ولتاژ و رسیدن به ولتاژهای بالاتر از ۶۰ ولت

جریان در اثر کاهش ولتاژ در محلول اسید اگزالیک رخ دهد، نظم و نرخ رشد لایه اکسیدی کاهش خواهد یافت. در واقع، در محلول مخلوط اسید اگزالیک- اسیدسولفوریک در عین حال که سرعت رشد بالاتر می‌رود، جریان آندایز نیز در محدوده مناسبی حفظ خواهد شد [۱۶].

جدول ۲. مقادیر محاسبه شده مربوط به شرایط متفاوت آندایزینگ.

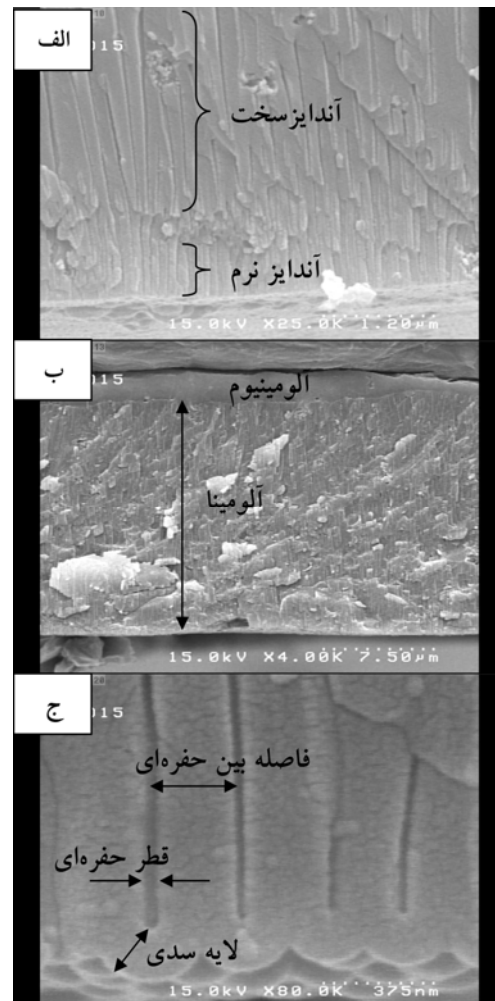
شرایط آندایزینگ	فاصله بین حفره‌ای (نانومتر)	قطر حفره‌ای (نانومتر)	ضخامت لایه اکسیدی (میکرومتر)	ضخامت لایه سدی (نانومتر)
اول	۲۵۴-۳۴۱	۳۴-۵۲	۱۶	۱۳۴-۱۵۸
دوم	۱۷۵-۲۰۰	۲۵-۴۰	۲۳	۱۰۸-۱۱۴
سوم	۱۱۳-۱۳۰	۱۴-۲۶	۲۸	۵۸-۷۲

علت بالا بودن جریان آندایز با وجود ولتاژهای پایین‌تر در این ترکیب اسیدی، اضافه شدن کاتیون‌های  $H^+$  بیشتر توسط اسید سولفوریک به محلول است که قدرت اسیدی این الکترولیت را در مقایسه با الکترولیت اسید اگزالیک بیشتر می‌کند [۲۲].

روند تغییرات جریان در حین آندایز نرم و سخت این محلول در شکل ۴ نشان داده شده است. در آندایز نرم (صفر تا ۶۰۰ ثانیه) شکل جریان نسبت به شرایط قبلی تفاوت چندانی نکرده و تنها مقدار آن کمی بیشتر شده است، ولی شکل نمودار جریان آندایز سخت به‌طور کامل متفاوت است. برخلاف آندایز در محلول اسید اگزالیک ۰/۳ مولار، جریان آندایز در اینجا دارای دو پیک در مرحله آندایز سخت می‌باشد. پیک اول مربوط به اسید سولفوریک و پیک دوم مربوط به اسید اگزالیک است. مبنای نسبت دادن پیک اول به اسید سولفوریک این است که با افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول ترکیبی اسید اگزالیک-اسید سولفوریک وارد شدن آندایز سخت و جریان مربوط به آندایز سخت به دلیل قدرت اسیدی بیشتر الکترولیت، زودتر اتفاق می‌افتد [۲۳]. همچنین جریان آندایز نیز در این حالت در مقایسه با آندایز در محلول اسید اگزالیک ۰/۳ مولار افزایش قابل توجهی داشته است.

جدول مهم‌ترین مشخصه آندایزینگ سخت یعنی فاصله بین-حفره‌ای مطابق با پژوهش‌های انجام شده قبلی می‌باشد [۳].

