

# مطالعه مقاومت خوردگی آلومینیم آندایز شده با جریان مستقیم و پالسی

هادی عادل خانی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فیزیک پلاسما و گداخت هسته ای

حمزه فراتی راد

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده مواد

( دریافت مقاله : ۸۹/۰۹/۳۰ - پذیرش مقاله : ۹۰/۱۱/۱۱ )

## چکیده

آندایزینگ یک روش الکتروشیمیایی مفید برای بهبود مقاومت خوردگی آلومینوم و آلیاژهای آن است. در آندایزینگ، همانند سایر فرآیندهای الکتروشیمیایی، مورفولوژی و در نتیجه سایر خصوصیات لایه اکسیدی تحت تاثیر نوع جریان (جریان مستقیم و پالسی) اعمالی است. در این تحقیق، فرآیند آندایزینگ روی آلیاژ آلومینوم ۱۰۷۰ در الکترولیت اسید سولفوریک (۱۰٪) در دمای ۱۰°C انجام گردید. با اعمال جریان پالسی و انتخاب فرکانس و سیکل کاری های متفاوت، به عنوان متغیرهای جریان پالسی، تاثیر این متغیرها بر مورفولوژی و مقاومت خوردگی به ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون پتانسیو دینامیک در محلول ۰/۵M کلرید سدیم مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد در حالی که آندایزینگ با جریان پالسی موجب بهبود مورفولوژی سطح می شود، اما مقاومت خوردگی این نمونه ها در مقایسه با نمونه ای آندایز شده با جریان مستقیم کاهش می یابد. نتایج نشان داد که از میان نمونه های پالسی، بهترین مقاومت به خوردگی در فرکانس ۲۰۰ هرتز و چرخه کاری ۷۰ درصد حاصل می شود.

واژه های کلیدی: آندایزینگ آلومینیم، جریان پالسی، مقاومت خوردگی، مورفولوژی سطح، پتانسیو دینامیک.

## Investigation of corrosion resistance of aluminum anodized by direct and pulse current

H. Adelkhani

Plasma Physics & Nuclear Fusion Research School, NSTRI, Tehran

H. Forati Rad

Material Research School, NSTRI, Tehran

(Received 20 December 2010, accepted 30 January 2011)

### Abstract

Anodizing, as an electrochemical process, has been used for enhancing the corrosion resistance of aluminum and its alloys. The type of current (direct and pulse) strongly affects the properties of anodic films, which are obtained by the anodizing process. In this research, The 1070 aluminum alloy is anodized either by direct current (DC) or by pulse current (PC) (with different frequencies and duty cycles), in 10% wt acid sulfuric at 10°C temperature. Scanning electron microscopy (SEM) and Potentiodynamic Polarization method (in 0.5 M NaCl solution), respectively, are used for characterization of the surface morphology and corrosion resistant of samples, respectively. The results indicate that the pulse current improves the morphology of the anodized samples, but the corrosion resistance of these samples is lower than the sample anodized by direct current. The results also showed that in PC anodizing,  $E_{corr}$  and  $i_{corr}$  of samples are strongly affected by duty cycle. Among the PC samples, the sample is anodized at 200 Hz and duty cycle 70% showed the best corrosion resistance.

**Keywords:** Aluminum Anodizing, Pulse Current, Corrosion Resistant, Surface Morphology, Dynamic Polarization

E-mail of corresponding author: hadelkhani@aeoi.org.ir

## مقدمه

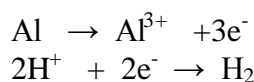
آن افزایش می‌یابد. لایه ای اکسیدی تشکیل شده با ایجاد مقاومت در برابر عبور جریان از سطح مشترک فلز/اکسید/الکترولیت، باعث افزایش مقطعی ولتاژ اعمالی می‌شود. در این حال در بعضی از نقاط لایه اکسیدی انحلال صورت می‌گیرد. در نتیجه علاوه بر کاهش ولتاژ، جریان در نواحی نازک تر لایه متمرکز شده و اکسیداسیون آلومینیم در این نواحی بیشتر می‌شود. ادامه این روند باعث ایجاد لایه اکسیدی شامل یک لایه فشرده (لایه باردار) و لایه متخلخل در سطح نمونه می‌شود که از نظر مورفولوژی لایه متخلخل متشکل از حفره های استوانه ای شکل (شش وجهی یا لانه زنبوری) است [۸-۷]. فرآیند آندایزینگ در الکترولیت‌های مختلفی مانند اسید سولفوریک، اسید فسفریک و اسید اگزالیک انجام می‌شود. آندایزینگ آلومینیم در حمام اسید سولفوریک و در محدوده دمایی ما بین  $30^{\circ}\text{C}$  -  $10^{\circ}\text{C}$  و تحت دانسیته جریان های اعمالی ۱ تا  $4\text{ A/dm}^2$ ، منجر به تشکیل لایه های اکسیدی (در محدوده ضخامت  $25-2\text{ }\mu\text{m}$ ) در سطح نمونه می‌شود [۹].

