

بررسی تاثیر ولتاژ بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش آندایزینگ سخت آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳

محمد علی کریمی^۱، مسعود سلطانی^۲، هومن پژند^۳، علی شفیعی^۴

۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲ کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران



تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۱۰/۰۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۲/۱۱

آلومینیوم و آلیاژهای آن به خصوص آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳، دارای کاربرد گسترده‌ای در صنایع دریایی هستند. این آلیاژ در بسیاری از کاربردها در معرض خوردگی می‌باشد که موجب تخریب این قطعات شده و نیاز به تعمیر یا تعویض آن‌ها بوجود می‌آید. بنابراین تلاش در جهت جلوگیری از خوردگی آن‌ها دارای اهمیت بسیار می‌باشد. در این تحقیق پوشش اکسید آندی حاصل از آندایزینگ سخت آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ در اسیدسولفوریک، در دمای صفر درجه سانتی‌گراد و ولتاژهای مختلف (۲۰، ۲۷ و ۳۵ ولت) مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصه‌یابی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی انجام شد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس زاویه کم از سطح نمونه‌ها نشان داد که پوشش آلومینای آمورف روی سطح نمونه‌ها تشکیل می‌شود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح پوشش‌ها نشان داد که این پوشش‌ها متخلخل بوده و با افزایش ولتاژ، میزان تخلخل پوشش‌ها افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی انتشار میدانی از سطح مقطع شکست نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل و رشد نانوسلول‌های اکسیدی در سطح مقطع پوشش بود. به منظور بررسی خواص پوشش نمونه‌ها، ریزسختی‌سنجی، زبری‌سنجی، ضخامت‌سنجی و آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ ریزسختی، زبری و ضخامت پوشش افزایش و مقاومت به خوردگی آن‌ها کاهش پیدا می‌کند. دلیل افت مقاومت به خوردگی با افزایش ولتاژ، افزایش میزان تخلخل می‌باشد.

آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳، آندایزینگ سخت، سختی، تخلخل، رفتار خوردگی

واژگان کلیدی

Investigation the Effect of Voltage on the Microstructure and Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy Hard Anodizing Coating

M. A. karimi¹, M. soltani², H. pazhand³, A. shafyei⁴

1. Department of materials engineering, Isfahan university of technology, Isfahan, Iran

2. Department of materials engineering, Isfahan university of technology, Isfahan, Iran

3. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

4. Department of materials engineering, Isfahan university of technology, Isfahan, Iran

Abstract

Aluminum and its alloys, especially 5083 aluminum alloy, are widely used in the marine industries. This alloy might be corroded in many applications causing the destruction of the equipment and the need for repairing or replacing them. Therefore, it is vital to prevent the corrosion of this alloy. In this study, it has been tried to investigate anodic oxide coating made by hard anodizing of 5083 aluminum alloy in sulfuric acid at the temperature of 0 °C and different voltages (20, 27 and 35 V). All samples were characterized using X- Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM). Low angle XRD results showed that the amorphous alumina coatings were formed in the surface of the samples. SEM images showed that the coatings were porous and by increasing the voltage, the porosity of the coatings increased. FESEM images of fracture surfaces were indicant of formation and growth of oxide nano-cells in the cross section of the coatings. In order to investigate the properties of the coatings, micro-hardness, roughness and thickness measurement was carried out. Results showed that micro-hardness, roughness and thickness of the coatings increase by increasing the anodizing voltage. Furthermore, potentio dynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were performed. Electrochemical analysis proved that by increasing the anodizing voltage, corrosion resistance of the samples declined due to increasing the porosities on the surface of the coatings.

Keywords

5083 Aluminum alloy, Hard Anodizing, Hardness, Porosity, Corrosion Behavior

۱- مقدمه

ویژگی‌های منحصر به فرد آلومینیوم اعم از غیر سمی بودن، پارامغناطیس بودن و دانسیته کم، این فلز را در زمره یکی از پرمصرفترین فلزات قرار داده است [۱،۲]. وزن کم، سختی پایین، ضعف در مقاومت به سایش و خوردگی باعث محدودیت استفاده از آلیاژهای آلومینیوم در برخی از زمینه‌های کاری شده است [۳]. جهت رفع این نقص‌ها و افزایش سختی و مقاومت سایشی، آلومینیوم را تحت عملیاتی نظیر اسپری شعله‌ای گازی، رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار، تخلیه قوس و ... قرار می‌دهند [۴].

آندایزینگ یکی از روش‌های مورد استفاده جهت بهبود خواص یاد شده در آلیاژهای آلومینیوم می‌باشد که به دلیل ارزان بودن از سال ۱۹۳۰ تاکنون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. بر روی سطح آلومینیوم در شرایط معمولی نیز لایه اکسیدی تشکیل می‌شود، بطوریکه در مجاورت هوا معمولاً لایه‌ای از اکسید آلومینیوم به ضخامت ۰/۰۱ میکرومتر و به صورت متخلخل بر روی سطوح قطعات آلومینیوم تشکیل می‌گردد که از سطح آن‌ها حفاظت می‌کند. اما برتری اکسید ایجاد شده در روش آندایزینگ نسبت به شرایط معمولی، سختی بالاتر و مقاومت بیشتر آن در مقابل خوردگی و سایش است [۶]. این روش را می‌توان نوعی خوردگی کنترل شده سطح آلومینیوم در اسید برای رسیدن به یک لایه محافظ اکسیدی یکنواخت و پیوسته در نظر گرفت. در واقع در این فرایند با اعمال یک جریان یا ولتاژ آندی در یک الکترولیت اسیدی مانند اسید سولفوریک، اسید اتریک، اسید فسفریک، لایه اکسید طبیعی روی سطح آلومینیوم ضخیم‌تر می‌شود [۴،۶].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، پوشش اکسیدی حاصل از فرایند آندایزینگ متخلخل است و خواص این پوشش به دما، زمان، ولتاژ، جریان و فاصله آند و کاتد در حین فرایند وابسته است و همیشه نوع تأثیر (مستقیم یا معکوس) این پارامترها بر روی خواص مکانیکی و خوردگی مورد بحث بوده است [۷-۹]. مطالعات سلندری و همکاران حاکی از بهبود مقاومت سایش و رفتار خوردگی پوشش اکسیدی حاصل از آندایز ۶۰۶۱ با افزایش جریان آندایزینگ بوده است. آن‌ها دلیل اصلی بهبود خواص سطحی این پوشش را به کاهش تخلخل پوشش مربوط دانسته‌اند [۱۰]. در میان تمام پارامترهای موثر بر خواص پوشش آندایزینگ ولتاژ بیشترین تأثیر را می‌تواند روی عملکرد سطحی این پوشش‌ها داشته باشد [۱۱،۱۲]. از طرفی فرایند آندایزینگ در صنایع مختلف بخصوص دریایی بیشتر در اسید سولفوریک انجام می‌گردد [۲،۱۳]. اما تا کنون مطالعات بسیار محدودی در مورد خواص پوشش آندایزینگ آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ در محدوده ولتاژ ۳۰ تا ۴۰ ولت و دمای پایین انجام شده است.