اضافه کردن اسید سولفوریک به اسید اگزالیک می‌تواند به فاصله بین حفره‌ای کمتر به‌گونه‌ای که جریان افت نکند منجر شود. دلیل جلوگیری از افت جریان این است که اگر کاهش

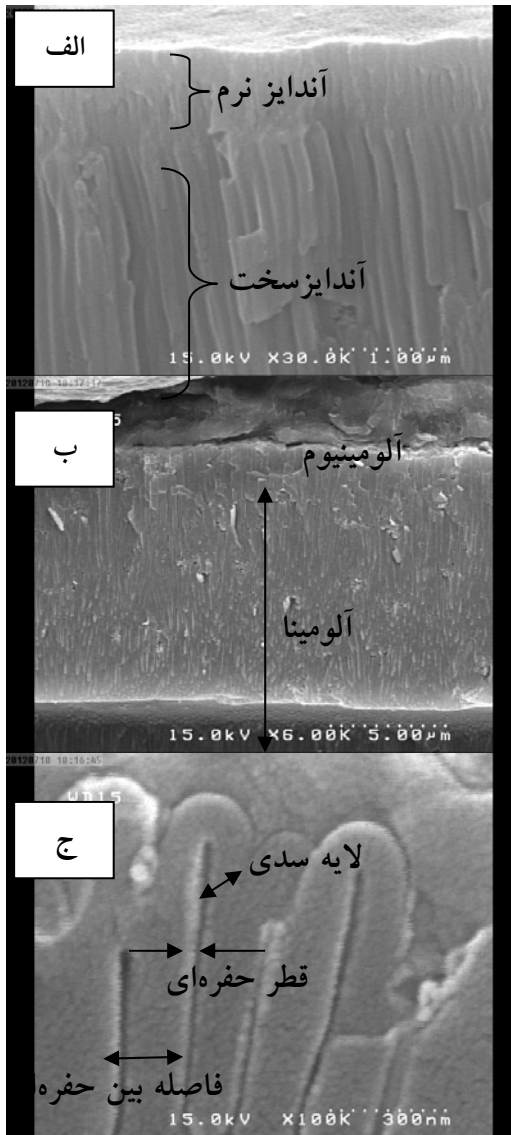


شکل ۳. تصاویر FESEM از الف) جدایش آندایز نرم و سخت، ب) سطح مقطع و ج) پارامترهای مشخصه AAO ایجاد شده در حالت اول.

برقرار است [۸، ۱۶ و ۲۵].

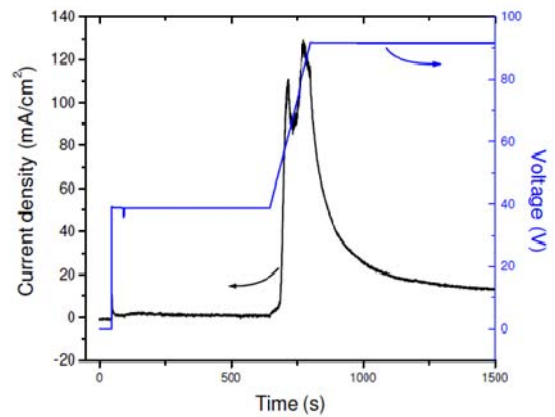
$$t_{barr} = \beta \Delta U / \ln\left(\frac{1}{10}\right) \quad (\text{رابطه ۴})$$

(z) جریان آندایزینگ،  $\Delta U$  اختلاف ولتاژ در عرض لایه سدی،  $\beta$  و  $j_0$  نیز اعداد ثابت هستند)



شکل ۵. تصاویر FESEM از (الف) جدایش آندایز نرم و سخت، (ب) سطح مقطع (ج) پارامترهای مشخصه AAO ایجاد شده در حالت دوم.

با افزودن اسید سولفوریک ۰/۰۸ مولار به اسید اگزالیک ۰/۳ مولار و انجام آندایز سخت در ولتاژ ۵۴ ولت، نمودار چگالی جریان و ولتاژ برحسب زمان به صورت شکل ۶ تبدیل شد. این نمودار نشان دهنده تک پیکی بودن جریان با دامنه زیاد است. پیک دوم که در ترکیب قبل وجود داشت از بین رفته است و تنها یک پیک مربوط به اسید سولفوریک نمایان شده است. در واقع در این ولتاژ و ترکیب، دیگر اسید اگزالیک توانی



شکل ۴. نمودار چگالی جریان - ولتاژ برحسب زمان آندایزینگ در حالت دوم.

بررسی تصویر FESEM مربوط به سطح مقطع لایه اکسیدی (شکل ۵-الف) حاکی از وجود مرز مشخصی بین آندایز سخت و نرم است. با توجه به این تصویر انتقال از آندایز نرم به سخت با افزایش قطر حفره‌ها و فاصله بین-حفره‌ای دیده می‌شود. هم‌چنین ضخامت لایه اکسیدی (شکل ۵-ب) با توجه به افزایش جریان به ۲۳ میکرون افزایش یافت. در واقع دلیل این افزایش بیشتر شدن قدرت اسیدی بر اثر افزودن اسید سولفوریک به محلول و در نتیجه افزایش نرخ انحلال و واکنش‌ها نسبت به آندایز اسید اگزالیک می‌باشد [۲۲]. همان‌طور که در شکل ۵-ج مشخص است فاصله بین-حفره‌ای، قطر حفره‌ای و ضخامت لایه سدی، به ترتیب حدود ۱۸۷، ۳۰ و ۱۰۸ نانومتر به دست آمد (محدوده مقادیر در جدول ۲ آورده شده است). کاهش این سه پارامتر نسبت به حالت قبل به دلیل کم شدن ولتاژ آندایز از ۱۳۰ ولت به ۹۴ ولت می‌باشد، زیرا میان فاصله بین-حفره‌ای ( $D_{int}$ )، قطر حفره‌ای ( $D_p$ ) و ضخامت لایه سدی ( $t_b$ ) با ولتاژ رابطه مستقیمی وجود دارد (به-ترتیب روابط ۲، ۳ و ۴) [۲۲، ۲۳ و ۲۴].