خواص ایجاد شده بواسطه فرآیند آندایزینگ، بشدت تحت تاثیر مشخصه های مورفولوژیکی لایه های متخلخل و باردار (قطر، عمق و نحوه توزیع سلول ها و ضخامت لایه باردار) است. مشخصه های مورفولوژیکی نیز بشدت متاثر از شرایط فرآیند آندایزنگ (جریان و ولتاژ اعمالی، دما و نوع الکترولیت) است. دانسیته جریان به عنوان یک پارامتر بسیار مهم در فرآیند آندایزینگ، تاثیر ویژه ای بر ساختار (در ابعاد نانو و میکرو) و در نتیجه خواص لایه اکسیدی دارد. در دانسیته جریان بهینه، تعادل بین تشکیل و انحلال اکسید و در نتیجه امکان حصول پوشش مناسب به وجود می‌آید. در جریان های کم سرعت تشکیل لایه اکسیدی بسیار کم بوده و به محض تشکیل لایه اکسیدی، این لایه در الکترولیت حل می‌شود. در نتیجه در طول فرآیند آندایزنگ هیچ گونه پوششی بدست نمی‌آید. در دانسیته جریان های بالا، تعادل میان سرعت تشکیل و انحلال لایه اکسیدی برقرار نمی‌شود. نتیجه این امر، رشد غیر یکنواخت لایه اکسیدی است [۱۰-۱۱].

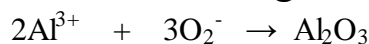
بطور معمول از جریان مستقیم (Direct Current, DC) در فرآیند های الکتروشیمیایی مانند آبرکاری فلزات (به صورت

آلومینیم و آلیاژهای آن به صورت گسترده ای در صنایع مختلف مانند حمل نقل، ساختمان سازی، بسته بندی، صنعت برق و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مهمترین دلایل کاربرد این فلز و آلیاژهای آن، می‌توان به سبکی، قابلیت ماشین کاری بالا و هزینه کم اشاره نمود [۱]. قطعات آلومینیومی هنگامی که در معرض هوا قرار گیرند، خورده شده (اکسیداسیون) و یک لایه اکسیدی بسیار نازکی (تقریباً  $25\text{ }\text{\AA}$ ) در سطح قطعه تشکیل می‌شود. این لایه مقاومت بیشتری را در برابر عبور جریان (بار) از سطح فراهم نموده و در نتیجه می‌تواند به عنوان یک لایه محافظ در برابر خوردگی در محیط نرم (اتمسفر) عمل کند. اما به دلیل ضخامت کم و ناهمگن بودن، این لایه نمی‌تواند مقاومت به خوردگی کافی و مناسبی را در بسیاری از خوردنده شدید فراهم کند [۲].

یکی از راه های افزایش مقاومت خوردگی آلومینیم و آلیاژهای آن فرآیند آندایزینگ است [۳-۴]. در این فرآیند یک واکنش خوردگی کنترل شده و انتخابی روی فلزات (آلومینیم، تیتانیوم، منیزیم) و یا آلیاژ های آنها انجام می‌شود که به واسطه آن لایه ای ضخیم و همگن از اکسید فلز در سطح نمونه تشکیل می‌شود [۵-۶]. به بیان دیگر فرآیند آندایزینگ یک فرآیند الکتروشیمیایی بوده که واکنش کاتدی این فرآیند احیای پروتون (بر حسب نوع الکترولیت) و واکنش آندی آن اکسیداسیون فلز (آلومینیم) است.



در واکنش کاتیون آلومینیم با آنیون اکسیژن، اکسید آلومینیم به صورت یک لایه چسبنده در سطح نمونه (آند) ایجاد می‌شود.



لایه اکسیدی حاصل از نظر الکتریکی عایق بوده و متشکل از دو لایه می‌باشد. یک لایه خارجی ضخیم متخلخل و یک لایه نازک غیر متخلخل که لایه مانع نامیده می‌شود. ایجاد این دو لایه بر اساس مکانیزم ذیل توجیه می‌شود. در مراحل ابتدایی فرآیند آندایزینگ، لایه اکسیدی تشکیل و به تدریج ضخامت

### روش انجام آزمایش

ورقه های آلومینیومی از آلیاژ AA1070 با ابعاد  $5 \times 13 \text{ cm}^2$  به عنوان آند انتخاب شده و یک صفحه سربی به شکل استوانه ای شکل در درون جداره داخلی سلول به عنوان کاتد در نظر گرفته شد. نمونه ها بعد از چربی زدایی اولیه در محلول استون، به مدت ۱ دقیقه در محلول ۲۰ درصد حجمی NaOH چربی زدایی قلیایی شدند. پولیش شیمیایی نمونه ها به صورت غوطه وری به مدت ۳ دقیقه و در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد، در محلول حاوی  $20 \text{ gr NaNO}_3$ ،  $700 \text{ ml H}_3\text{PO}_4$ ،  $100 \text{ ml HNO}_3$  و  $150 \text{ ml}$  آب مقطر، انجام شد. از محلول ۵۰ درصد حجمی  $\text{HNO}_3$  به مدت ۱ دقیقه برای دوده زدایی استفاده شد. فرآیند آندایزینگ در الکترولیتی حاوی ۱۰ درصد اسید سولفوریک، در دمای ثابت  $10^\circ\text{C}$  انجام شد. به منظور تثبیت دمای الکترولیت در طول فرآیند، از یک سلول شیشه ای دو جداره آبگردد استفاده گردید. آب خنک کننده به یک دستگاه مبرد متصل است که امکان کنترل دقیق دما را فراهم می سازد. سلول و متعلقات آن بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا در طول فرآیند آندایزینگ، الکترولیت به هم زده شود و از نظر دما الکترولیت از یکنواختی مناسبی برخوردار شود. با توجه به دما و نوع الکترولیت انتخابی، دانسیته جریان و ولتاژ به ترتیب  $1 \text{ A/dm}^2$  و محدوده  $20\text{V}-15$  انتخاب گردید. جهت تبدیل جریان مستقیم خروجی از منبع تغذیه DC به حالت پالسی بر اساس فرکانس و سیکل کاری مورد نظر، از دستگاه مولد پالس که بعد از منبع تغذیه قرار گرفت، استفاده گردید. در زمان اجرای فرآیند آندایزینگ شکل موج جریان پالسی توسط یک دستگاه اسیلوسکوپ ردیابی گردید. نمونه ها در فرکانس و چرخه های کاری متفاوت آندایز شده و بر اساس مقادیر این دو پارامتر نام گذاری شدند. نام گذاری نمونه ها به این صورت انجام شد که عدد اول مربوط به فرکانس و عدد دوم مربوط به چرخه کاری جریان پالسی اعمال شده است (جدول ۱). با توجه مقدار چرخه کاری، زمان آندایزینگ به گونه ای تعیین گردید که مقدار کولن مصرفی برای کلیه نمونه ها یکسان باشد. نمونه های آندایز شده پس از اتمام عملیات آندایزینگ با آب مقطر

