

## تأثیر حضور نانوسیم‌های نقره بر سختی، رفتار تریبولوژیکی و خواص خوردگی پوشش آندایزینگ آلومینیم

مسعود سلطانی<sup>۱</sup>، شیرین اسماعیلی<sup>۱</sup>، ریحانه علیرضانی<sup>۱</sup>، محمدعلی کریمی<sup>۱</sup>، علی شفیعی<sup>۲\*</sup>، سعید اخوان<sup>۱</sup>

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

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



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۳/۳۱

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۴/۲۹

مقاله

فرایند آندایزینگ با توجه به افزایش قابل توجه عملکرد سطحی آلومینیم و آلیاژهای آن یک روش مناسب در حوزه مهندسی سطح برای این فلز می‌باشد. اما برای کاربرد هر چه بیشتر این روش، پر کردن تخلخل این پوشش یک گزینه بسیار کارآمد می‌باشد. از طرفی با توجه به ساختار منحصر بفرد لایه اکسیدی حاصل از آندایز می‌توان از این لایه به منظور رشد انواع نانو سیم‌ها نیز استفاده کرد. در این پژوهش با انجام آندایزینگ آلومینیم ۱۰۷۰ در محلول اسید اگزالیک - اسید سولفوریک و کاهش ولتاژ نهایی آندایز به منظور کاهش ضخامت لایه سدی پوشش اکسیدی، به بررسی میکروساختار پوشش به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) پرداخته شد. سپس با استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی، نانوسیم‌های نقره درون لایه اکسیدی رشد داده شد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که لایه اکسیدی دارای ساختار غیر کریستالی بوده و نقره‌های رشد داده شده خلوص بسیار بالایی داشتند. سختی سنجی نمونه‌ها مشخص کرد که حضور نقره موجب کاهش سختی می‌گردد. مقاومت سایشی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پین بر دیسک بررسی شد. مشخص شد که رشد نقره درون پوشش منجر به افزایش ۵۵ درصدی مقاومت سایشی پوشش می‌شود. بررسی تصاویر سطوح سایش به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد دلیل این افزایش، خاصیت روانکاری نقره و کاهش ضریب اصطکاک پوشش در حضور این پرکننده‌ها بوده است. تأثیر حضور این نانوسیم‌ها بر مقاومت به خوردگی آلومینیم آندایز شده، به کمک آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از بهبود اندک رفتار خوردگی زیرلایه در حضور نانوسیم‌های نقره بود.

آلومینیم، آندایزینگ، نانوسیم، نقره، سایش، اصطکاک، خوردگی

واژگان کلیدی

## Influence of the Presence of Silver Nanowires on the Hardness, Tribological Behavior and Corrosion Properties of Aluminum Anodizing Coating

M. Soltani<sup>1</sup>, Sh. Esmacili<sup>1</sup>, R. Aliramezani<sup>1</sup>, M. A. Karimi<sup>1</sup>, A. Shafyei<sup>2\*</sup>, S. Akhavan<sup>1</sup>

1. M.Sc., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
2. Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

### Abstract

anodizing due to the significant increase in the surface performance of aluminum and its alloys is an appropriate method in the field of surface engineering. But for the application of this method as much as possible, filling the porosity of this coating is a very effective selection. On the other hand, due to the unique structure of the oxide layer, this layer can also be used to grow a variety of nanowires. In this study, 1070 aluminum anodizing was performed in oxalic acid-sulfuric acid solution. In order to reduce the thickness of the barrier layer, the anodizing voltage was slowly reduced in the last step of anodizing. Microstructure of the coating was studied by means of field emission scanning electron microscopy (FESEM) images. Subsequently, silver nanowires were grown in the oxide layer by electrochemical deposition method. The result of X-ray diffraction (XRD) test showed that the oxide layer has a non-crystalline structure and silver nanowires has a very high purity. The hardness measurement of the samples showed that the presence of silver reduces the hardness of coating. The wear resistance of the coatings was investigated using a pin on disc test. The growth of silver in the oxide coating resulted in a 55% increase in the wear resistance. The scanning electron microscopy (SEM) images of the wear surfaces showed that this increase is related to silver lubrication nature that have reduced the coefficient of friction of the coating in the presence of these fillers. The effect of these nanowires on the corrosion resistance of anodized aluminum was studied by using electrochemical impedance and polarization tests. The results showed that corrosion behavior was improved slightly in the presence of silver nanowires.

### Keywords

Aluminium, Anodizing, Nanowire, Silver, Wear, Friction, Corrosion

## ۱- مقدمه

آندایزینگ آلومینیم به‌عنوان یک روش پوشش‌دهی پرکاربرد به‌منظور بهبود خواص سطحی از جمله خوردگی و سایش برای آلومینیم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود [۱]. با انجام آندایز یک لایه اکسیدی دو لایه بر فلز تشکیل می‌شود. لایه اول که به‌عنوان لایه سدی شناخته می‌شود روی سطح فلز قرار دارد و در حد چندین نانومتر می‌باشد. لایه دوم یا لایه متخلخل که قسمت بالایی پوشش اکسیدی را تشکیل می‌دهد، دارای ضخامت چندین میکرومتر است و حفرات بسیار زیادی دارد [۲].

متخلخل بودن لایه آندایز می‌تواند بر کاهش مقاومت به خوردگی و سایشی پوشش تأثیر بسزایی داشته باشد [۳]. بنابراین در سال‌های اخیر بر کردن این حفرات با روش‌های مختلف مانند سل زل، آبکاری، رسوب شیمیایی بخار، رسوب فیزیکی بخار و رسوب الکتروشیمیایی بسیار مورد توجه بوده است [۴-۶]. در میان این روش‌ها رسوب الکتروشیمیایی به دلیل عدم نیاز به تجهیزات گران‌قیمت، شرایط ویژه (مانند خلأ) و در دسترس بودن جایگاه ویژه‌ای دارد. از طرفی امکان تولید نانو سیم‌ها در این حفرات منجر به یکی از مهم‌ترین کاربردهای این لایه اکسیدی یعنی رشد انواع نانوسیم‌ها می‌شود [۶].