$$D_c = \lambda_c \cdot U \quad (\text{رابطه ۱})$$

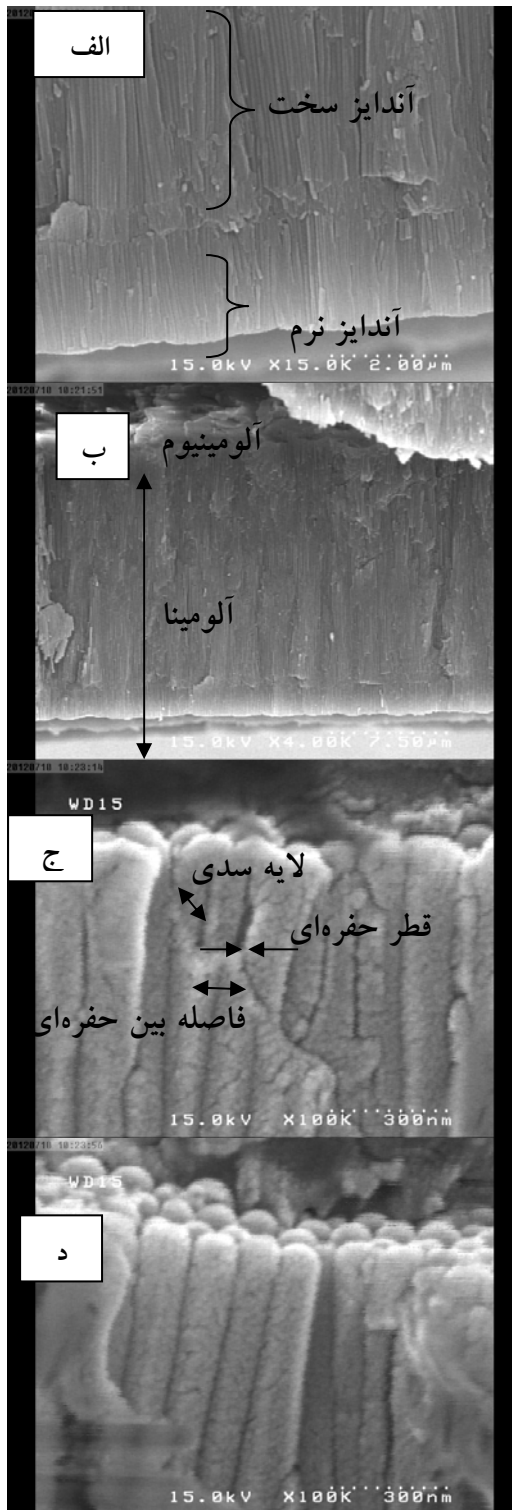
(U نماینده پتانسیل و  $\lambda_c$  ضریب ثابت می‌باشد)

$$D_p = \lambda_p \cdot U \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$t_{barr} = \varepsilon U \quad (\text{رابطه ۳})$$

( $\lambda_p$ ،  $\lambda_c$  و  $\varepsilon$  ضرایب ثابت می‌باشند)

از طرفی می‌توان گفت که با توجه به افزایش جریان نسبت به حالت قبلی رابطه معکوس جریان و ضخامت لایه سدی (رابطه ۴) نیز برای کم شدن ضخامت لایه سدی

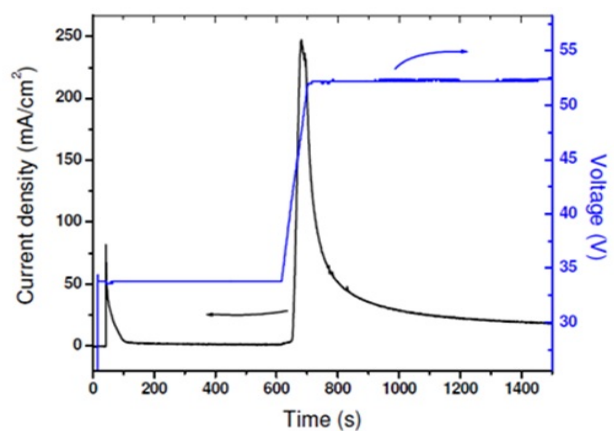


شکل ۷. تصاویر FESEM از الف) جدایش آندایز نرم و سخت، ب) سطح مقطع، ج) پارامترهای مشخصه AAO و د) سلول‌های کاملاً منظم ایجاد شده در حالت سوم.