خالص یا آلیاژی)، الکترو فرمینگ (Electroforming)، الکتروپولیشینگ (Electropolishing) و الکتروماشینینگ (Electromachining) و سنتز الکتروشیمیایی نیمه هادی ها استفاده می شود. مطالعات نشان می دهد در صورت استفاده از جریان پالسی (Pulse Current, PC) در این فرآیند ها، ساختار و خواص محصول نسبت به حالت استفاده از جریان مستقیم تغییر قابل ملاحظه ای را نشان می دهد. در جریان پالسی سه پارامتر زمان روشنایی جریان ( $t_{on}$ )، زمان خاموشی جریان ( $t_{off}$ ) و شدت جریان پالسی ( $i_p$ ) وجود دارد. ارتباط میان زمان روشنایی و خاموشی به وسیله چرخه کاری (Duty Cycle) و فرکانس ( $f$ ) بر اساس روابط  $\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$  و

$$f = \frac{1}{t_{on} + t_{off}}$$

تعریف می گردد [۱۲-۱۳].

استفاده از جریان پالسی امکان اعمال دانسیته جریان های بالاتر و دماهای بالاتر از حد معمول را در فرآیند آندایزینگ ممکن می سازد. در صورت اعمال جریان بالا، امکان سوختن (Burning) پوشش اکسیدی وجود دارد اما با جریان پالسی محدوده جریان اعمالی گسترش یافته و لایه اکسیدی با کمترین سوختگی حاصل می شود. استفاده از جریان پالسی در فرآیند آندایزینگ برای به دست آوردن لایه ای با خواص مشخص و مناسب از نظر ضخامت، ترکیب، فشردگی، سختی، مقاومت سایشی و مقاومت خوردگی همچنان به صورت یک موضوع مهم برای فعالیت های تحقیقاتی مطرح است. در بسیاری از تحقیقات اخیر تنها تاثیر یک عامل (فرکانس یا چرخه کاری) به صورت مجزا بر روی خواص لایه های اکسیدی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴]. در این تحقیق با ثابت نگاه داشتن سایر عوامل فرآیند آندایزینگ (ولتاژ اعمالی، دما و نوع الکترولیت)، نحوه تاثیرگذاری جریان پالسی و فرکانس به صورت همزمان بر مشخصات و مقاومت خوردگی لایه اکسیدی حاصل از آندایزینگ و مقایسه نتایج با نمونه ای آندایز شده به روش جریان مستقیم مورد مطالعه قرار گرفته است.

جدول ۱. ضخامت لایه اکسیدی و نتایج آزمایش های پتانسیو دینامیک در محلول ۰/۵ M کلرید سدیم نمونه های آندایز شده (مقادیر انحراف معیار در داخل پرانتز)

Sample f - Duty cycle	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV vs SCE)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
Al	--	$30.35 \times 10^{-3}$ (1/0.7)	-588 (1/3)	0.929
DC	25	$6.36 \times 10^{-1}$ (1/2)	-1385 (1/2)	45542
۱۰۰-۴۰	۴	۱.۳۹ (۰/۹۶)	-۱۲۰۸ (۱/۱)	۳۱۹۶۰
۱۰۰-۵۰	۸	۲.۷۲ (۱/۳)	-۱۰۲۷ (۱/۱)	۱۹۱۴۰
۱۰۰-۷۰	۱۵	$9.20 \times 10^{-1}$ (1/24)	-۱۲۸۵ (1/2)	۴۱۳۸۱
۲۰۰-۴۰	۵	۱/۱۱ (1/0.8)	-۱۲۱۲ (1)	۳۳۴۳۱
۲۰۰-۵۰	۶	۱/۲۵ (1/0.8)	-۱۱۳۴ (1/3)	۳۰۴۳۷
۲۰۰-۷۰	۱۴	$8.49 \times 10^{-1}$ (1/22)	-۱۳۲۰ (0.9)	۴۵۰۰۳
۵۰۰-۴۰	۳	۱/۷۹ (1/2)	-۱۰۵۱ (1/2)	۲۵۳۳۷
۵۰۰-۵۰	۵	۳/۱۳ (1/0.4)	-۸۱۶ (1/3)	۱۶۳۹۱
۵۰۰-۷۰	۱۱	۱/۲۳ (1/15)	-۱۲۲۸ (1/1)	۳۶۰۳۰