نانوسیم‌ها دارای ساختار تک بعدی می‌باشند که یک بعد آن بیشتر از حد نانو باشد، در صورتیکه سایر ابعاد در بعد نانو باشد. در واقع رشد در یک جهت گسترش یافته و در دو جهت دیگر بسیار محدود شده باشد. نانوسیم‌های فلزی، امروزه بدلیل خواص الکتریکی، مغناطیسی، اپتیکی و سایر خواص بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تحقیقات نشان داده است که نانوسیم‌های رشد یافته در حفرات لایه اکسیدی آندایزینگ علاوه بر خواص مذکور، دارای ویژگی‌های مطلوب بسیاری از جمله ابعاد حفره و در نتیجه ابعاد نانو سیم قابل تنظیم در طیف گسترده‌ای از قطر و طول، مقاومت مکانیکی خوب و پایداری حرارتی نیز می‌باشند [۷].

در مطالعات صورت گرفته نانوسیم‌های مختلف مانند کبالت، آهن، نیکل و نقره در این لایه اکسیدی رشد داده شده است که بیشتر بحث مغناطیسی آن‌ها را مورد بررسی قرار داده‌اند و کمتر به تأثیر رفتار خوردگی و سایشی این لایه اکسیدی در حضور نانوسیم‌ها توجه شده است. در میان نانوسیم‌های مغناطیسی، نانوسیم‌های نقره دارای خواص مغناطیسی بسیار مناسبی هستند و مطالعات زیادی انجام شده است ولی تأثیر آن‌ها بر رفتار خوردگی و مکانیکی آلومینیم آندایز شده بررسی نشده است [۷-۱۰].

نقره به‌عنوان یک فلز نجیب به دلیل روانکاری بالا در دمای محیط و دمای بالا به‌عنوان گزینه مناسب در پوشش‌های خودروانکار در قطعاتی نظیر یاتاقان‌های با سرعت زیاد و قطعات متحرک در هواپیما، تجهیزات در معرض سایش و خوردگی و تشعشعات هسته‌ای می‌باشد [۱۱]. تحقیقات کومار و همکاران روی تأثیر استفاده از نانوذرات نقره در پوشش‌های روی تولید شده به روش آبکاری الکتریکی نشان

داده است که مقدار نقره با مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی رابطه مستقیم دارد [۱۲]. علیرضایی و همکاران در تحقیقی به بررسی حضور ذرات نقره در پوشش الکتروکلس نیکل-فسفر پرداخته‌اند. نتایج تحقیقاتشان حاکی از کاهش ضریب اصطکاک و سختی پوشش به علت حضور فاز نرم نقره در ساختار پوشش بوده است [۱۳]. بنابراین استفاده از این فلز می‌تواند یک چالش جذاب برای بهبود خواص سطحی آلومینیم آندایز شده باشد.

در این تحقیق با رشد نانوسیم‌های نقره به روش رسوب الکتروشیمیایی درون لایه اکسیدی تولید شده با استفاده از آندایزینگ به مطالعه ریزساختار، سختی، رفتار تریبولوژیکی و خواص خوردگی در حضور و غیاب این نانوسیم‌ها پرداخته خواهد شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه

در این پژوهش نمونه‌های دیسکی شکل با قطر و ضخامت به ترتیب ۱۲ و ۱ میلی‌متر از جنس آلیاژ آلومینیم ۱۰۷۰ با ترکیب شیمیایی (برحسب درصد وزنی) ۰/۱۲ سیلیسیم، ۰/۱۹ آهن، ۰/۰۱ مس، ۰/۰۱ منگنز، ۰/۰۳ روی و ۹۹/۶۴ آلومینیم تهیه شدند. تمامی نمونه‌ها از سناده ۸۰ تا ۴۰۰۰ سناده‌زنی و سپس با استفاده از پودر آلومینا ۱ میکرونی پولیش شدند. به‌منظور چربی زدایی، نمونه‌ها در حمام سود  $50 \text{ g/l}$  در دمای  $50^\circ \text{C}$  به مدت ۴ دقیقه غوطه‌ور شدند. در نهایت نیز قبل از انجام فرایند آندایز به‌منظور آماده‌سازی بیشتر سطح، نمونه‌ها در حمام اسیدنیتریک ۳۰٪ وزنی به مدت ۲ دقیقه فروبرده شدند.

## ۲-۲- فرایندهای پوشش‌دهی و رشد نانوسیم‌های نقره

آندایزینگ در مخلوط اسید اگزالیک ۰/۳ مولار و اسید سولفوریک ۰/۴۵ مولار، دمای صفر درجه سانتی‌گراد، ولتاژ ۷۰ ولت و زمان ۵۰ دقیقه انجام شد. آند نمونه آلومینیمی و کاتد فولاد زنگ نزن با فاصله ۲ میلی‌متر از یکدیگر انتخاب شد. با توجه به ماهیت اکسیدی و نارسا بودن لایه اکسیدی تولید شده در انتهای آندایز برای کاهش ضخامت لایه سدی و جلوگیری از ایجاد اختلال در فرایند رسوب الکتروشیمیایی (مرحله رشد نانوسیم) ولتاژ آندایز با نرخ ۰/۴ ولت بر ثانیه تا ۵ ولت کاهش یافت. رسوب الکتروشیمیایی با کمک جریان متناوب در ولتاژ ۱۰ ولت با یک فرکانس ۵۰ هرتز به مدت ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ ثانیه روی نمونه آلومینیم آندایز شده انجام شد. محلول این فرایند شامل نیترات نقره ۲ میلی مولار و اسید بوریک ۳۰ گرم بر لیتر بود و در طی انجام رسوب‌دهی الکتریکی چرخش همزمان محلول به کمک مگنت مغناطیسی انجام می‌شد.