### ۲-۳- مقایسه سه حالت آندایزینگ

برای مقایسه بهتر تغییرات چگالی جریان در شرایط متفاوت نمودارهای جریان برحسب زمان برای هر سه نوع آندایزینگ انجام شده در نمودار ۸ آورده شده است. همان‌طور

برای ایجاد پیک ندارد و رفتار آن نرم است [۲۶]. پیک شدت چگالی جریان نیز به دلیل غلظت بیشتر اسید سولفوریک بالا است به گونه‌ای که چگالی جریان به  $250 \text{ mA/cm}^2$  می‌رسد. انتقال آندایز نرم به سخت در شکل ۷-الف نشان داده شده است که با افزایش فاصله بین حفره‌ای صورت می‌گیرد و به‌طور کامل تفاوت این دو نوع آندایز نشان داده شده است. در این نوع آندایز، نرخ رشد اکسید بالا است و ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده نیز مطابق شکل ۷-ب به حدود ۲۸ میکرون رسیده است. اما به دلیل ولتاژ پایین‌تر آندایزینگ فاصله بین حفره‌ای، قطر حفره و ضخامت لایه سدی کاهش بیشتری نسبت به دو حالت قبلی دارد و به ترتیب مقدار این سه پارامتر به حدود ۱۲۸، ۲۲ و ۶۰ نانومتر کاهش پیدا کرده است (شکل ۷-ج). این کاهش پارامترها به دلیل وابسته بودن آن‌ها به ولتاژ می‌باشد. علاوه بر تأثیر کاهش ولتاژ بر روی ضخامت لایه سدی، افزایش جریان نیز (به دلیل داشتن رابطه معکوس) می‌تواند عامل کاهش بیشتر ضخامت این لایه نسبت به دو حالت قبلی باشد [۲۵ و ۳]. در جدول ۲ محدوده مقادیر محاسبه شده پارامترهای فیلم برای این حالت آندایزینگ گزارش شده است. در این حالت سلول‌های به‌طور کامل منظم (شکل ۷-د) مشاهده شد که نشان می‌دهد با افزایش غلظت اسید سولفوریک به محلول آندایزینگ می‌توان در ولتاژهای پایین‌تر به فیلم‌هایی با سلول‌های مناسب دست یافت.



شکل ۸. نمودار چگالی جریان - ولتاژ برحسب زمان آندایزینگ در حالت سوم.

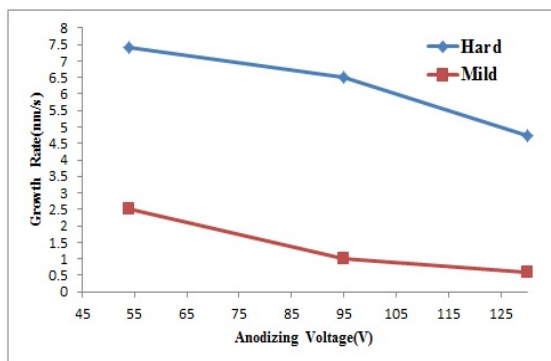
دلیل بیشتر شدن جریان و قدرت انحلال الکترولیت می باشد [۲۶].

بین بار عبوری (Q) و ضخامت لایه اکسیدی (h)، رابطه زیر برقرار است [۲۷ و ۴]:

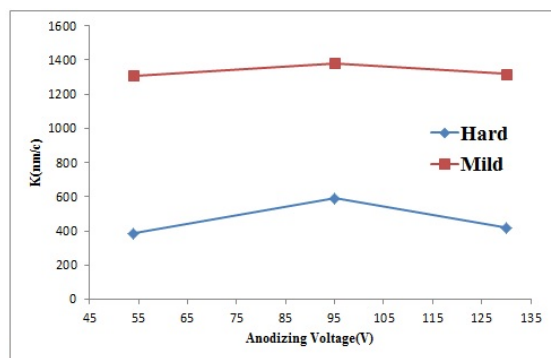
$$h = k \int_0^t i(t) dt = kQ \quad (\text{رابطه ۵})$$

K ضریب ثابت است که در دماها و الکترولیت های متفاوت می تواند تغییر کند

که بار عبوری را به کمک محاسبه مساحت سطح زیر منحنی جریان- زمان می توان به دست آورد. محاسبه K در شرایط مختلف، با استفاده از ضخامت لایه اکسیدی و بار عبوری در حین آندایز نرم و سخت انجام شد. همان طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، مقدار K برای آندایز نرم حدود ۳۸۰ تا ۱۳۵۰ nm/C و برای آندایز سخت در محدوده ۶۰۰ تا ۶۰۰ nm/C به دست آمد.



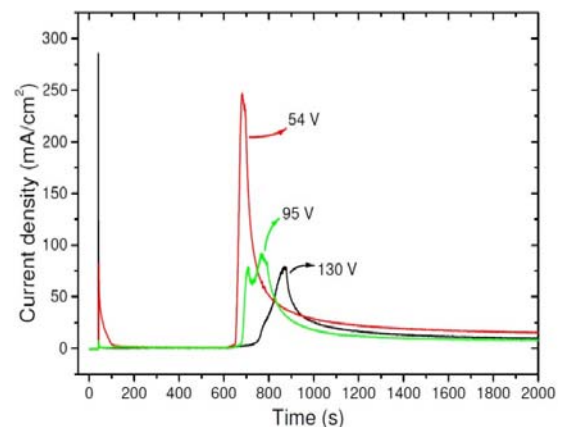
شکل ۹. تغییرات نرخ رشد در آندایز نرم و سخت در شرایط متفاوت.



شکل ۱۰. تغییرات ضریب رشد برحسب ولتاژ در آندایز نرم و سخت در شرایط متفاوت.

پارامترهای مهم دیگر فاصله بین حفره ای و قطر حفرات می باشد که رابطه مستقیمی با ولتاژ دارند (روابط ۱ و ۲).