استفاده از رابطه Stern-Geary (رابطه ۱) جریان خوردگی محاسبه گردید [۱۶]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c) \times R_p} \quad (1)$$

در این رابطه  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون ( $\Omega/\text{cm}^2$ )،  $i_{\text{corr}}$  دانسیته جریان خوردگی و  $b_a$  و  $b_c$  به ترتیب شیب های تافل آندی و کاتدی می باشند. برای محاسبه  $R_p$  منحنی جریان خوردگی بر حسب ولتاژ که تقریباً یک خط ثابت است را در محدوده باریک  $\pm 20$  mV در نقطه  $E_{\text{corr}}$  (پتانسیل خوردگی) رسم می کنیم. شیب این خط مقاومت پلاریزاسیون،  $R_p$  نامیده می شود. شیب های تافل آندی و کاتدی با رسم مماس هایی بر روی قسمت های خطی منحنی های پلاریزاسیون آندی و کاتدی محاسبه گردید. نتایج محاسبه جریان خوردگی ( $i_{\text{corr}}$ )، بر اساس دو روش فوق از هم خوانی مناسبی با یکدیگر برخوردار و مقادیر گزارش شده در این تحقیق، مقدار متوسط حاصل از دو روش فوق است. مطالعات مورفولوژی به کمک میکروسکوپ روبشی الکترونی مدل Philips X130 و با استفاده از اکترون های ثانویه (SE) و در اختلاف پتانسیل ۲۵kV انجام شد. فیلم با رسوب یک لایه ی بسیار نازک طلا (۲۰۰ آنگستروم) بر روی سطح آن قابلیت هدایت الکتریکی پیدا کرد.

شسته شدند و سپس در آب مقطر جوشان به مدت ۱ ساعت سیل بندی شدند.

آزمایش های خوردگی به توجه به استاندارد ASTM G5 انجام گردید [۱۵]. برای انجام آزمایشات دستگاه گالوانواستات - پتانسیواستات با ولتاژ قابل اندازه گیری  $\pm 8$  V و سرعت روبش ۲۰ V/s و دقت اندازه گیری جریان و ولتاژ به ترتیب ۱ nA و  $100 \mu\text{V}$  مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات با استفاده از یک الکتروود کار (نمونه ها با سطح  $1 \text{ cm}^2$ )، یک الکتروود مرجع کالومل (SCE) و یک الکتروود کمکی پلاتین و در محلول ۰/۵ M کلرید سدیم و در محدوده پتانسیل ۱۵۰۰ mV - تا ۲۵۰۰ mV + نسبت به الکتروود کالومل اشباع (SCE) و سرعت روبش ۱ mV/s انجام شد. قبل از شروع تست نمونه ها به مدت ۱ ساعت در سلول تست خوردگی قرار گرفتند تا حالت پایدار ایجاد شود. تست های خوردگی برای هر نمونه سه بار تکرار شد و برای بدست آوردن جریان خوردگی و پتانسیل از آن ها میانگین گیری شد. جهت استخراج جریان خوردگی از دو روش زیر استفاده گردید: ابتدا خطی افقی از پتانسیل خوردگی رسم و مماس از شاخه آندی و کاتدی در محدوده حداکثر تا ۲۰۰ mV رسم شد. این مماس ها باید بر روی خط افقی همدیگر را قطع می کردند. نقطه تقاطع به عنوان جریان خوردگی در نظر گرفته شد. با

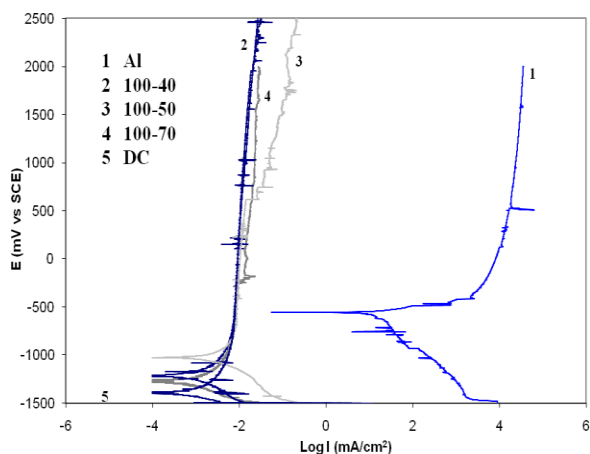
## نتایج و بحث

نتایج آزمایش پتانسیو دینامیک نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم و پالسی (در فرکانس ها و چرخه های کاری متفاوت) در شکل ۱ ارایه شده است. مقادیر میانگین دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$  و  $i_{corr}$ ) بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون کلیه نمونه ها در جدول ۱ ارایه شده است. بر اساس داده های شکل ۱ و جدول ۱ چند نکته قابل توجه وجود دارد:

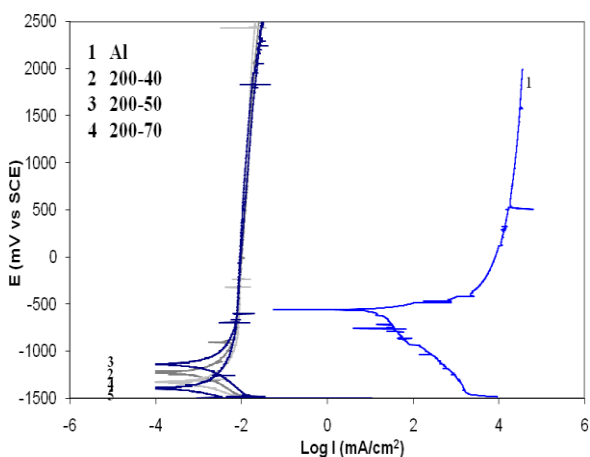
نتایج نشان می دهد که جریان خوردگی در کلیه نمونه های آندایز شده در مقایسه با نمونه ای آندایز نشده، به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. این امر نشان می دهد فرآیند آندایزینگ به صورت موثری مقاومت خوردگی نمونه های آلومینیومی را افزایش می دهد. هم چنین فرآیند آندایزینگ موجب انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی تر شده است (انتقال از  $-588 \text{ mV vs SCE}$  برای نمونه آندایز نشده به  $-819 \text{ vs SCE}$  برای سایر نمونه ها). این انتقال با میزان مقاومت لایه ای اکسیدی (به ویژه لایه باردار) در ارتباط است. در واقع هرچه ضخامت لایه اکسیدی بیشتر (مقاومت الکتریکی بیشتر) باشد، پتانسیل خوردگی آن نمونه مقدار منفی بزرگتری را نشان می دهد. این نتایج منطبق با سایر گزارشات موجود در این موضوع است [۱۷-۱۸].

همان طوری که از تصاویر مشاهده می شود، نمونه آندایز شده با جریان مستقیم دارای کمترین جریان خوردگی است. به عبارت دیگر در صورت استفاده از جریان پالسی در فرآیند آندایزینگ، مقاومت خوردگی نمونه ها کاهش یافته است. این رفتار می تواند مرتبط با ضخامت و مورفولوژی لایه اکسیدی حاصل باشد که در ادامه به آن اشاره می شود.

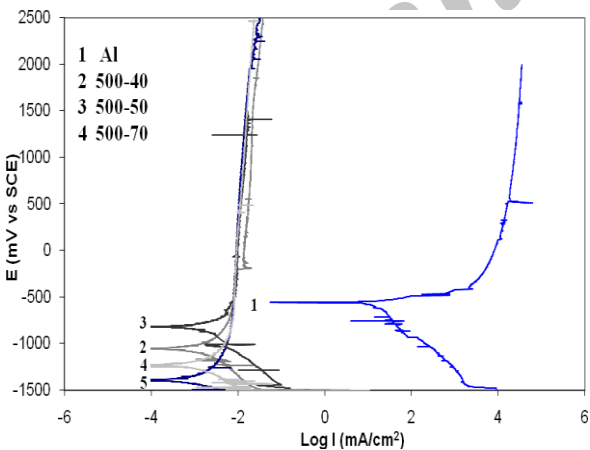
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم و جریان پالسی در فرکانس ۲۰۰ هرتز و چرخه کاری ۵۰ درصد به ترتیب در شکل ۲a و ۲b نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح نمونه های آندایز شده متشکل از سلول های شش وجهی است که این سلول ها در نمونه هایی که با جریان پالسی آندایز شدند حالت های



(a)



(b)

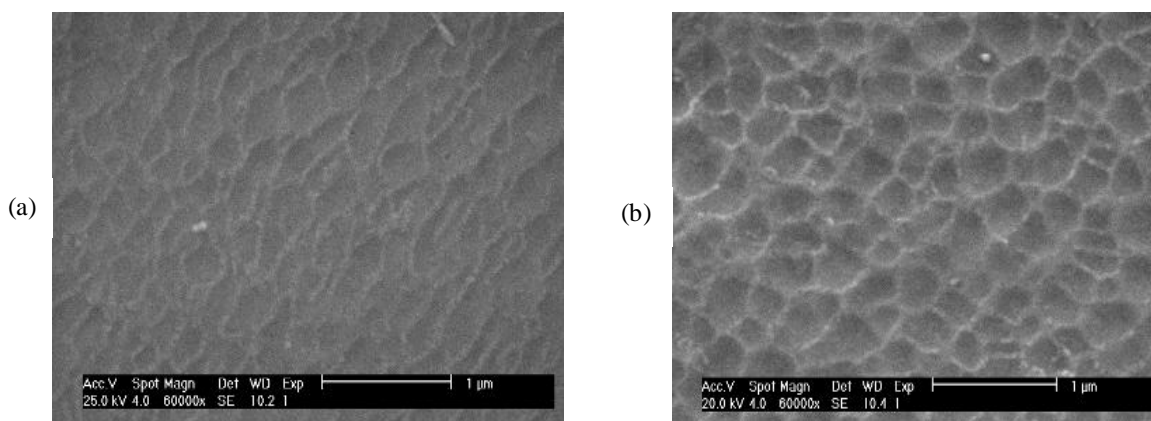


(c)

شکل ۱. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک آلومینوم آندایز

شده در فرکانس های (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰ و (c) ۵۰۰ در

چرخه های کاری متفاوت.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های آندایز شده با (a) جریان مستقیم و (b) جریان پالسی در فرکانس و چرخه کاری به ترتیب ۲۰۰ و ۵۰ درصد.