بنابراین پی بردن به تأثیر پارامتر ولتاژ آندایزینگ در شرایط صنعتی بر روی سختی سطح و رفتار خوردگی این پوشش می‌تواند کمک شایانی به تولید پوشش‌هایی با کاربرد بهتر برای صنایع دریایی کند و یک چالش جذاب باشد. به همین منظور در این تحقیق، پوشش اکسیدی حاصل از آندایزینگ سخت آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ در حمام اسید سولفوریک و ولتاژهای متفاوت که در صنایع مختلف پر کاربرد است مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- آماده سازی زیر لایه

در این تحقیق دیسک‌هایی با قطر ۵ سانتی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر از جنس آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ به عنوان زیر لایه انتخاب شدند. ترکیب شیمیایی این ورق با کمک آنالیز شیمیایی به روش اسپکتروسکوپی نشری آرون مدل ۲۵۰۰ با دقت ۰/۰۰۱ درصد وزنی تعیین شد که نتایج آن در جدول ۱ گزارش شده است.

تمامی نمونه‌ها از سنباده ۸۰ تا ۵۰۰۰ سنباذه‌نی شده و سپس با استفاده از پودر آلومینا ۱ میکرونی پولیش شدند. از آنجا که آلودگی‌های سطحی و چربی‌ها یکی از عوامل بسیار مهم برای کاهش چسبندگی پوشش به زیر لایه هستند [۱۴]، برای اطمینان از حذف این آلودگی‌ها و چربی زدایی کامل، زیر لایه‌ها در حمام سود ۵۰ g/l در دمای ۵۰°C به مدت ۳ min فروبرده شدند. سپس برای فعال سازی سطح، زیر لایه‌ها در دمای محیط و به مدت ۱ دقیقه در حمام اسید نیتریک ۳۰٪ وزنی دیسماته شدند. پس از این مرحله نمونه‌ها آماده انجام فرایند آندایزینگ شدند.

۲-۲- فرایند آندایزینگ نمونه‌ها

حمام مورد استفاده برای انجام آندایزینگ محلول اسید سولفوریک ۱۶۵ گرم بر لیتر به دلیل کاربرد گسترده آن در صنعت انتخاب شد. ولتاژهای انتخابی برای فرایند آندایزینگ ۲۰، ۲۷ و ۳۵ ولت بود. برای کاهش دما تا دمای انجام آندایزینگ سخت یعنی صفر درجه سانتی‌گراد از حمام خنک‌کننده لادا استفاده شد. این حمام خنک‌کننده دارای محفظه‌ای از الکل است که درون آن حرکت کرده و توسط لوله‌های رابط به یک چیلر انتقال می‌یابد. نمونه‌ها به عنوان آند و کاتدی از جنس فولاد زنگ نزن نیز به فاصله ۵ سانتی‌متر از آند در نظر گرفته شد. مدت زمان پوشش دهی نیز ۱ ساعت انتخاب شد.

۲-۳- مشخصه یابی

ضخامت پوشش‌ها توسط دستگاه ضخامت سنج پرتابل جریان

جدول ۱: ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) زیر لایه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Al
۰,۳۹۱	۰,۴۱۵	۰,۱۰۱	۰,۸۱۱	۴,۹۱۴	۰,۲۱۶	۰,۱۵۳	۰,۲۰۹	بالانس

توسط دستگاه PANalytical-XPert PROmpd با اشعه تک‌فام و طول موج مشابه و با زمان هر گام ۹۰ ثانیه و اندازه گام ۰/۰۴ درجه و زاویه تفرق ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام گرفت.

۲-۴- بررسی رفتار خوردگی

جهت بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از دستگاه IviumStat انجام شد. سطح مورد آزمایش برای هر دو آزمون cm^۲ ۰/۲۷ بود. قبل از انجام هر دو نوع آزمون نیز، نمونه‌ها ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl (آب نمک) قرار گرفتند. با توجه به غیر مخرب بودن آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ابتدا این آزمون بر روی نمونه‌ها صورت گرفت. این آزمون در محدوده mHz ۱۰ الی kHz ۱۰۰ انجام شد و داده‌های کمتر از ۹۰ میلی هرتز به دلیل وجود خطا و نویز حذف گردید. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده پتانسیل ۲۵۰ mV کمتر و ۱۰۰۰ mV بیشتر از پتانسیل مدارباز و با سرعت روبش ۰/۰۰۱ V/S انجام گرفت. در این شرایط هر یک از نمونه‌ها به‌عنوان الکتروکد کار می‌باشند و الکتروکد کاتود و الکتروکد آنود به‌عنوان الکتروکد کار می‌باشند و شماره جهت تکمیل مدار و انجام آزمایش به کار گرفته شدند.

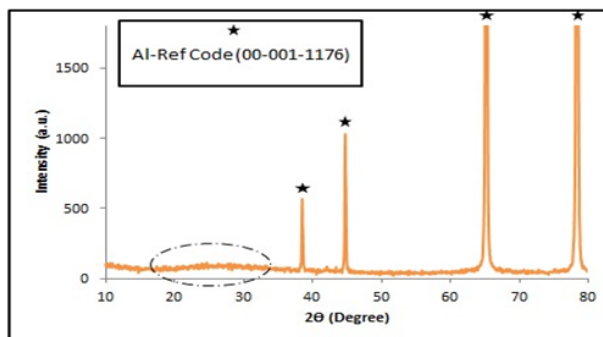
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار کریستالی

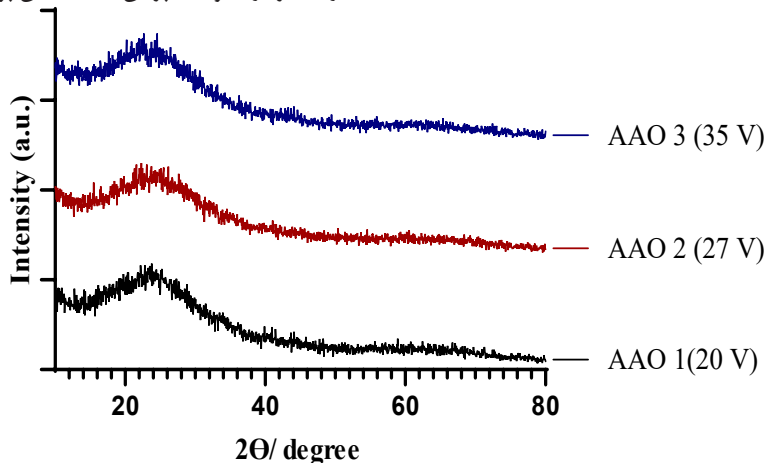
الگوی پراش اشعه ایکس پوشش اکسیدی مربوط به نمونه آندایز شده در ولتاژ ۲۰ ولت در شکل ۱ نشان داده شده است. در این الگو پیک‌های مربوط به آلومینیوم مشاهده می‌شود. علاوه بر پیک‌های آلومینیوم در بین زاویه ۲۰ تا ۴۰ درجه تپه پهنی در الگوی پراش ظاهر شده است که حاکی از حضور یک فاز آمورف در این پوشش می‌باشد. طبق مطالعات انجام‌شده ساختار پوشش اکسیدی حاصل از آندایزینگ، آلومینای آمورف یا آمورف-کریستالی می‌باشد و تپه پهن در زاویه ۲۰ تا ۴۰ درجه نیز در الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش وجود دارد که مربوط

گردابی مدل CEM DT-156 و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل PHILIPS-XL30 اندازه‌گیری شد. ضخامت هر پوشش در طی زمان آندایزینگ با استفاده از دستگاه پرتابل ۳ بار اندازه‌گیری و میانگین آن گزارش شد. ضخامت پوشش‌ها با کمک تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز با استفاده از نرم افزار Image J محاسبه شد. سختی سطح نمونه‌ها به وسیله دستگاه ریز سختی سنج Wilson مدل MVD420 با نیروی ۵۰ گرم، فرورنده هرم مربع‌القاعده الماسی با زاویه سطح جانبی ۱۳۶ درجه اندازه‌گیری شد. برای هر نمونه ۵ بار از نقاط مختلف سطح انجام و میانگین آن گزارش شد. زبری سنجی نیز به وسیله دستگاه زبری سنج Mitotoyo بر طبق استاندارد ایزو ۱۹۹۳ و در طول ۵ میلی‌متر انجام شد. برای بررسی مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی با مدل PHILIPS-XL30 و میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) مدل Hitachi-S4160 استفاده شد.