که مشخص است هر سه شرایط آندایزینگ دارای سه بخش جداگانه مربوط به آندایز نرم، انتقال از آندایز نرم به سخت و آندایز سخت را دارا می باشند. رفتار آندایز نرم هر سه حالت تفاوت بسیار اندکی با یکدیگر دارند و تنها با افزایش غلظت اسید سولفوریک مقدار جریان آندایز نرم به مقدار کمی افزایش یافته است، اما آندایز سخت آن ها متفاوت است که در مورد دلایل این موضوع در بالا بحث شد. نکته دیگر در مورد جریان پایدار یعنی منطقه ای که تغییرات جریان (پیک های جریان) در حین آندایزینگ نمونه ها تمام می شود. این منطقه مربوط به زمانی است که نرخ تشکیل اکسید در فصل مشترک اکسید- فلز با نرخ انحلال اکسید در انتهای حفرات برابر می شود. نکته مهم این است که هم زمان با این موضوع، واکنش های انحلال فلز و تشکیل اکسید نیز وجود دارد. به طور دقیق از همین نقطه رشد پایدار لایه متخلخل آغاز و ادامه پیدا می کند [۲۵]. هرچقدر میزان این جریان بیشتر باشد نرخ رشد بیشتر و ضخامت لایه اکسیدی که نتیجه برآیند هر سه واکنش انحلال فلز، انحلال لایه اکسیدی و تشکیل لایه اکسیدی است بیشتر خواهد بود. همان طور که در تصویر ۸ مشاهده می شود جریان حالت پایدار برای حالت سوم بیشتر است و به همین دلیل ضخامت اکسید برای این شرایط آندایزینگ در مقایسه با دو پوشش دیگر بیشتر می باشد.



شکل ۸. نمودارهای جریان- زمان آندایزینگ آلیاژ ۱۱۰۰ در شرایط مختلف.

سرعت رشد لایه اکسیدی در هر سه حالت برای آندایز نرم و سخت مورد ارزیابی قرار گرفت و همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود نرخ رشد آندایز سخت در هر سه شرایط بیشتر از آندایز نرم می باشد. هم چنین با افزایش غلظت اسید سولفوریک نرخ رشد افزایش پیدا کرده است. این افزایش به



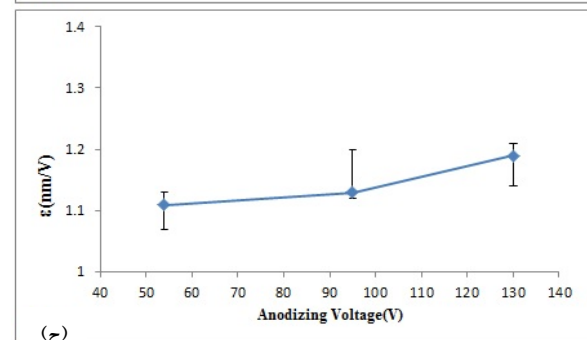
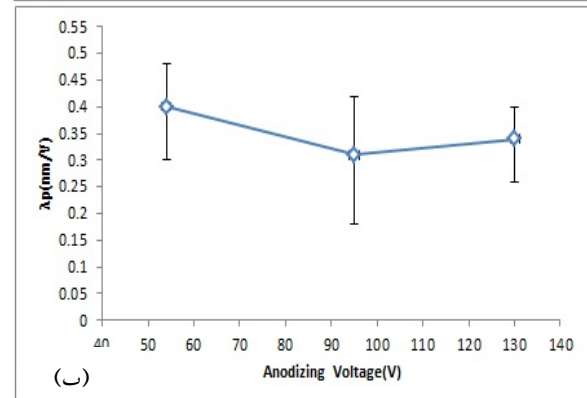
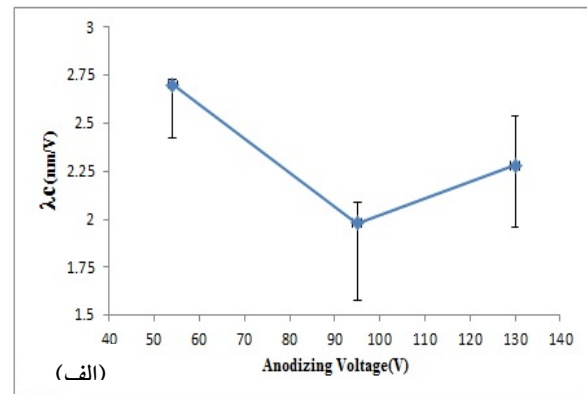
دارد. محاسبه ضریب  $\epsilon$  برای سه نوع آندایز هم در شکل ۱۱-ج آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار این ثابت بین  $1\text{nm/V}$  تا  $1/2\text{nm/V}$  می‌باشد که همسو با تحقیقات قبلی انجام شده بر روی آندایزینگ سخت است [۳، ۷، ۱۷ و ۲۸].