## ۲-۳- مشخصه‌یابی

به منظور بررسی میکروساختار لایه اکسیدی و همچنین نانوسیم‌های رشد داده‌شده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM)

آزمون در محدوده فرکانس ۱۰mHz تا ۱۰۰kHz صورت می‌پذیرد. داده‌های کمتر از ۹۰ میلی‌هرتز به دلیل وجود خطا و نویز حذف گردید. قبل از انجام آزمون ۳۰ دقیقه در معرض محیط خورنده ۳٪ درصد وزنی NaCl قرار گرفتند. سطح مورد آزمایش در این حالت برابر با  $0.7 \text{ cm}^2$  بود. در مرحله بعد، آزمون پلاریزاسیون تافل جهت بررسی نرخ خوردگی، پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی و همچنین مقادیر شیب آندی ( $\beta_a$ ) و شیب کاتدی ( $\beta_c$ ) صورت گرفت. برای رسیدن به شرایط پایا قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل، هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آب نمک (NaCl) ۳/۵ درصد وزنی قرار گرفت و سپس آزمون انجام شد. آزمون‌های پلاریزاسیون تافل در محدوده پتانسیل ۲۵۰mV کمتر و ۵۰۰ mV بیشتر از پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش  $0.01 \text{ V/S}$  انجام می‌گیرد. نمونه‌ها در این حالت برای دقیق‌تر بودن اطلاعات خروجی از پشت و کناره‌ها لاک زده شدند و در این آزمون هم سطحی به میزان  $0.7 \text{ cm}^2$  در معرض محیط خورنده قرار گرفت. در این شرایط نمونه‌ها به‌عنوان الکتروود کاری بسته‌شده و الکتروود کالومل اشباع و الکتروود پلاتین به‌عنوان الکترودهای مرجع و شمارنده جهت تکمیل مدار و انجام آزمایش به کار گرفته شدند.

### ۳- نتایج و بحث

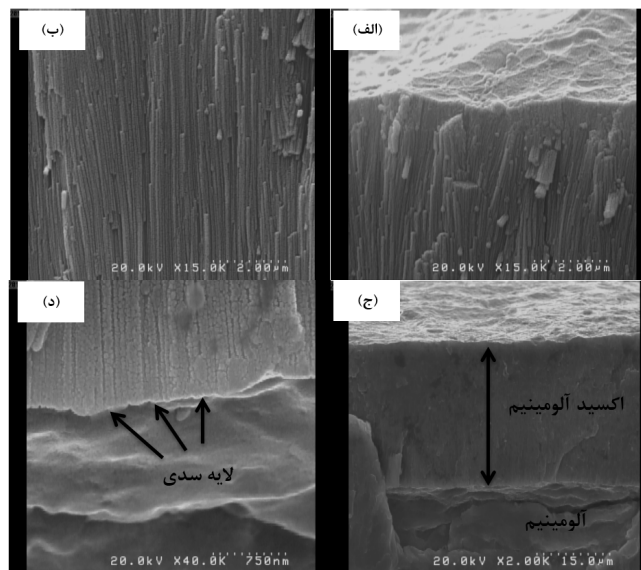
#### ۳-۱- بررسی ریزساختار و مورفولوژی پوشش

تصاویر FESEM از سطح و قسمت‌های مختلف مقطع پوشش اکسیدی در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۱ مشاهده می‌شود. همانطور که انتظار می‌رفت این پوشش دارای ویژگی سطحی شناخته شده خود یعنی متخلخل بودن است. مورفولوژی سطح پوشش شامل حفرات چند نانومتری با توزیع غیریکنواخت می‌باشد (شکل ۱-الف). دلیل این موضوع انحلال اکسید ناشی از میدان می‌باشد. واکنش الکتروشیمیایی صورت گرفته در طی این انحلال به این صورت

مدل Hitachi S4160 Cold Field Emission استفاده شد. به منظور بررسی فازهای موجود در نمونه‌ها از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس مدل Philips X'pert MPD استفاده شد. پرتو مورد استفاده ( $\text{Cu K}\alpha$  آنگستروم)  $40 \text{ kV}$  و جریان  $40 \text{ mA}$  بود. از ولتاژ و جریان  $40 \text{ kV}$  و  $40 \text{ mA}$  استفاده گردید. هم چنین نرخ روبش دستگاه جهت تعیین فازها  $1 \text{ min deg}$  تعیین شد.

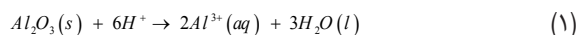
ریزسختی سنجی به کمک دستگاه ریزسختی سنج Wilson مدل 420MVD با نیروی اعمالی ۱۰۰ گرم (هر نمونه ۴ مرتبه بر سطح) انجام شد. مقاومت به سایش نمونه‌ها به کمک آزمون پین بر دیسک مطابق با استاندارد ASTM-G99 صورت گرفت. پین مورد استفاده در این آزمون از جنس فولاد 52100AISI با قطر ۵ mm بود. این آزمون در حالی انجام شد که پس از انجام آزمون بارپذیری نیروی اعمالی ۱۵ نیوتن و سرعت خطی  $0.1$  متر بر ثانیه در نظر گرفته شد. هم چنین رطوبت ۳۰ درصد و دما، همان دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) بود. نمونه‌ها به مسافت ۱۰۰۰ متر آزموده شدند. کاهش جرم نمونه‌ها پس از گذشت هر ۵۰ متر از مسافت سایش به کمک ترازوی دیجیتال با دقت  $0.1$  میلی‌گرم اندازه‌گیری شد. پروفیل زبری سطح مسیر سایش توسط دستگاه زبری سنج Mitutoyo مدل SJ.210، ۳ مرتبه اندازه‌گیری شد و میانگین آن‌ها ثبت شد. مکانیزم سایش نیز به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شده با دستگاه Philips، مدل X130 مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بررسی عملکرد خوردگی پوشش‌های آندایزینگ آلیاژ آلومینیم و تاثیر رشد نانوسیم‌ها، از آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) توسط دستگاه IviumStat استفاده گردید. در ابتدا، آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، بر روی نمونه‌ها زده شد. اساس کار این روش، اندازه‌گیری امپدانس جریان متناوب در طیفی از فرکانس است. لذا متغیر این آزمون فرکانس می‌باشد و این



شکل ۱: تصاویر FESEM از (الف) سطح، (ب) نانو سلول‌ها (ج) سطح مقطع و (د) لایه سدی پوشش اکسیدی.