پوشش دارد. در فرآیند آندایزینگ، رشد لایه اکسیدی مستلزم هسته زایی و رشد هسته ها است. اگر هسته اولیه از نظر نظم کریستالی و ساختاری در جایگاه مناسب از نظر انرژی باشد، رشد آن موجب حصول لایه ای با نظم و استحکام مناسب می شود. در نمونه جریان پالسی حضور زمان خاموشی موجب می شود که سایت های پرانرژی و ناپایدارتری فرآیند انحلال از بین بروند. در نتیجه رشد هسته هایی ادامه پیدا می کند که از موقعیت کریستالی بهتر و ساختار کریستالی پایدارتری برخوردار باشند [۱۶]. بنابراین احتمال حصول پوششی با ساختار منظم و یکدست تر در حالت استفاده از جریان پالسی افزایش پیدا می کند (مقایسه تصاویر SEM).

### عدم تشکیل لایه اکسیدی

وجود زمان خاموشی جریان در جریان پالسی، احتمال دور شدن گونه ای  $O^{2-}$  (که در سطح الکتروود تولید می شود) از سطح الکتروود را افزایش می دهد. در نتیجه احتمال ترکیب آن با  $Al^{3+}$  و حصول اکسید آلومینیم نیز کم می شود. نقش زمان خاموشی جریان (به دو صورت انحلال و عدم تشکیل لایه اکسیدی) بر ضخامت لایه اکسیدی در شکل ۳ ارایه شده است. مشاهده می شود که در کلیه فرکانس، همزمان با افزایش چرخه کاری (کاهش زمان خاموشی) ضخامت لایه اکسیدی افزایش می یابد. با توجه به مطالب فوق، حال

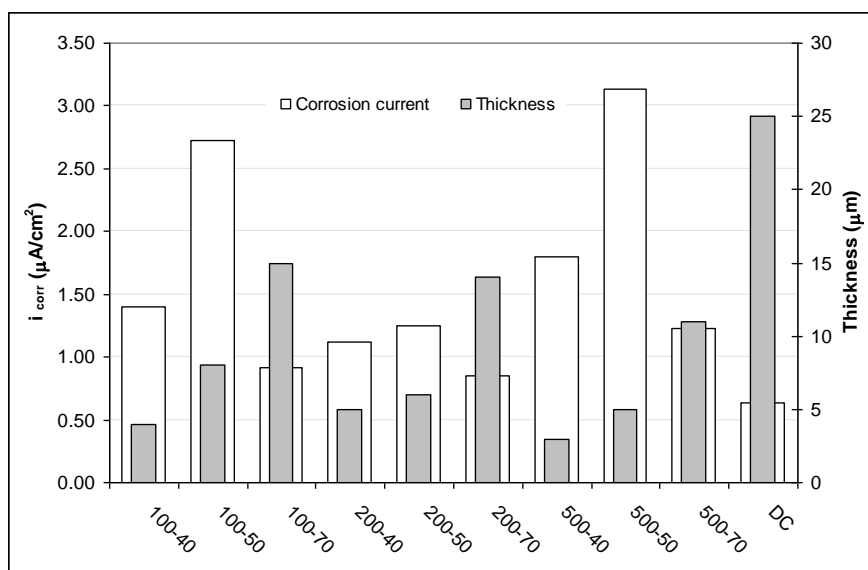
منظم تری را نسبت به نمونه های آندایز شده با جریان مستقیم نشان می دهند. هم چنین به نظر می رسد که در نمونه پالسی، لایه متخلخل (سلول های شش وجهی) دارای عمق و ضخامت بیشتری باشد. برای توجیه این تفاوت باید به نقش زمان خاموشی جریان (که در جریان مستقیم وجود ندارد) اشاره نمود. این نقش از دو دیدگاه انحلال و عدم تشکیل لایه اکسیدی قابل بررسی است.

### انحلال لایه اکسیدی

احتمال انحلال لایه اکسید آلومینوم در اسیدسولفوریک (الکترولیت فرآیند آندایزینگ) وجود دارد. همان طور که قبلاً اشاره شد هم زمان با ایجاد اکسید، انحلال آن نیز اتفاق می افتد، اما به دلیل انتخاب دانسیته جریان بهینه، سرعت ایجاد بیشتر بوده و در پایان فرآیند لایه اکسیدی با ضخامت مناسب بدست می آید.

در حالت استفاده از جریان پالسی، وجود زمان خاموشی شرایط فوق را تحت تاثیر قرار می دهد. به بیان دیگر در طول فرآیند آندایزینگ با جریان پالسی، فرآیند حل شدن لایه های اکسیدی در زمان های خاموشی نیز اتفاق می افتد که در نتیجه محصول نهایی از ضخامت کمتری نسبت به نمونه جریان مستقیم برخوردار خواهد بود.