به منظور بررسی فازهای موجود در پوشش اکسیدی آندایزینگ از دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips X'pert MPD استفاده شد. اشعه مورد استفاده (Cu K α (λ ۰/۱۵۴۰۵ A $^\circ$)). نرخ روبش دستگاه هم‌جهت تعیین فازها ۱ deg/min تعیین شد. برای بررسی دقیق‌تر ساختار کریستالی پوشش اکسید آلومینیوم آندی، آزمون پراش اشعه ایکس با زاویه تابش کم روی سطح پوشش انجام شد.



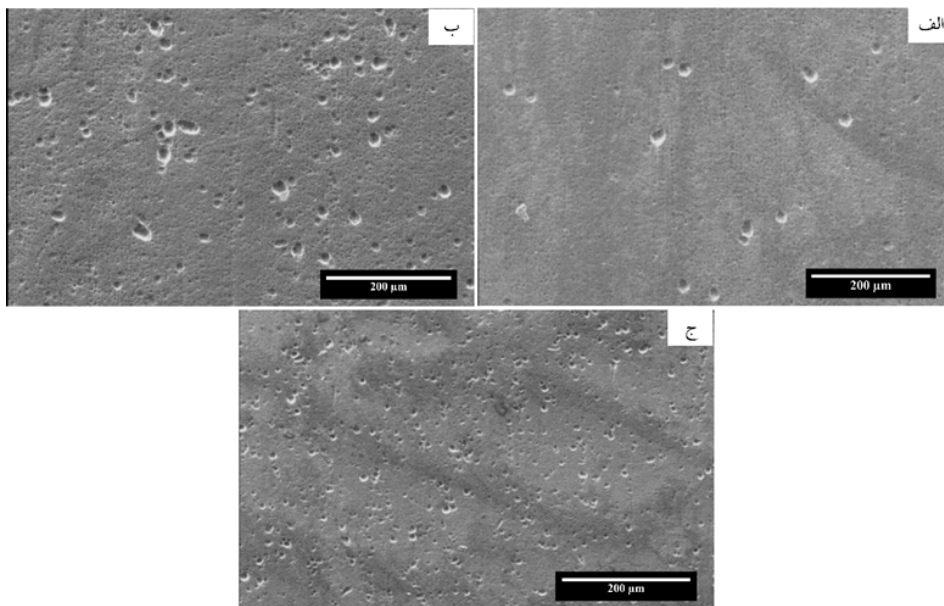
شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آندایز شده با ولتاژ ۲۰ ولت



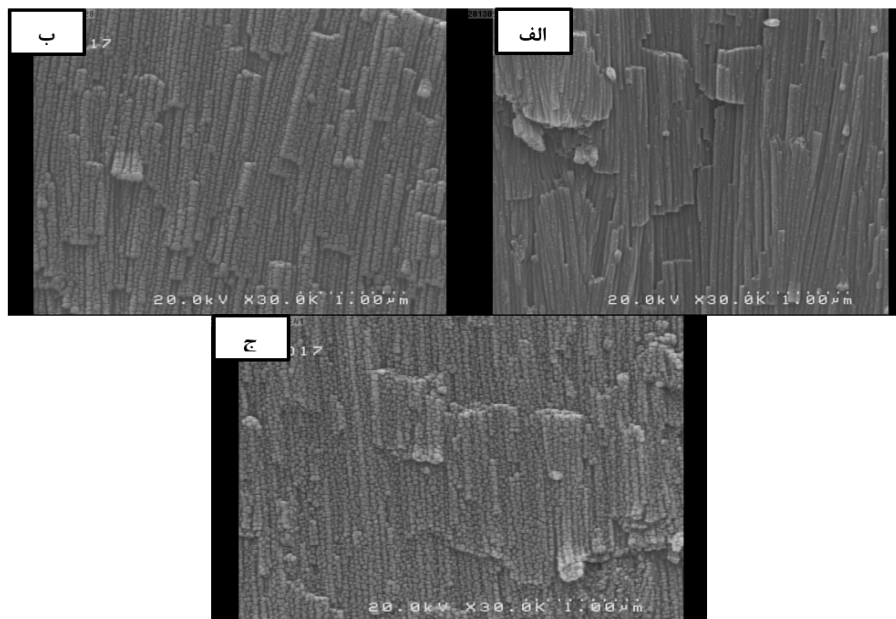
شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس با زاویه کم از پوشش‌های اکسیدی آندایز شده در ولتاژهای مختلف

ته پهن ۲۰ تا ۳۰ درجه که مربوط به فاز آمورف پوشش است، باز هم وجود دارد، اما پیک‌های آلومینیوم دیگر مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به زاویه کم برخورد اشعه ایکس مشخص می‌شود که آلومینیوم در حین فرایند آندایزینگ در لایه اکسیدی وجود ندارد و پیک‌های آلومینیوم مشاهده شده در شکل ۱ فقط مربوط به زیرلایه آلومینیومی می‌باشد. در نتیجه امکان حضور آلومینیوم در پوشش وجود ندارد. در مطالعات انجام شده توسط محققان قبلی در مورد پوشش‌های اکسیدی حاصل از آندایز آلومینیوم نیز حضور آلومینیوم در این نوع پوشش گزارش نشده است [۱۵، ۱۷]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار نمونه‌های مختلف با توجه به ماهیت اکسیدی آن‌ها مشابه می‌باشد چرا که ولتاژ آندایزینگ تنها باعث تغییر ضخامت و تخلخل پوشش می‌شود

به آلومینای آمورف دانسته‌اند [۱۵، ۱۶]. لازم به ذکر است که پیک‌های تیز مربوط به آلومینای کریستالی نیستند و فقط مربوط به آلومینیوم می‌باشد. در مورد علت وجود پیک آلومینیوم در این الگو دو احتمال وجود دارد. احتمال اول این است که با وجود ضخامت چندین میکرونی پوشش‌ها به خاطر ساختار آمورف این پوشش، اشعه ایکس از این ساختار عبور کرده و به زیرلایه آلومینیوم رسیده است [۱۶]. احتمال دوم هم مربوط به، به دام افتادن آلومینیوم آزاد در پوشش است. برای بررسی دقیق‌تر آزمون پراش اشعه ایکس با زاویه کم از نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای ۲۰، ۲۷ و ۳۵ ولت انجام شد تا امکان رسیدن اشعه ایکس به زیرلایه حداقل ممکن شود. شکل ۲ نشان‌دهنده الگوهای پراش از زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه است. در این الگوها