است [۱۴]:



لازم بذکر است که این پوشش دارای دهانه های زیادی با طول چندین میکرون می باشد. این پدیده توسط پارتامیکس و همکاران توضیح داده شده است [۱۵]. به این صورت که اتصال محلی دهانه حفرات منجر به تشکیل بسیاری از منافذ کوچک می گردد. میکروساختار سلولی این پوشش در تحقیقات قبلی نیز گزارش شده است [۱۶ و ۱۷]. این نوع مورفولوژی می تواند منجر به قفل مکانیکی برای پوشش های اعمالی بعدی و نهایتاً بهبود استحکام چسبندگی و مقاومت به خوردگی پوشش دولایه نهایی گردد [۱۸ و ۱۹].

در شکل ۱- ب نانوسلول های لایه اکسیدی که از زیرلایه آلومینیمی تا سطح پوشش رشد کرده اند مشاهده می شوند. این سلول ها محل مناسبی برای رشد ذرات مغناطیسی مختلف درون آنها می باشد. با استفاده از نرم افزار Image J ضخامت پوشش همانطور که در شکل ۱- ج مشاهده می شود ۲۱/۵ میکرومتر محاسبه شد. در شکل ۱- د نیز لایه سدی در انتهای پوشش و چسبیده به زیرلایه که در حد ۱۰-۶ نانومتر می باشد و از مشخصه های اصلی پوشش آندایز است نشان داده شده است. این تصویر در واقع نشان می دهد که این فرایند به خوبی و بسیار کنترل شده در این تحقیق انجام شده است. پس از رشد نانوسیم ها تصاویر FESEM با بزرگنمایی مختلف تهیه شد که در شکل ۲- الف و ۲- ب نشان داده شده است. به منظور مشاهده دقیق تر مورفولوژی ذرات رشد یافته، پس از انحلال لایه اکسیدی با استفاده از محلول NaOH تصاویر FESEM از این نانوسیم ها گرفته شد. به نظر می رسد این نانوسیم ها پس از رشد در درون حفرات و سلول های لایه اکسیدی در بالای این لایه به صورت جمع شده در می آیند و

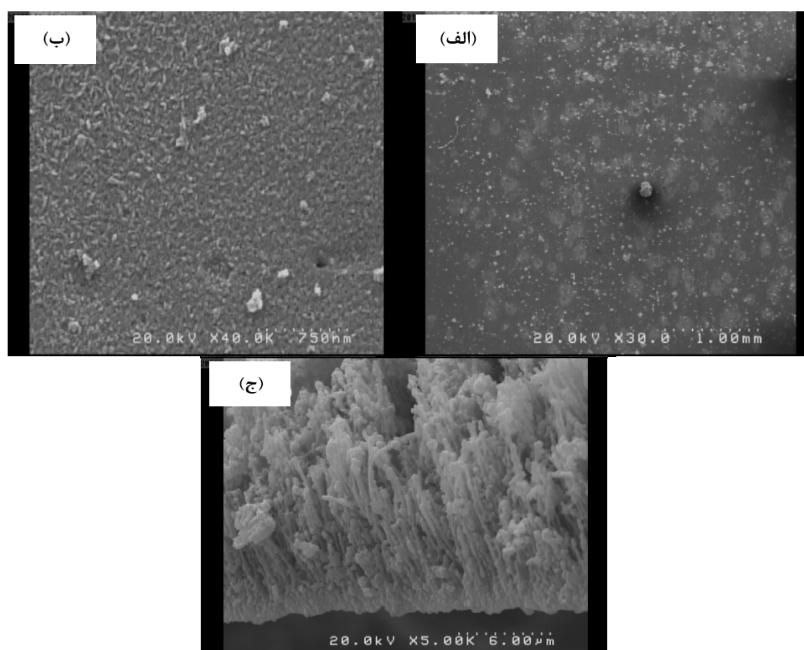
به هم دیگر می چسبند. دلیل نظم خوب این نانوسیم ها (شکل ۲- ج) پرشدن خوب حفرات به کمک روش رسوب الکتروشیمیایی می باشد.

### ۳-۲- آنالیز فازی و بررسی ساختار کریستالی

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس آلومینیم آندایز شده و نانو سیم های نقره در شکل ۳ مشاهده می شود. همانطور که از شکل ۳- الف مشخص است بیشتر پیک ها مربوط به آلومینیم زیرلایه می باشد، چرا که به دلیل ساختار آمورف این پوشش، با وجود ضخامت ۲۱ میکرونی پوشش، اشعه ایکس از پوشش نفوذ می کند و به زیرلایه می رسد. دلیل ساختار آمورف اکسید آلومینیم تشکیل شده در این پوشش نیز وجود تپه پهن در زاویه پراش ۲۰ الی ۳۰ درجه می باشد. این ساختار غیر کریستالی پوشش حاصل از آندایزینگ در مطالعات محققان دیگر نیز گزارش شده است [۲۰-۲۲]. پس از رشد نانوسیم ها به منظور اطمینان از ماهیت ذرات رسوب داده شده، با حذف لایه اکسیدی آزمون پراش روی نانوسیم ها انجام شد که نتایج (شکل ۳- ب) خلوص بسیار بالای ذرات نقره را نشان می دهد. بنابراین با انجام روش رسوب الکتروشیمیایی در این پژوهش نانوسیم های نقره به خوبی درون پوشش اکسیدی تشکیل شده است.