انحلال در زمان خاموشی اثر مثبتی بر مورفولوژی و ساختار



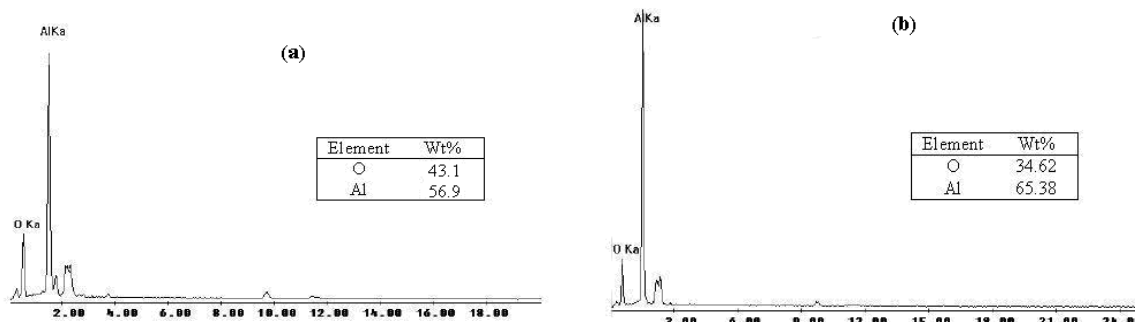
شکل ۳. تغییرات جریان خوردگی و ضخامت لایه اکسیدی با چرخه کاری.

تشکیل لایه اکسیدی در موقعیت کریستالی بهتری خواهد شد. نتایج نشان می‌دهد که در نمونه های آندایز شده با جریان پالسی، فرکانس و چرخه کاری بر میزان مقاومت خوردگی پوشش ها بسیار موثر است. بر اساس استدلال فوق این انتظار وجود دارد که ضخامت بیشتر لایه اکسیدی منجر به افزایش مقاومت خوردگی (یا کاهش جریان خوردگی) شود. به عبارت دیگر در یک فرکانس ثابت، با کاهش چرخه کاری، مقاومت خوردگی نمونه ها نیز کاهش می‌یابد. اما نتایج شکل ۳ این امر را تایید نمی‌کند. نتایج نشان می‌دهد که در یک فرکانس ثابت، چرخه های کاری ۷۰ و ۵۰ درصد به ترتیب بیشترین و کمترین مقاومت خوردگی را دارند باوجود آن که نمونه ۴۰ درصد دارای ضخامت کمتری است، اما مقاومت خوردگی آن از نمونه ای ۵۰ درصد بیشتر است. انتخاب زمان روشنایی و خاموشی یکسان (چرخه کاری ۵۰ درصد)، تاثیر مطلوبی بر مقاومت خوردگی پوشش ندارد. این امر نشان می‌دهد که در حالت جریان پالسی عوامل موثر بر مقاومت خوردگی از پیچیدگی بیشتری برخوردار بوده و توجیه این رفتار نیازمند کار مطالعاتی بیشتری است.

در کلیه فرکانس ها مشاهده می‌شود که در نمونه هایی با چرخه کاری ۴۰ و ۵۰ درصد، باوجود افزایش ضخامت، سرعت خوردگی افزایش یافته است. برای توجیه این رفتار از

می توان تفاوت در سرعت خوردگی نمونه ای جریان مستقیم و سایر نمونه های پالسی را توجیه نمود. وجود حفره ها و ضخامت بیشتر لایه متخلخل در نمونه ای جریان پالسی، باعث می شود که الکترولیت (محلول سدیم کلرید) از موقعیت های نسبتاً نازک و یا ناپیوسته راحت تر و سریع تر به لایه بازدار و هم چنین زیر لایه آلومینیم حمله کند. هم چنین وجود این امر باعث خروج آسان تر یون های  $Al^{3+}$  از داخل لایه اکسیدی به داخل محلول می‌شود. در نتیجه در این نمونه ها جریان خوردگی بیشتر و مقاومت خوردگی کاهش یافته است [۱۹-۱۸].

بر اساس نتایج جدول ۱ و شکل ۳، باوجود کاهش شدید ضخامت در نمونه جریان پالسی (به دلایل انحلال و عدم تشکیل اکسید آلومینیم)، جریان خوردگی افزایش چشمگیری را نشان نمی‌دهد. به عنوان مثال ضخامت نمونه جریان پالسی و مستقیم به ترتیب ۶ و ۲۵ میکرومتر و جریان خوردگی در این دو نمونه به ترتیب  $1/25 \mu A/cm^2$  و  $0/636 \mu A/cm^2$  است. این مقایسه نشان می‌دهد نمونه جریان پالسی از نظم و استحکام ساختاری-کریستالی بیشتری نسبت به نمونه جریان مستقیم برخوردار است. بنابراین بخشی از انحلال اکسید آلومینیم در زمان خاموشی جریان، مربوط به مکان های پر انرژی است که حذف آن‌ها موجب ادامه رشد هسته ها و



شکل ۴. آنالیز EDX از نمونه آندایز شده به روش پالسی در فرکانس ۲۰۰ هرتز و چرخه های کاری (a) ۴۰ و (b) ۵۰ درصد.

می دهد. بر این اساس در محدوده چرخه های کاری ۴۰، ۵۰ و ۷۰ درصد، اگرچه با افزایش چرخه کاری ضخامت پوشش افزایش می یابد، اما مقاومت خوردگی روند متفاوتی را نشان می دهد، بنحوی که بیشترین و کمترین مقاومت خوردگی به ترتیب در چرخه کاری ۷۰، ۵۰ درصد و مقاومت خوردگی نمونه ۴۰ درصد حد وسط این دو است. این رفتار (افزایش سرعت خوردگی با وجود افزایش ضخامت پوشش) بر اساس نقص های استوکیومتری و ایجاد لایه اکسیدی با دانسیته عیوب بالا و نظم و استحکام ساختاری پایین، قابل بررسی است.