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای الف) ۲۰ ولت، ب) ۲۷ ولت، ج) ۳۵ ولت



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی انتشار میدانی از نانو سلول‌های تشکیل شده در سطح مقطع نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای الف) ۲۰ ولت، ب) ۲۷ ولت، ج) ۳۵ ولت

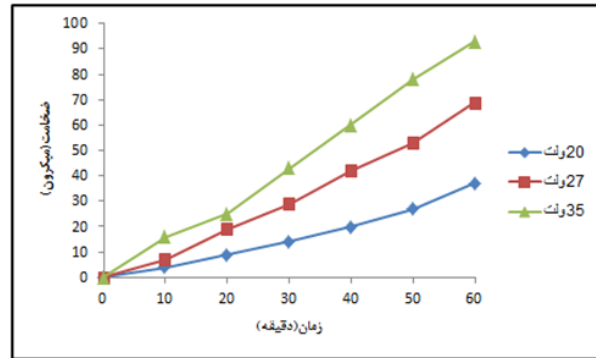
می‌باشند. این تخلخل‌ها غیر یکنواخت با ابعاد متفاوت از چندین نانومتر تا چندین میکرومتر می‌باشند. این اتفاق بر اثر انحلال اکسید آلومینیوم ناشی از میدان الکتریکی در حین واکنش‌های الکتروشیمیایی فرایند آندایزینگ رخ می‌دهد [۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش ولتاژ تخلخل‌ها نامنظم‌تر شده و تعداد آن‌ها بیشتر شده است که به دلیل بیشتر شدن میدان الکتریکی و در نتیجه نرخ انحلال بیشتر لایه اکسیدی می‌باشد. رابطه مستقیم افزایش تعداد و ابعاد حفرات و تخلخل‌ها با افزایش ولتاژ آندایزینگ در مطالعات دیگر نیز مشاهده شده است [۱۱، ۱۸، ۱۹].

یکی دیگر از مشخصات این پوشش‌ها مربوط به نانوسلول‌هایی است که از کف پوشش شروع به رشد می‌کنند [۱۹]. مشاهده و مشخصه‌یابی این نانوسلول‌های لایه اکسیدی با شکست ترد نمونه‌ها از مقطع عرضی و بررسی سطح مقطع آن‌ها میسر شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی انتشار میدانی از سطح مقطع نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوسلول‌ها در سطح مقطع این نمونه‌ها تشکیل

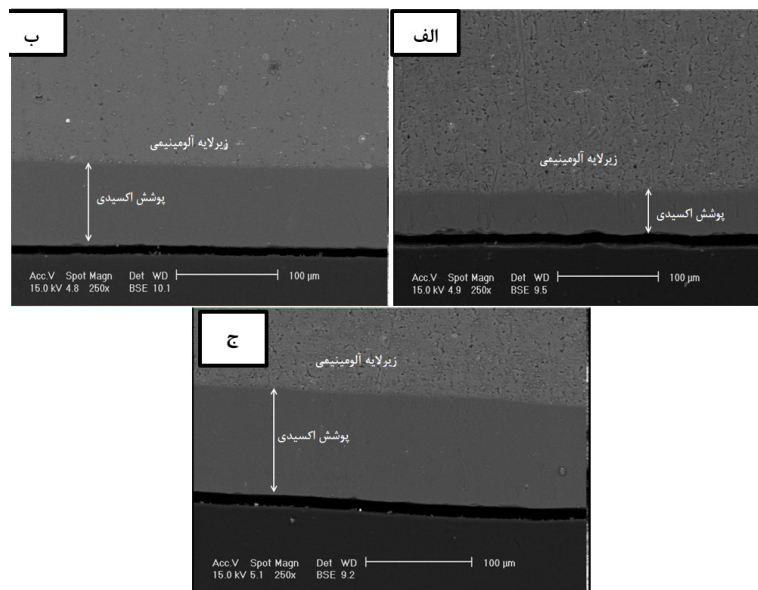
و بر روی ساختار کریستالی پوشش تاثیر ندارد [۱۷].

۳-۲- بررسی مورفولوژی پوشش‌ها

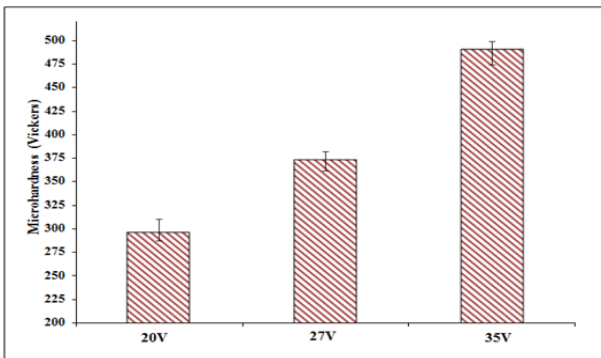
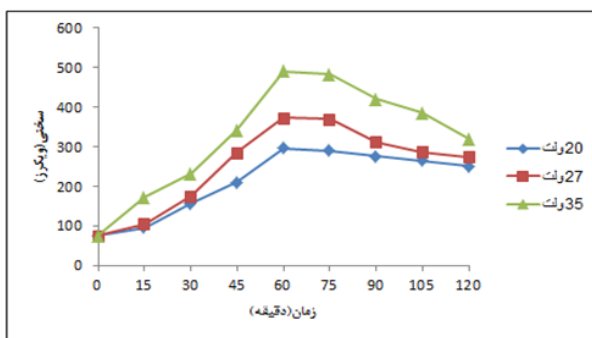
به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح آن‌ها تهیه شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر سه پوشش دارای مشخصه اصلی این نوع پوشش یعنی متخلخل بودن



شکل ۵: تغییرات ضخامت پوشش‌ها با افزایش زمان آندایزینگ



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌ها مربوط به نمونه آندایز شده در ولتاژ (الف) ۲۰ ولت، (ب) ۲۷ ولت و (ج) ۳۵ ولت



شکل ۸: تاثیر زمان فرایند آندایزینگ بر سختی در نمونه‌های آندایز شده با ولتاژهای مختلف