### ۳-۳- بررسی سختی و رفتار تریبولوژیکی

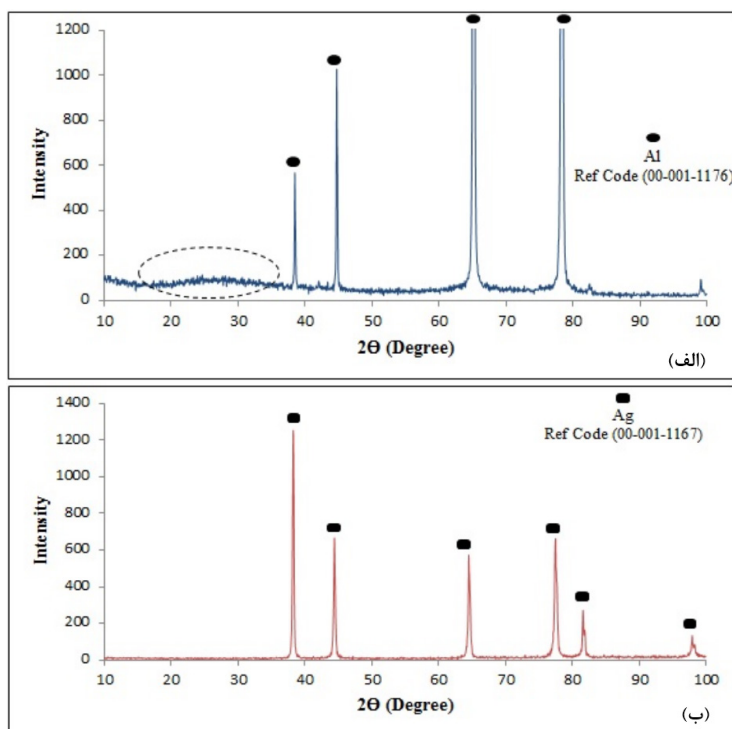
با اعمال آندایزینگ، سختی زیرلایه آلومینیمی از ۵۲ ویکرز به ۴۷۳ ویکرز افزایش یافت. این میزان سختی به دلیل ماهیت اکسیدی و فشرده لایه آندایز می باشد، که منجر به مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل در هنگام آزمون سختی می گردد و مقدار سختی افزایش قابل توجهی می یابد. با رشد نانوسیم های نقره به دلیل ماهیت نرم و



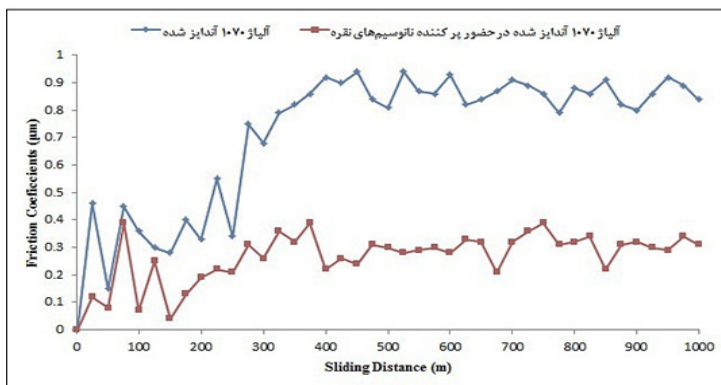
شکل ۲: تصاویر FESEM از الف، ب) رشد نانوسیم های نقره رشد داده شده درون لایه اکسیدی و ج) نانوسیم های نقره پس از حذف لایه اکسیدی.

افزایش سطح تماس، ضریب اصطکاک هر دو نمونه بیشتر می‌شود. به دلیل خاصیت روانکاری نقره و جلوگیری از تخریب بیشتر سطح و تولید ذرات سایشی، ضریب اصطکاک نمونه حاوی نقره کمتر می‌باشد. در شکل ۵ نمودار کاهش وزن در طی آزمون سایش نشان داده شده است. با مقایسه منحنی‌ها مشخص می‌شود که حضور نقره در پوشش باعث افزایش ۵۵ درصدی مقاومت به سایش لایه اکسیدی می‌شود. این اتفاق در حالی رخ می‌دهد که در حضور نقره، سختی سطح کاهش یافته است، اما همانطور که مشاهده شد خاصیت خودروانکاری بالای نقره تأثیر بیشتری نسبت به افت سختی در بهبود عملکرد سایشی پوشش دارد. نمودار زبری پروفایل سطح سایش (شکل ۶) برای هر دو نمونه نیز تأیید کننده چگونگی مقاومت به سایشی نمونه‌ها است و با حضور ذرات نقره حدود ۴۰ میکرون، عمق سایش پوشش کاهش یافته است و تخریب سطحی کمتری بدست آمده است. لازم بذکر است با قرار گرفتن ذرات نقره درون حفرات پوشش نوعی قفل مکانیکی

روانکاری که دارد سختی سطح به ۳۲۵ ویکرز کاهش یافت. در تماس تریبولوژیکی دو جسم جامد، دو پدیده رخ می‌دهد که بسیار حائز اهمیت است: اصطکاک و سایش [۲۳]. شکل ۴ ضرایب اصطکاک میانگین در طی مسافت سایش برای هر دو نمونه را نمایش می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ضریب اصطکاک برای پوشش اکسیدی حدود ۰/۹ می‌باشد که به دلیل اکسیدی و سخت بودن پوشش می‌باشد. با رشد نانوسیم‌های نقره و ماهیت خودروانکاری این ذرات، ضریب اصطکاک به ۰/۳۵ کاهش پیدا می‌کند. به دلیل مقدار ضریب اصطکاک بسیار پایین پوشش در حضور نانوسیم‌های نقره، این پوشش می‌تواند اصطکاک بین سطوح نمونه و پین سایشی را کاهش دهد و عمر کاری قطعه را افزایش دهد. در مسافت‌های سایش کمتر از ۳۰۰ متر به دلیل تفاوت در تغییرات سطح تماس جفت سایشی و نیروهای برشی، تغییرات ضریب اصطکاک نامنظم می‌باشد [۲۴]. پس از گذشت ۳۰۰ متر از مسافت سایش، با توجه به



شکل ۳: نتایج پراش اشعه ایکس از (الف) نمونه آلومینیم آندایز شده و (ب) نانوسیم‌های نقره رشد داده شده پس از حذف لایه اکسیدی.