### ۳-۳- آنالیز فیلم‌های AAO

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاصل از سه حالت آندایزینگ در شکل ۱۲ نشان داده شده است. هر سه الگو به‌طور تقریبی مشابه یکدیگر می‌باشند و دارای فازهای بلوری-آمورف می‌باشند. فاز بلوری به‌خاطر وجود پیک‌های تیز مربوط به آلومینیوم فلزی می‌باشد [۳۰]. حضور فاز آمورف به دلیل وجود پیک‌های پهنی است که در هر سه الگو در بین زوایای ۲۰ تا ۴۰ درجه دیده می‌شود. طبق مطالعات قبلی حضور فاز آمورف در AAO حاصل از تشکیل فاز آلومینای غیربلوری در طی فرایند آندایزینگ می‌باشد [۳۱]. پیک‌های آلومینیوم نیز به‌خاطر حضور آلومینیوم در پوشش و همچنین نفوذ اشعه ایکس به زیرلایه آلومینیومی با وجود ضخامت ۱۵ الی ۳۰ میکرونی این پوشش است. این میزان نفوذ اشعه ایکس به دلیل غیربلوری بودن فیلم اکسیدی می‌باشد [۳۰].

نتایج آنالیز EDS برای سه حالت آندایزینگ انجام شده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. در شرایط ۱۳۰ ولت به دلیل اینکه الکترولیت، اسید اگزالیک می‌باشد، فقط آلومینیوم و اکسیژن که مربوط به پوشش آلومینا آندی است وجود دارد. در حالت‌های ۹۵ و ۵۴ ولت که الکترولیت مخلوطی از اسید اگزالیک و اسید سولفوریک است، حضور یون گوگرد نشان‌دهنده نفوذ این عنصر به پوشش اکسیدی است [۳۲]. هم‌چنین حضور این عنصر در پوشش به‌خوبی نمودارهای جریان-ولتاژ برحسب زمان آندایزینگ را برای این دو رژیم توجیه می‌کند. بنابراین به‌طورقطع، حضور اسید سولفوریک در الکترولیت آندایزینگ به دلیل قدرت انحلال بالا موجب ظهور پیک‌های زودتر جریان با شدت‌های بیشتر نسبت به الکترولیت اسید اگزالیک در حین انتقال آندایز نرم به سخت می‌گردد. با افزایش غلظت اسید سولفوریک از ۰/۰۲ مولار به ۰/۰۸ مولار نیز میزان گوگرد پوشش افزایش یافته است. به بیانی دیگر وجود گوگرد در پوشش نشان‌دهنده تأثیر بالای حضور اسید سولفوریک در محلول آندایزینگ می‌شود که نتیجه آن در

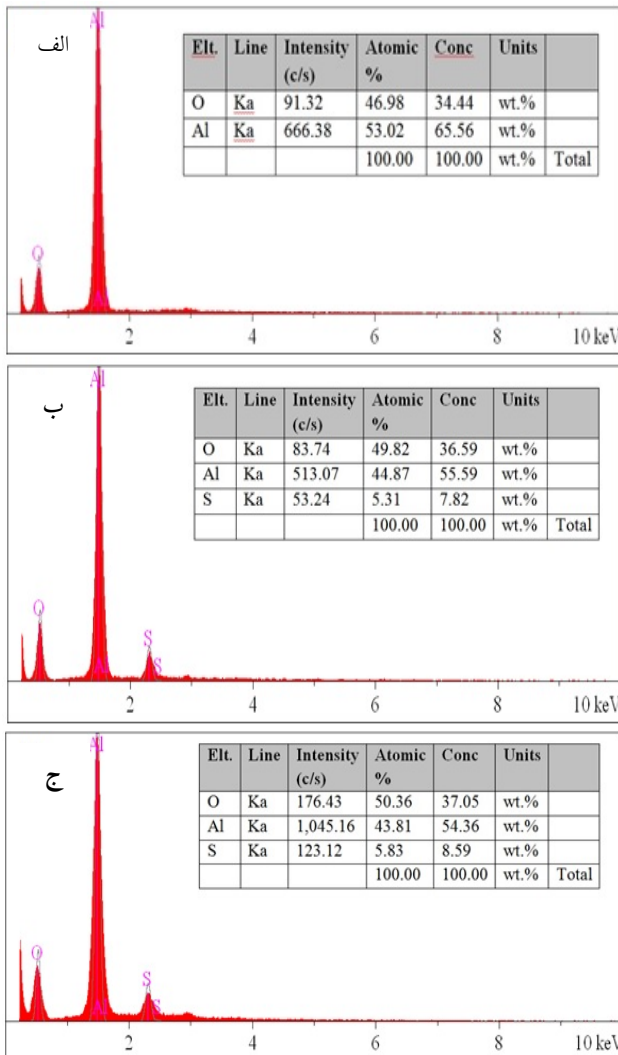
همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است این دو پارامتر با کاهش ولتاژ کاهش یافته‌اند. برای بررسی بیشتر این دو پارامتر نمودار فاصله بین‌حفره‌ای و قطر حفرات برحسب ولتاژ آندایزینگ در هر سه شرایط پژوهش رسم شد (شکل ۱۱-الف و ب). ضریب پارامتر بین‌حفره‌ای بین  $2\text{nm/V}$  تا  $2/5\text{nm/V}$  و ضریب پارامتر قطر حفرات بین  $0/3\text{nm/V}$  تا  $0/4\text{nm/V}$  به دست آمد. در مطالعات صورت گرفته، مقادیر  $\lambda_c$  بین  $1/9\text{nm/V}$  الی  $2/5\text{nm/V}$  و  $\lambda_p$  مقدار  $0/4\text{nm/V}$  محاسبه شده‌اند که اعداد حاصل در این پژوهش نیز تفاوت چندانی با این مقادیر ندارند [۷، ۹، ۲۸ و ۲۹]. بنابراین در هر سه حالت، آندایزینگ سخت به‌خوبی صورت گرفته است.