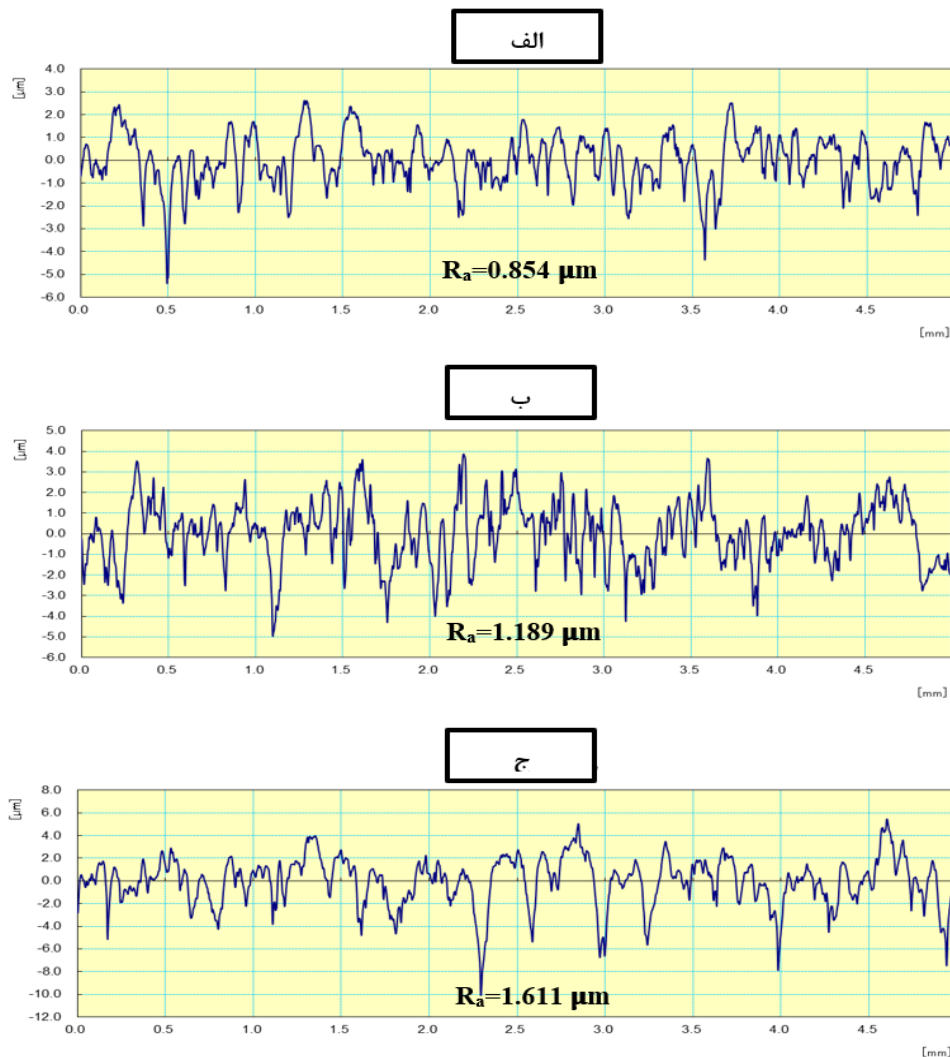
فرآیند آندایزینگ، ضخامت لایه اکسیدی افزایش پیدا کرده است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش‌ها پس از اتمام فرایند آندایزینگ در شکل ۶ نشان داده شده است. ضخامت نهایی نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای ۲۰، ۲۷ و ۳۵ ولت به ترتیب ۳۷، ۶۹ و ۹۳ میکرون بدست آمده است. بنابراین می‌توان گفت که با افزایش ولتاژ ضخامت پوشش افزایش یافته است. در واقع با افزایش ولتاژ و به تبع آن بیشتر شدن میدان الکتریکی، نرخ انحلال زیرلایه آلومینیومی بیشتر شده و ضخامت پوشش افزایش یافته است [۱۸].

نتایج آزمون سختی‌سنجی در نمونه‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش ولتاژ آندایزینگ، سختی پوشش افزایش یافته است به گونه‌ای که بیشترین سختی (۴۹۲ ویکرز) در ولتاژ ۳۵ ولت بدست آمده است. سختی دو نمونه دیگر یعنی نمونه آندایز شده در ولتاژ ۲۰ و ۲۷ ولت به ترتیب ۲۹۶ و ۳۷۳ ویکرز اندازه‌گیری شد. از آنجایی که سختی پوشش به عنوان یکی از مهم‌ترین خواص

شده است. حضور این نانوسلول‌ها موید تشکیل پوشش اکسیدی آندایزینگ در هر سه ولتاژ می‌باشد. همچنین با مقایسه تصاویر نمونه‌ها در شکل ۴-الف، ۴-ب و ۴-ج مشخص می‌شود که با افزایش ولتاژ نظم این سلول‌ها کاهش یافته و افزایش ولتاژ منجر به برش این سلول‌ها در جهت عمود بر طول لوله‌ها شده است. این کاهش نظم همسو با افزایش تخلخل و حفرات مشاهده شده در تصاویر تهیه شده از سطح پوشش‌ها (شکل ۳) با افزایش ولتاژ می‌باشد.

۳-۳- بررسی ضخامت، سختی و زبری پوشش‌ها

اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها با استفاده از ضخامت سنج پرتابل و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی انجام شد. نتایج اندازه‌گیری ضخامت لایه اکسیدی با هر دو روش مشابه بود. تغییرات ضخامت پوشش‌ها با زمان آندایزینگ در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در هر سه نمونه با افزایش زمان

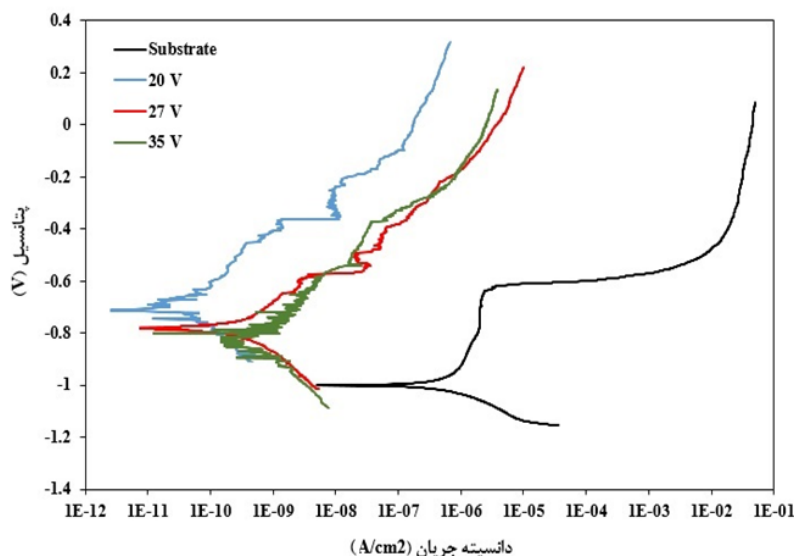


شکل ۹: نتایج زبری‌سنجی نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای الف) ۲۰ ولت، ب) ۲۷ ولت و ج) ۳۵ ولت

زبری متوسط سطح پوشش‌ها برای هر نمونه در طول ۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. نتایج زبری‌سنجی در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمودار عمودی که نشان‌دهنده عدد زبری است، به دو قسمت مثبت و منفی تقسیم می‌شود. نقطه صفر در محلی قرار گرفته است که مساحت زیر منحنی مربوط به بالای خط و مساحت زیر منحنی مربوطه در ناحیه پایین خط مرکزی باهم برابر شوند. بنابراین زبری متوسط (Ra) از تقسیم مساحت یک‌طرف نمودار (بالا یا پایین) بر طول حرکت نوک زبری‌سنج به دست می‌آید. این زبری متوسط توسط نرم‌افزار مخصوص دستگاه Mititoyo ثبت می‌گردد.