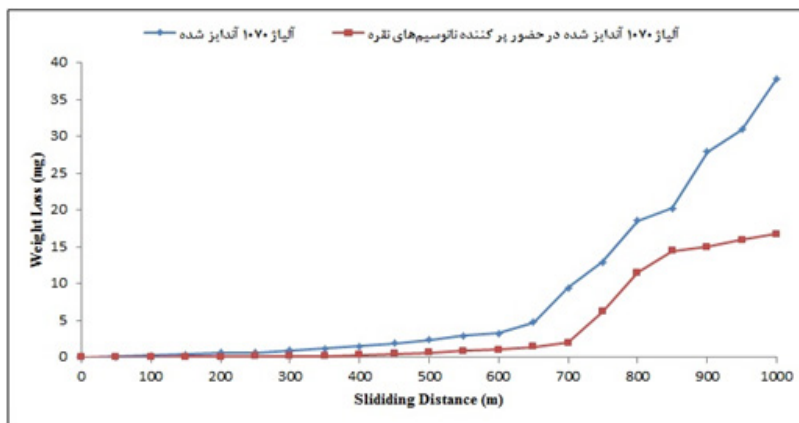
شکل ۴: تغییرات ضریب اصطکاک میانگین نمونه‌ها در طی مسافت آزمون سایش.

بنابراین می‌توان گفت مکانیزم اصلی سایش برای این نمونه مکانیزم خراشان بوده‌است.

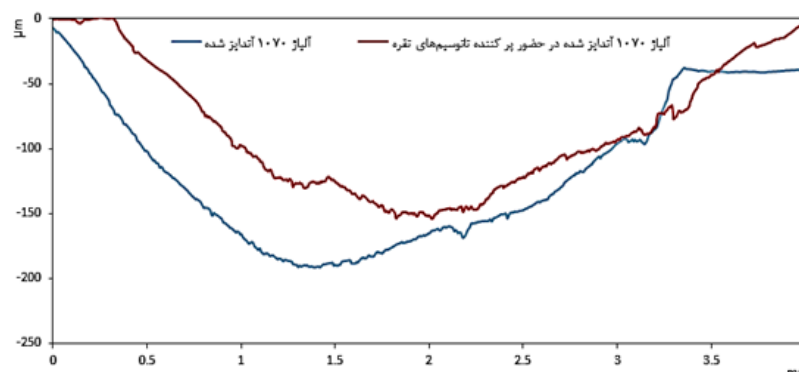
به منظور بررسی مکانیزم سایش نمونه‌ها تصاویر SEM تهیه شده از سطح نمونه‌ها پس از آزمون سایش در شکل ۷ نشان داده شده است. با طی مسافتی از آزمون سایش و تماس زیاد جفت سایشی، حرارت تولید شده از اصطکاک نیز افزایش پیدا می‌کند. از طرفی در اثر اعمال نیرو در هنگام سایش، ذرات اکسیدی از سطح پوشش اکسید آلومینیم به دلیل قابلیت تغییر شکل پلاستیکی بسیار کم این پوشش کنده می‌شوند. بنابراین افزایش دما می‌تواند به زینتر شدن ذرات اکسیدی کمک کند. شکل ۷-الف (نمونه آندایز بدون ذرات نقره) نشان می‌دهد که ذرات اکسیدی کاملاً زینتر شده‌اند و یک لایه پیوسته بر سطح تشکیل داده‌اند. همانطور که مشخص است سایش خراشان سه جسمی ناشی از محصولات سایشی را می‌توان دید. این ذرات در اثر اعمال نیرو می‌توانند شکسته شوند و سایش خراشان را افزایش دهند. کاهش دامنه تغییرات ضریب اصطکاک به همراه افزایش نرخ سایش برای این نمونه موید این مسئله است که ضخامت لایه اکسیدی با گذشت زمان تا به حدی افزایش یافته است که توان تحمل بار اعمالی را نداشته است و در اثر سایش خراشان سه جسمی شکسته می‌شود. بنابراین می‌توان گفت مکانیزم اصلی سایش برای این نمونه مکانیزم خراشان بوده است.