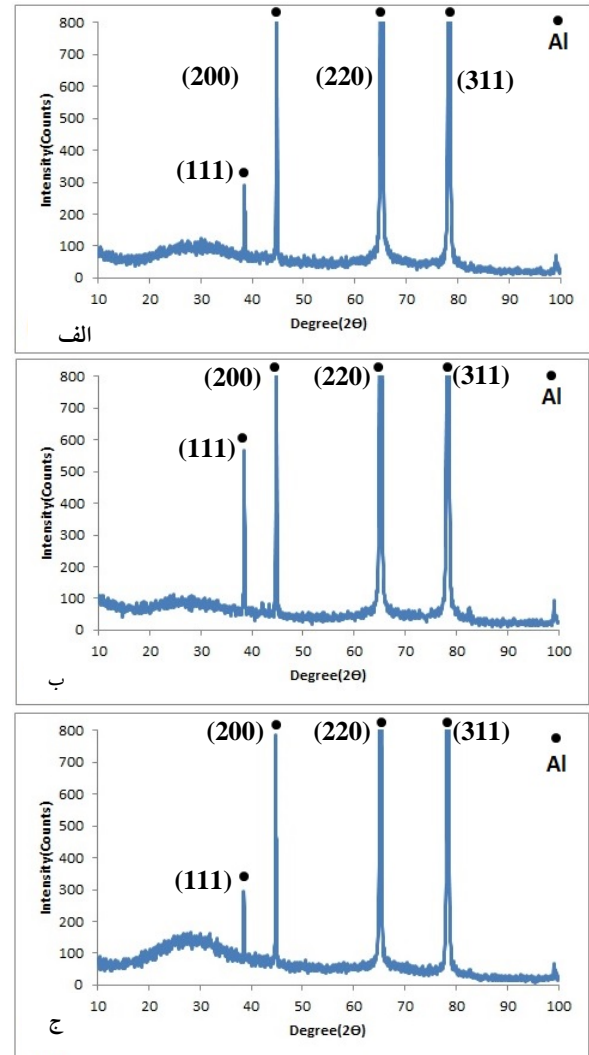
شکل ۱۱. نمودار تغییرات ضریب (الف):  $\lambda_c$ ، (ب)  $\lambda_p$  و (ج)  $\epsilon$  برحسب ولتاژ آندایزینگ.

طبق رابطه ۳ ضخامت لایه سدی با ولتاژ رابطه مستقیم

نمودارهای جریان-ولتاژ به طور کامل واضح است.



شکل ۱۳. نتایج آزمون EDS از پوشش اکسیدی در مربوط به شرایط آندایزینگ: الف) ۳۰ ولت، ب) ۹۵ ولت، ج) ۵۴ ولت.



شکل ۱۲. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از پوشش اکسیدی مربوط به شرایط آندایزینگ: الف) ۳۰ ولت، ب) ۹۵ ولت، ج) ۵۴ ولت.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- با استفاده از یک آندایزینگ نرم، قبل از آندایز سخت، می توان به خوبی فیلم های AAO را در ولتاژهای بالا ایجاد کرد، بدون اینکه لایه اکسیدی تخریب شود.

۲- به کار بردن الکترولیت ترکیبی اسید اگزالیک-اسید سولفوریک به دلیل بیشتر شدن قدرت اسیدی الکترولیت باعث افزایش جریان در مقایسه با الکترولیت اسید اگزالیک می گردد و آندایز نیز سریع تر وارد مرحله آندایز سخت می گردد.

۳- با افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول آندایزینگ می توان ولتاژ را کاهش داد به گونه ای که نه تنها جریان آندایزینگ و کیفیت AAO کاهش پیدا نکند، بلکه نرخ رشد نیز بیشتر شود.

۴- میان فاصله بین حفره های و قطر حفره های با ولتاژ رابطه مستقیم وجود دارد و جریان تأثیری بر این دو پارامتر ندارد و با کاهش ولتاژ این دو پارامتر کاهش یافتند.

۵- فیلم های AAO دارای ساختار بلوری-آمورف می باشند. با حضور اسید سولفوریک در کنار اسید اگزالیک، در طی آندایزینگ ترکیب فیلم اکسیدی حاصل نیز علاوه بر آلومینیوم و اکسیژن، حاوی گوگرد نیز خواهد بود.

#### سپاسگزاری

از همکاری شرکت هواپیماسازی ایران (هسا) به خصوص بخش آزمایشگاه و کالیبراسیون این شرکت کمال تشکر می گردد.

- Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2), 1089-1095.
17. Schwirn, K., Lee, W., Hillebrand, R., Steinhart, M., Nielsch, K., & Gösele, U., Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hard anodization, *Acs Nano*, 2008, 2(2), 302-310.
  18. Lee, W., Kim, J. C., & Gösele, U., Spontaneous current oscillations during hard anodization of aluminum under potentiostatic conditions, *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(1), 21-27.
  19. Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., & Najafizadeh, A., Application of anodizing and CAR processes for manufacturing Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(16), 3857-3863.
  20. Sulka, G. D., & Parkola, K. G., Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 2007, 52(5), 1880-1888.
  21. Ono, S., & Masuko, N., Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum, *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169, 139-142.
  22. Moradi, M., Noormohammadi, M., & Behzadi, F., Three-dimensional structural engineering of nanoporous alumina by controlled sprinkling of an electrolyte on a porous anodic alumina (PAA) template, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(4), 045301.
  23. Noormohammadi, M., Fabrication of self-ordered nanoporous alumina with 69–115 nm Interpore distances in sulfuric/oxalic acid mixtures by hard anodization, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(1R), 015202.
  24. Kasalica, B., Belc'a, I., Stojadinović, S., Sarvan, M., Perić, M., & Zeković, L., Nature of galvanoluminescence of oxide films formed by aluminum anodization in inorganic electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(33), 12315-12319.
  25. Thompson, G. E., & Wood, G. C., Porous anodic film formation on aluminium, *Nature*, 1981, 290(5803), 230-232.
  26. Kashi, M. A., Ramazani, A., Noormohammadi, M., Zarei, M., & Marashi, P., 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*, 2007, 40(22), 7032.
  27. Wei, W., Li, S., Liu, J., & Zhang, J., Size-controlled synthesis of highly ordered nanoporous AAO membranes, *Nanoscience*, 2006, 11(2), 157.
  28. Li, Y., Zheng, M., Ma, L., & Shen, W., Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization, *Nanotechnology*, 2006, 17(20), 5101.
  29. Lee, W., Nielsch, K., & Gösele, U., Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization, *Nanotechnology*, 2007, 18(47), 475713.
  30. Choudhary, R. K., Mishra, P., Kain, V., Singh, K., Kumar, S., & Chakravarty, J. K., Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 283, 135-147.
  31. Bocchetta, P., Sunseri, C., Bottino, A., Capannelli, G., Chiavarotti, G., Piazza, S., & Di Quarto, F., Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution, *Journal of applied electrochemistry*, 2002, 32(9), 977-985.
  32. Mason, R. B., Factors affecting the formation of anodic oxide coatings in sulfuric acid electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, 1955, 102(12), 671-675.
  1. Jani, A. M. M., Losic, D., & Voelcker, N. H., Nanoporous anodic aluminium oxide: advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*, 2013, 58(5), 636-704.
  2. Valtchev, V., Mintova, S., & Tsapatsis, M., Ordered porous solids: recent advances and prospects, Elsevier, 2011.
  3. Lee, W., & Park, S. J., Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures, *Chemical reviews*, 2014, 114(15), 7487-7556.
  4. Voon, C. H., Derman, M. N., Hashim, U., Ahmad, K. R., & Foo, K. L., Effect of temperature of oxalic acid on the fabrication of porous anodic alumina from Al-Mn alloys, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 40, 40-46.
  5. Naief, T.M., Rashid, K.H., Comparative Study for Anodizing Aluminum Alloy 1060 by Different Types of Electrolytes Solutions", *First Scientific Conference on Modern Technologies in Oil & Gas Refining*, 2011, 1, 10-16.
  6. Friedman, A. L., Brittain, D., & Menon, L. (2007). Roles of pH and acid type in the anodic growth of porous alumina. *The Journal of chemical physics*, 2007, 127(15), 154717.
  7. Chu, S. Z., Wada, K., Inoue, S., Isogai, M., & Yasumori, A., Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization, *Advanced materials*, 2005, 17(17), 2115-2119.
  8. Lee, W., Ji, R., Gösele, U., & Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature materials*, 2006, 5(9), 741-747.
  9. Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R. B., & Gösele, U., Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule, *Nano letters*, 2002, 2(7), 677-680.
  10. Ono, S., Saito, M., & Asoh, H., Self-ordering of anodic porous alumina induced by local current concentration: Burning, *Electrochemical and solid-state letters*, 2004, 7(7), B21-B24.
  11. Konieczny, J., Dobrzański, L. A., Labisz, K., & Duszczyk, J., The influence of cast method and anodizing parameters on structure and layer thickness of aluminium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 157, 718-723.
  12. Wielage, B., Alisch, G., Lampke, T., & Nickel, D., Anodizing—a key for surface treatment of aluminium, In *Key Engineering Materials*, 2008, 384, 263-281.
  13. O'sullivan, J. P., & Wood, G. C., The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, In *Proceedings of the Royal Society of London A: mathematical, physical and engineering sciences*, 1970, 317, 511-543.
  14. Sulka, G. D., Stroobants, S., Moshchalkov, V., Borghs, G., & Celis, J. P., Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(7), D97-D103.
  15. Kashi, M. A., Ramazani, A., Ghaffari, M., & Isfahani, V. B., The effect of growth rate enhancement on the magnetic properties and microstructures of ac electrodeposited Co nanowires using non-symmetric reductive/oxidative voltage, *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(21), 4581-4586.
  16. Noormohammadi, M., & Moradi, M., Structural engineering of nanoporous alumina by direct cooling the barrier layer during the aluminum hard anodization.