پوشش اکسید آلومینیوم آندی، پوششی سخت بوده و نمی‌تواند تغییر شکل پلاستیک قابل‌توجهی از خود نشان دهد و تغییر شکل آن عمدتاً به صورت الاستیک است. به همین خاطر پس از اعمال نیرو بر روی نمونه، زبری می‌تواند به چگونگی توزیع تنش‌های اعمال شده روی پوشش و زیرلایه تأثیر قابل‌توجهی داشته باشد. همچنین هر چه زبری پوشش بیشتر باشد، قدرت جذب سطح در آن افزایش خواهد یافت. بنابراین زبری این پوشش‌ها پارامتر تأثیرگذاری بروی

پوشش مطرح می‌باشد و نتایج مربوط به انجام آندایزینگ در مدت زمان یک ساعت است، آندایز تا مدت دو ساعت انجام شد تا تأثیر زمان بر روی سختی مشخص شود و از رسیدن به حالت بهینه برای بالاترین سختی ممکن اطمینان حاصل شود. تغییرات سختی در طی دو ساعت فرایند آندایزینگ در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است پس از زمان ۶۰ دقیقه سختی هر سه نمونه کاهش یافته است که همسو با نتایج پژوهش‌های قبلی انجام شده در این حوزه می‌باشد [۲۰-۱۸]. دلیل اصلی کاهش سختی این است که با انجام آندایزینگ در محلول اسید سولفوریک، افزایش زمان بیش از یک ساعت منجر به رشد قابل توجه حفرات و افزایش میزان تخلخل می‌شود. بزرگتر شدن حفرات می‌تواند به دلیل پیوستن چند حفره به یکدیگر نیز باشد چرا که در حضور میدان الکتریکی در مدت زمان بیشتر امکان کنده شدن بیشتر حفرات در فرایند آندایزینگ فراهم می‌شود [۱۸]. بنابراین بیشترین مقدار سختی در فرایند آندایزینگ آلومینیوم در محلول اسید سولفوریک با پارامترهای آندایزینگ شامل زمان یک ساعت و ولتاژ ۳۵ ولت حاصل شد.



شکل ۱۰: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه آلایژ آلومینیوم ۵۰۸۳ و نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف

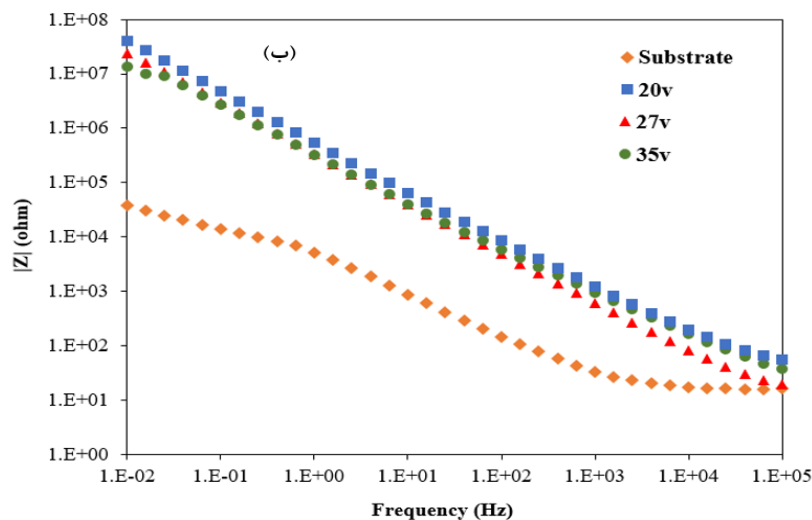
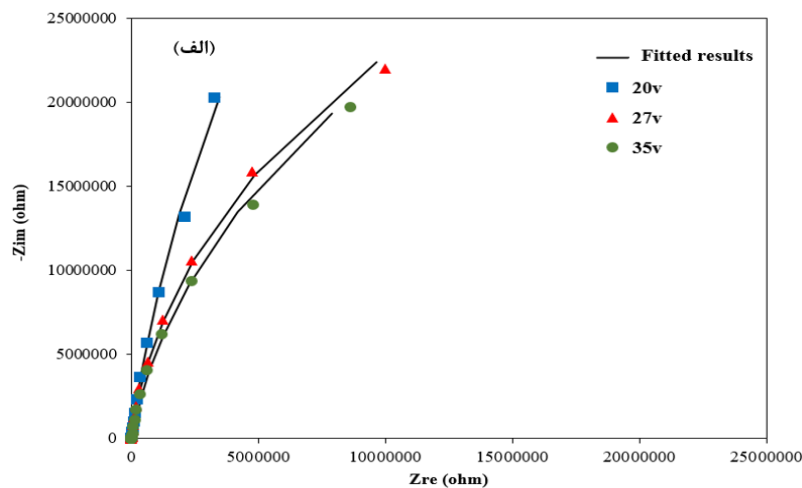
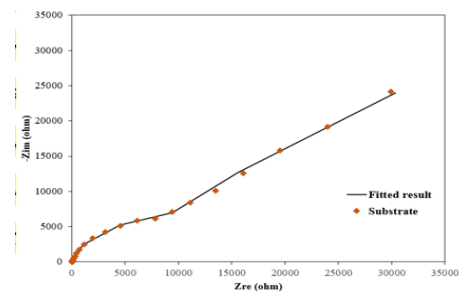
جدول ۲: پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	دانشیته جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
آلیاژ ۵۰۸۳ زیرلایه	-۹۹۲	۴۳٫۲
پوشش آندایز در ولتاژ ۲۰ ولت	-۷۱۷	$۰٫۵۲ \times ۱۰^{-۴}$
پوشش آندایز در ولتاژ ۲۷ ولت	-۷۷۳	$۳٫۶ \times ۱۰^{-۴}$
پوشش آندایز در ولتاژ ۳۵ ولت	-۸۲۹	$۹٫۷ \times ۱۰^{-۴}$

۳-۵- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌ی زیرلایه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ و نمونه‌های آندایز شده در ولتاژهای مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همچنین مقادیر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی برای نمونه‌های مختلف محاسبه شده و در جدول ۲ آمده است. در منحنی‌های پلاریزاسیون، شاخه کاتدی مربوط به آزاد شدن هیدروژن و در شرایطی اکسایش و تغییرات شاخه آندی وابسته به شرایط سطحی نمونه است [۲۱]. همانطور که در شکل ۱۰ قابل ملاحظه است با اعمال پوشش‌های آندایز، دانسیته جریان خوردگی به سمت مقادیر کمتر و پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر و نجیب‌تر تغییر یافته است که این تغییرات به معنای بهبود رفتار خوردگی آلیاژ ۵۰۸۳ بوده است. منحنی پلاریزاسیون زیرلایه، دانسیته جریان خوردگی $2 \mu\text{A}/\text{cm}$ را نشان می‌دهد که بیانگر نرخ خوردگی بالای آلیاژ می‌باشد. همچنین دانسیته جریان آندی زیاد آلیاژ زیرلایه بدون پوشش نشان می‌دهد که سطح نمونه به علت رخداد خوردگی موضعی

خواص این پوشش می‌باشد. نتایج زبری پوشش‌ها نشان داد که هرچه پوشش به سمت سخت شدن پیش رود میزان زبری سطح و در نتیجه قدرت جذب پوشش افزایش خواهد یافت. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار زبری ($1/611$ میکرومتر) مربوط به نمونه آندایز شده در ۳۵ ولت می‌باشد. دلیل اصلی افزایش زبری با افزایش ولتاژ آندایزینگ به مورفولوژی سطح پوشش برمی‌گردد. در واقع همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده شد، افزایش ولتاژ در فرآیند آندایزینگ و افزایش تخلخل ناشی از آن منجر به بیشتر شدن پستی و بلندی‌های موجود در سطح و افزایش زبری سطح می‌شود.