در شکل ۷-ب (نمونه آندایز شده دارای پرکننده نقره) سه بخش

بین نانوسیم‌ها و لایه اکسیدی ایجاد می‌شود که می‌تواند خواص چسبندگی پوشش را افزایش دهد و اجازه کندگی پوشش در حین آزمون سایش را نمی‌دهد. این نوع قفل مکانیکی میان لایه اکسیدی متخلخل آندایزینگ و ذرات یا پوشش‌های اعمالی بعدی در مطالعات انجام شده توسط محققان دیگر نیز به آن اشاره شده است [۱۸،۲۵]. به منظور بررسی مکانیزم سایش نمونه‌ها تصاویر SEM تهیه شده از سطح نمونه‌ها پس از آزمون سایش در شکل ۷ نشان داده شده است. با طی مسافتی از آزمون سایش و تماس زیاد جفت سایشی، حرارت تولید شده از اصطکاک نیز افزایش پیدا می‌کند. از طرفی در اثر اعمال نیرو در هنگام سایش، ذرات اکسیدی از سطح پوشش اکسید آلومینیم به دلیل قابلیت تغییر شکل پلاستیکی بسیار کم این پوشش کنده می‌شوند. بنابراین افزایش دما می‌تواند به زینتر شدن ذرات اکسیدی کمک کند. شکل ۷-الف (نمونه آندایز بدون ذرات نقره) نشان می‌دهد که ذرات اکسیدی کاملاً زینتر شده‌اند و یک لایه پیوسته بر سطح تشکیل داده‌اند. همانطور که مشخص است سایش خراشان سه جسمی ناشی از محصولات سایشی را می‌توان دید. این ذرات در اثر اعمال نیرو می‌توانند شکسته شوند و سایش خراشان را افزایش دهند. کاهش دامنه تغییرات ضریب اصطکاک به همراه افزایش نرخ سایش برای این نمونه موید این مسئله است که ضخامت لایه اکسیدی با گذشت زمان تا به حدی افزایش یافته است که توان تحمل بار اعمالی را نداشته است و در اثر سایش خراشان سه جسمی شکسته می‌شود.



شکل ۵: نمودار کاهش وزن نمونه‌ها در طی مسافت آزمون سایش.



شکل ۶: پروفایل زبری سطح سایش پس از آزمون سایش.

محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در شکل ۸ نشان داده شده است. در منحنی‌های پلاریزاسیون، شاخه کاتدی مربوط به آزاد شدن گاز هیدروژن و در برخی موارد گاز اکسیژن و شاخه آندی مربوط به نمونه و نشان دهنده انحلال فلز و واکنش‌های پاسیو شدن مجدد و یا تشکیل پوشش می‌باشد. منحنی‌ها حاصل از تکرار این آزمون نیز رفتاری یکسان را نشان دادند. نتایج بدست آمده از آنالیز پلاریزاسیون در جدول ۱، آورده شده است.

علاوه بر استفاده از نرم افزارهای خوردگی، برای محاسبه مقدار مقاومت پلاریزاسیون آلیاژهای آندایز شده در حضور و غیاب پرکننده، از رابطه ۲ (رابطه استرن-گری) استفاده شد [۲۶]:

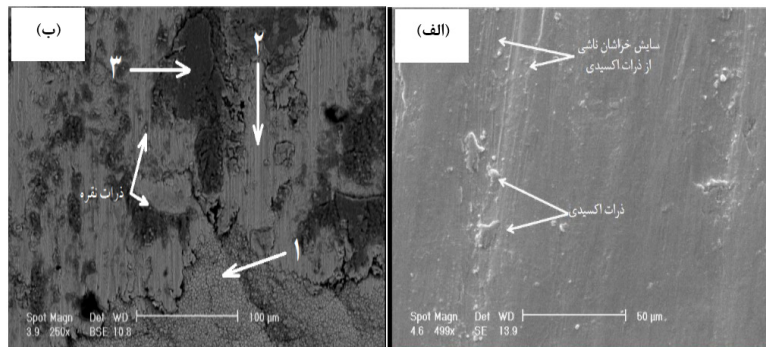
$$R_p = 2.303 \frac{\hat{a}_a \hat{a}_c}{\hat{a}_a + \hat{a}_c} \left( \frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (2)$$

بطور کلی پوشش‌های آندایزینگ، رفتار خوردگی آلومینیم را بهبود می‌بخشند، اما تخلخل پوشش یک عامل بسیار تأثیرگذار بر رفتار خوردگی پوشش‌ها محسوب می‌شوند [۲۷]. در پوشش‌های آندایزینگ حفرات زیادی در پوشش حضور دارند. این حفرات به نفوذ یون‌های مهاجم مانند کلر به داخل پوشش کمک می‌کنند و این یون‌ها از

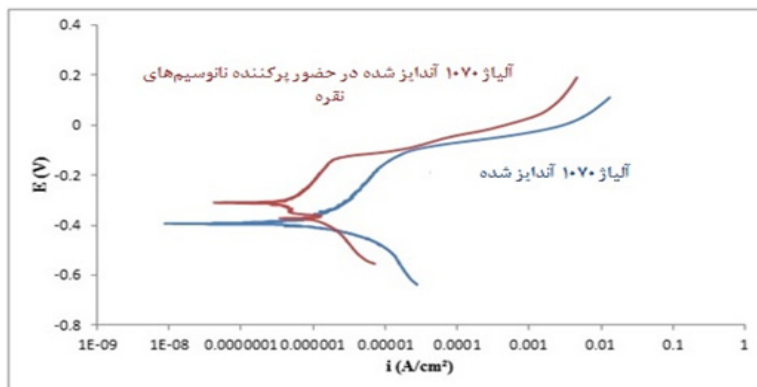
مختلف مشاهده می‌شود. قسمت شماره ۱ در پایین شکل، بخشی از مورفولوژی سطح پوشش را نشان می‌دهد که هنوز تحت سایش قرار نگرفته است. بنابراین پوشش این نمونه چسبندگی مناسبی دارد و همان گونه که اشاره شد، مقاومت سایشی خوبی داشته است. قسمت شماره ۲ که روشن‌تر می‌باشد، نشان دهنده مکانیزم خراشان است. شایان ذکر است که اگر ذرات استفاده شده در تهیه پوشش از نوع ذرات سخت باشند، تجمع نابعایی‌ها در پشت ذرات سخت می‌توانست منجر به تجمع نابعایی‌ها و مکانیزم ورقه‌ای شود، اما ذرات نقره به دلیل سختی کمی که دارند در نقاط مختلف پهن شده‌اند. در این نمونه مکانیزم چسبندگی می‌تواند به عنوان مکانیزمی غالب برای این نمونه به حساب آید. زیرا قسمتی که با شماره ۳ مشخص شده است از جنس ترکیبی از اکسید آهن می‌باشد و از بین جدا شده است. بنابراین در نمودار کاهش وزن این نمونه گاهی شیب به صفر نیز می‌رسد. اما با مشاهده وجود ترک در این ناحیه می‌توان استنباط کرد که حتی در این ناحیه نیز جدایش ذرات سایشی رخ داده است.