#### منابع

1. M. J. Bartolome, J. F. del Rio, E. Escudero, S. Feliu, V. Lopez, E. Otero and J. A. Gonzalez, *Behaviour of different bare and anodised aluminium alloys in the atmosphere*, Surface and Coatings Technology, 202(2008)2783–2793.
2. M. F. Morks, A. Hamdy, N. F. Fahim and M. A. Shoeib, *Growth and characterization of anodic solution*, Surface and Coatings Technology, 200(2006)5071-5076.
3. L. Garrigues, N. Pebere and F. Dabosi, *An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions*, Electrochimica Acta, 41(1996)1209-1215.
4. J. Konieczny, L.A. Dobrzanski, K. Labisz and J. Duszczuk, *The influence of cast method and anodizing parameters on structure and layer thickness of aluminium alloys*, Journal of Materials Processing Technology, 157–158(2004)718–723.

دو نمونه که در فرکانس ۲۰۰ هرتز و در چرخه های کاری ۴۰ و ۵۰ درصد تهیه شده اند، آنالیز EDS انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴ ارایه شده است. مقایسه نتایج درصد های وزنی این دو نمونه نشان می دهد که در نمونه ای چرخه کاری ۴۰ درصد، میزان حضور اکسیژن بیشتر است. این امر نشان می دهد که در این نمونه اکسید حاصل به استوکیومتری  $Al_2O_3$  ( حاوی ۵۳ درصد آلومینیم و ۴۷ درصد اکسیژن) نزدیک تر است. ظاهراً نقص بیشتر استوکیومتری در نمونه ۵۰ درصد، موقعیت های نسبتاً ضعیف و در نتیجه لایه اکسیدی با دانسیته عیوب بالا و نظم و استحکام ساختاری پایینی را ایجاد می کند. این امر باعث می شود که در حین انجام آزمایش پلاریزاسیون، با نفوذ بیشتر یون ها به این موقعیت ها، فرآیند خوردگی از این نواحی شروع و خوردگی تسریع گردد. در نتیجه نمونه ۵۰ درصد با وجود ضخامت بیشتر، مقاومت خوردگی کمتری را نسبت به نمونه ۴۰ درصد نشان می دهد.

#### نتیجه گیری

در مقایسه نمونه جریان مستقیم و نمونه های جریان پالسی مشخص گردید که در نمونه های جریان پالسی پوشش اکسیدی از ضخامت کمتر و مورفولوژی منظم تری بر خوردار است. این امر با توجه به دو پدیده انحلال بیشتر و عدم تشکیل اکسید آلومینیم در زمان قطع جریان (toff) توجیه و تفسیر گردید. نتایج تاکید دارند که در شرایط جریان پالسی، چرخه کاری نسبت به فرکانس پالس، تاثیر بیشتری بر ضخامت، مورفولوژی و مقاومت خوردگی پوشش را نشان



5. Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou, and C. Cao, *Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium Alloy*, Surface and Coatings Technology, 161(2002)36–43.
  6. S. Garcia, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, H. Habazaki and K. Shimizu, *Morphology of enriched alloy layers in an anodized Al-Cu alloy*, Applied Surface Science, 205(2003) 121-127.
  7. K. Shimizu, H. Fujitani, H. Habazaki, P. Skeldon and G.E. Thompson, *Examination of surface films on aluminium and its alloys by low-voltage scanning and scanning transmission electron microscopy*, Corrosion Science 46(2004)2549–2561.
  8. T. Aerts a, Th. 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.
  9. J. Zhang, X. Zhao, Y. Zuo and J. Xiong, *The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath*, Surface and Coatings Technology, 202(2008)3149–3156.
  10. P. G. Sheasby, R. Pinner and S. Wernick, *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*, ASM International, (2001).
  11. M. Saenz, M. Curioni, P. Skeldon and G.E. Thompson, *Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues*, Corrosion Science, 50(2008)3410–3415.
  12. N. N. Regone, C. M. A. Freire and M. Ballester, *Al-based anodic oxide films structure observation using field emission gun scanning electron microscopy*, Journal of Materials Processing Technology, 172(2006)146–151.
  13. K. Yokoyama, H. Konno, H. Takahashi and M. Nagayama, *Advantages of pulse anodizing*, Plating and Surface Finishing, 69(1982)62–65.
  14. H. Shih and Sh. Tzou, *Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current*, Surface and Coatings Technology, 124(2000)278–285.
  15. *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements*, ASTM G5-94(1999).
  16. A. Etor, *Electrochemical measurement of crevice corrosion of type AISI 304 stainless steel*, MSc Thesis, University of Saskatchewan Saskatoon, (2001).
  17. R. Jianjun and Y. Zuo, *Study of electrochemical behavior and morphology of pitting on anodized 2024 aluminum alloy*, Surface and Coatings Technology, 182(2004)237–241.
  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, 200(2005)1994 – 2000.
۱۹. کوروش جعفرزاده، تقی شهرابی، سید محمد مهدی هادوی و میرقاسم حسینی، ارزیابی خوردگی آلیاژ آلومینیوم- منیزیم AA۵۰۸۳-H۳۲۱ در محیط NaCl ساکن به روش امپدانس الکتروشیمیایی، علوم و مهندسی سطح، ۲(۱۳۸۶)۵۹-۷۳.