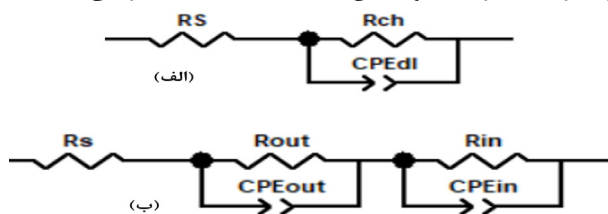


شکل ۱۱: الف) نمودارهای نایکوئیست و ب) باد آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ بدون پوشش و آندایز شده در ولتاژهای مختلف

است عیوب دیگری نظیر ترک و ناهمگنی نیز در ساختار ایجاد شود. این عیوب و حفرات راهی برای نفوذ یون‌های مخرب بوده و منجر به تضعیف رفتار خوردگی پوشش‌ها می‌گردند [۲۲،۲۳]. بنابراین نمونه دارای کمترین تخلخل (نمونه آندایز شده در ولتاژ ۲۰ ولت) رفتار خوردگی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشته است. برای بررسی کامل‌تر و دقیق‌تر رفتار خوردگی پوشش‌های آندایز و آلیاژ ۵۰۸۳ زیرلایه از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. منحنی‌های نایکوئیست و باد آلیاژ ۵۰۸۳ بدون پوشش و دارای پوشش در شکل ۱۱ ارائه شده است. مدارهای الکتریکی پیشنهادی برای زیرلایه و پوشش‌های آندایز در شکل ۱۲ نشان داده شده‌اند. همچنین نمودارهای تطبیق داده شده توسط مدارهای الکتریکی انتخابی به صورت خط توپر در شکل ۱۱ بر روی داده‌ها رسم شده‌اند. مدار معادل انتخابی برای زیرلایه دارای یک ثابت زمانی که مربوط به فرایند خوردگی و تشکیل لایه دوگانه الکتریکی است و متشکل از سه جز R_s ، R_{ch} و CPE_{dl} که به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت (خازن غیر ایده‌ال) لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد [۲۴،۲۵]. اما از آنجاییکه پوشش‌های آندایز از یک لایه نازک متراکم و یک لایه ضخیم متخلخل متشکل از تخلخل‌ها و سلول‌های شش ضلعی تشکیل شده‌اند و هرکدام از این لایه‌ها رفتار الکتروشیمیایی متفاوتی دارند، مدار الکتریکی مناسب برای این پوشش‌ها دارای دو ثابت

توانسته که پاسیو شود. مقایسه مقادیر دانسیته جریان خوردگی مشخص می‌کند که با اعمال پوشش آندایز در ولتاژ ۳۵ ولت، مقدار دانسیته جریان خوردگی به $9/7 \times 10^{-14} \mu A/cm$ کاهش یافته است. از طرف دیگر پوشش‌دهی در ولتاژ ۲۷ ولت، نرخ خوردگی را به میزان $3/6 \times 10^{-14} \mu A/cm$ بهبود بخشیده و کمترین دانسیته جریان خوردگی مربوط به پوشش رشد یافته تحت ولتاژ ۲۰ ولت می‌باشد. در حقیقت پوشش‌های آندایز به‌عنوان سدی در مقابل نفوذ یون‌های مهاجم و خورنده عمل کرده و منجر به مقاومت به خوردگی بالای زیرلایه شده‌اند. شاخه آندی پوشش‌ها نشان‌دهنده رفتاری کاملاً پاسیو و تأییدی بر این ادعا است. همچنین مقادیر پتانسیل خوردگی زیرلایه نیز با اعمال پوشش آندایز افزایش یافته و بیشترین پتانسیل خوردگی ($-717 mV$) در ولتاژ ۲۰ ولت حاصل شده که بیانگر پایداری آندی سطح پوشش می‌باشد.

تفاوت در رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در ولتاژهای مختلف را می‌توان به ساختار و مورفولوژی این پوشش‌ها ارتباط داد. همانطور که در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح پوشش‌ها (شکل ۳) مشاهده شد هر سه پوشش دارای حفراتی روی سطح خود می‌باشند که از مشخصه‌های پوشش‌های آندایز می‌باشد، اما بهترین نظم و در عین حال کمترین میزان حفرات در ساختار پوشش رشد یافته در ولتاژ ۲۰ ولت قابل مشاهده است. بطور کلی با افزایش ولتاژ، تعداد این حفرات بیشتر شده و ممکن



شکل ۱۲: مدارهای معادل انتخابی برای الف) زیرلایه و ب) پوشش آندایز

جدول ۳: پارامترهای به دست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای زیرلایه

chi-squared (χ^2)	n	CPE_{dl} ($\mu F \cdot sn^{-1}$)	R_{dl} (ohm)	R_s (ohm)	نمونه
۰,۰۰۲۳	۰,۶۶	۱۵۳,۱	۵۵۲۲۰	۱۴,۴	آلیاژ ۵۰۸۳ زیرلایه

جدول ۴: پارامترهای به دست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش‌ها آندایز

لایه متراکم درونی				لایه متخلخل خارجی				پوشش آندایز در ولتاژ
chi-squared (χ^2)	n	CPE_{in} ($\mu F \cdot sn^{-1}$)	R_{in} (Mohm)	n	CPE_{out} ($\mu F \cdot sn^{-1}$)	R_{out} (ohm)	R_s (ohm)	
۰,۰۰۱۸	۰,۹۴	۰,۶۵	۷۶,۵	۰,۶۸	۱۰,۷	۵۰۵۱	۱۸,۸	۲۰ ولت
۰,۰۰۲۷	۰,۹۵	۰,۷۱	۴۶,۴	۰,۷۱	۱۵,۵	۴۳۴۰	۱۴,۳	۲۷ ولت
۰,۰۰۱۴	۰,۹۱	۰,۷۹	۳۸,۹	۰,۶۶	۲۱,۲	۴۰۱۰	۱۵,۲۹	۳۵ ولت

۵- مراجع

- [1] A. Imran, M. M. Quazi, E. Zalnezhad, Ahmed AD Sarhan, N. L. Sukiman, and M. Ishak. Hard anodizing of aerospace AA7075-T6 aluminum alloy for improving surface properties. Transactions of the Indian Institute of Metals 72. (2019), 2773-2781.
- [2] A. Gawad, A. Soha, M. Walid. Osman, A. M. Fekry. Characterization and corrosion behavior of anodized aluminum alloys for military industries applications in artificial seawater. Surfaces and Interfaces 14 (2019), 314-323.
- [3] J. Konieczny, K. Labisz, M. Polok-Rubiniec, A. Włodarczyk-Fligier. Influence of aluminium alloy anodizing and casting methods on structure and functional properties. Archives of Metallurgy and Materials 61 (2016).
- [4] Mandal, Prosun, S. C. Mondal. Investigation of Electro-Thermal property for Cu-MWCNT composite coating on anodized 6061 aluminium alloy. Applied Surface Science 454 (2018), 138-147.
- [5] LUO, Yuting, J. WEI, Z. JIAO. Review on Anodizing Technologies for the Fabrication of Superhydrophobic Aluminum-based Surfaces. Materials Review 11 (2016), 16.
- [۶] ل. عدل نسب، ا. مقصودی، بررسی پارامترهای موثر در تشکیل ساختارهای نانومتخلخل و منظم اکسید آلومینیوم آندایز شده، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، (۱۳۹۶)، ۱۰، ۱۵۴۱-۱۵۳۱.
- [7] Stacey, Michael, C. Bayliss. Aluminium and Durability: reviewed by inspection and testing. Materials Today: Proceedings 2 (2015), 5088-5095.
- [8] Y. Ma, X. Zhou, Y. Liao, X. Chen, C. Zhang, H. Wu, Z. Wang, W. Huang. Effect of anodizing parameters on film morphology and corrosion resistance of AA2099 aluminum-lithium alloy. Journal of The Electrochemical Society 163 (2016), 369.
- [9] Lee, S. Jun, S. J. Kim. Effect of Applied Current Density on Cavitation-Erosion Characteristics for Anodized Al Alloy. Journal of nanoscience and nanotechnology 18 (2018), 1365-1368.
- [۱۰] سلندری، الف، براتی دربند، ق، احتشام زاد، م، تاثیر دانسیته جریان آندایزینگ بر خواص مکانیکی و خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱، نشریه علمی - پژوهشی علوم و مهندسی خوردگی، (۱۳۹۶)، ۷، شماره دوم، ص ۴۵-۵۴، ۱۳۹۶-۵۴.
- [11] R.K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S.

زمانی می‌باشد که ثابت زمانی در فرکانس‌های کمتر مربوط به لایه متراکم درونی ($CPE_{in}-R_{in}$) و ثابت زمانی در فرکانس‌های بالاتر مربوط به لایه متخلخل خارجی ($CPE_{out}-R_{out}$) است. قابل ذکر است که استفاده از عنصر فاز ثابت (CPE) به جای خازن ایده‌ال (C) بدلیل زبری و غیر یکنواختی سطح می‌باشد [۲۶، ۲۷]. داده‌های حاصل در جداول ۳ و ۴ گزارش شده‌اند. نتایج حاکی از بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی زیر لایه با اعمال پوشش‌های آندایز است. همچنین قابل ملاحظه است که مقدار مقاومت لایه متراکم پوشش‌های آندایز بسیار بیشتر از لایه متخلخل است که نشان‌دهنده این است که رفتار خوردگی مطلوب پوشش‌های آندایز مدیون عملکرد سدی لایه متراکم درونی در برابر نفوذ یون‌های مهاجم و خورنده است. بنظر می‌رسد که با کاهش ولتاژ آندایزینگ مقدار مقاومت‌ها افزایش یافته است. همچنین مقادیر خازنی که نشان‌دهنده سطح تماس پوشش با محلول خورنده است [۲۸]، در ولتاژ ۲۰ ولت کمتر است. لذا پوشش رشد یافته تحت ولتاژ ۲۰ ولت عملکرد خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. روند تغییرات مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کاملاً در تطابق است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با انجام فرآیند آندایزینگ سخت، پوشش اکسید آندی بر روی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ ایجاد شده و تاثیر ولتاژ آندایزینگ بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که نانوسلول‌های اکسیدی در سطح مقطع پوشش رشد کرده و پوشش آلومینای آمورف متخلخل بر روی نمونه‌های آلومینیوم ۵۰۸۳ تشکیل می‌شود. نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ، میزان تخلخل پوشش‌ها، ریزسختی و ضخامت پوشش افزایش پیدا می‌کند. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان‌دهنده افت مقاومت به خوردگی با افزایش ولتاژ می‌باشد که دلیل آن افزایش میزان تخلخل در پوشش‌های ایجاد شده در ولتاژهای بالاتر می‌باشد.

- Kumar, and J. K. Chakravarty. Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential. *Surface and Coatings Technology* 283 (2015),135-147.
- [12] Mahmud, A. Hadi, A. S. Habiballah, A. M. M. Jani. The effect of applied voltage and anodisation time on anodized aluminum oxide nanostructures. In *Materials Science Forum* 819 (2015),103-108.
- [13] Park, Il-Cho, S.J. Kim. Electrochemical damage characteristics of anodized 5083 aluminum alloy with flow rate in seawater. *Journal of the Korean institute of surface engineering* 49 (2016), 349-356.
- [14] R. Jamaati, M. R. Toroghinejad, A. Najafizadeh. Application of anodizing and CAR processes for manufacturing Al/Al₂O₃ composite. *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010), 3857-3863.
- [15] L.U.O Peng, H. h. ZHOU, C p. FU, 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.
- [16] H. Saffari, B. Sohrabi, M. R. Noori, H. R. Talesh Bahrami. Optimal condition for fabricating superhydrophobic Aluminum surfaces with controlled anodizing processes. *Applied Surface Science* 435 (2018),1322-1328.
- [17] T.T.Kao, Y.Chung Chang. Influence of anodization parameters on the volume expansion of anodic aluminum oxide formed in mixed solution of phosphoric and oxalic acids. *Applied surface science* 288 (2014), 654-659.
- [18] G. Patermarakis. The origin of nucleation and development of porous nanostructure of anodic alumina films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 635 (2009), 39-50.
- [19] R. Beri, M. K. Kushwaha, N. Grover. A review on studies of mechanical properties of anodized alumina oxide. *Int. J. Res. Eng. Technol.* 4(2017), 778-782.
- [20] S.Theohari, C. Kontogeorgou. Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052. *Applied Surface Science* 284 (2013), 611-618.
- [21] R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 541(2012), 41-48.
- [22] V. Moutarlier, M. P. Gigandet, B. Normand, J. Pagetti, Electrochemical characterisation of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors, *Applied Surface Science*, 183(2001), 1-9.
- [23] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J. P. Chopart, A. L. Daltin, and Y. Bouznit. Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. *Surface and Coatings Technology* 235 (2013), 676-684.
- [24] J.Zhang, J. Wang, B. Zhang, Y. Zeng, J. Duan, and B. Hou. "Fabrication of anodized superhydrophobic 5083 aluminum alloy surface for marine anti-corrosion and anti-biofouling." *Journal of Oceanology and Limnology* 4 (2020),1246-1255.
- [25] Y.Yang, W. Zhou, Z. Tong, L. Chen, X. Yang, E. Asuako Larson, and X. Ren. "Electrochemical Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy Subjected to Laser Shock Peening." *Journal of materials engineering and performance* 10 (2019), 6081-6091.
- [26] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J. P. Chopart, A. Lise Daltin, and Y. Bouznit. "Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process." *Surface and Coatings Technology* 235 (2013), 676-684.
- [27] Y.Huang, H. Shih, J. Daugherty and F. Mansfeld. "Evaluation of the properties of anodized aluminum 6061 subjected to thermal cycling treatment using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)." *Corrosion Science* 10 (2009),2493-2501.
- [28] ر.علیرمضانی، ک. رئیس، ا. حکینی‌زاده، م. سانتاماریا، بررسی نقش افزودنی پرمنگنات پتاسیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوششهای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی پالسی بر آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم، نشریه‌ی علوم مهندسی خوردگی، (۱۳۹۶) ۱۳، ۶۲۱۷-۲۲۵۱.