### ۳-۴- بررسی خواص خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در



شکل ۷: تصاویر SEM از سطوح سایش نمونه‌های (الف) آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده و (ب) آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده در حضور پرکننده نانوسیم‌های نقره.

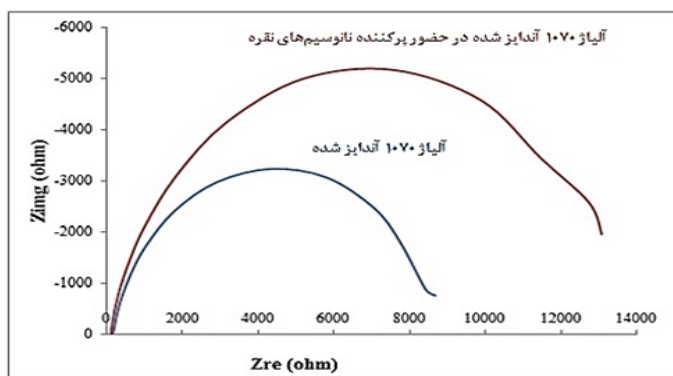


شکل ۸: منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده در غیاب و حضور پوشش ثانویه نانوسیم‌های نقره پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

جدول ۱: نتایج بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده در حضور و غیاب نانوسیم‌های نقره.

نمونه	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr}$ (V)	$\beta_a$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$R_p$ (M $\Omega$ )
آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده	۰/۸۹۱	-۰/۳۹۴	۰/۱۴	۰/۱۰	۰/۱۵۱
آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده در حضور نانوسیم‌های نقره	۰/۳۹۸	-۰/۳۰۹	۰/۱۹	۰/۱۶	۰/۵۰۳





شکل ۹: منحنیهای نایکوئیست برای آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده در غیاب و حضور نانوسیم‌های نقره پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

الکتروشیمیایی مشخص کرد که با رشد نانوسیم‌های نقره درون لایه اکسیدی، عملکرد خوردگی نسبت به حالتی که این نانوسیم‌ها حضور ندارند، افزایش اندکی می‌یابد که این بهبود به دلیل پر کردن تخلخل پوشش بوسیله نانوسیم‌ها و جلوگیری از نفوذ یون کلر به زیرلایه می‌باشد.

پوشش عبور کرده و باعث تخریب پوشش و کاهش عملکرد خوردگی آن می‌گردند [۲۸]. بنابراین سطحی با میزان تخلخل کمتر همانند سدی در مقابل یون‌ها عمل کرده و باعث افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه می‌گردد [۲۹]. با رشد نقره درون حفرات لایه اکسیدی آندایز و پر شدن این حفرات عملکرد سدی تا حدی بهبود یافته و مقاومت به خوردگی از ۰/۱۵۱ به ۰/۵۰۳ مگا اهم افزایش یافته است.

شکل ۹، منحنی‌های نایکوئیست حاصله از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ ۱۰۷۰ آندایز شده در غیاب و حضور نقره را نشان می‌دهد. مطابق با آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، در حضور نانوسیم‌ها، مقدار امپدانس حقیقی و قطر منحنی نایکوئیست که بیانگر مقاومت پلاریزاسیون است، بالاتر می‌رود. لذا نانوسیم‌های نقره که یک فلز نجیب می‌باشند، با پر کردن حفرات و کاهش سطح تماس محلول خورنده با پوشش و زیرلایه، موجب بهبود حفاظت در برابر خوردگی می‌گردند [۳۰]. قابل توجه است که نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با نتایج آزمون پلاریزاسیون همخوانی دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

با انجام آندایزینگ در شرایط کنترل شده در این پژوهش امکان ساخت یک زیرلایه مناسب برای رشد نانوسیم به روش رسوب الکتروشیمیایی وجود دارد. این کار زمانی امکان پذیر می‌باشد که با کاهش ولتاژ نهایی آندایز، ضخامت لایه عایق سدی را کاهش داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که با استفاده از آندایز نانوسلول‌های اکسیدی کاملاً منظم تولید می‌شود. ساختار پوشش اکسیدی غیر کریستالی می‌باشد و نانوسیم‌های نقره رشد یافته نیز دارای خلوص بالایی هستند. ضریب اصطکاک پایین نقره که از خواص ذاتی این ماده می‌باشد منجر به بهبود قابل توجه مقاومت سایشی پوشش می‌گردد. این افزایش در حالی رخ می‌دهد که نقره سختی پوشش را کاهش می‌دهد، اما این عامل تأثیری بر خواص سایشی این پوشش ندارد. نتایج آزمون پلاریزاسیون و امپدانس

## ۵- مراجع

- [1] S. A. Abdel-Gawad, W. M. 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.
- [۲] ل. عدل نسب، ا. مقصودی، بررسی پارامترهای موثر در تشکیل ساختارهای نانومتخلخل و منظم اکسید آلومینیم آندایز شده، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۳۱(۱۳۹۶)، ۱۵۴۱-۱۵۴۱.
- [3] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J. P. Chopart, A. L. Daltin, A. Y. Bouznit, Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, *Surface and Coatings Technology*, 235(2013), 676-684.
- [4] H. C. Chuang, G. Y. Hong, J. Sanchez, Fabrication of high aspect ratio copper nanowires using supercritical CO<sub>2</sub> fluids electroplating technique in AAO template, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 45(2016), 17-26.
- [5] N. Verma, K. C. Singh, J. Jindal, Fabrication of nanomaterials on porous anodic alumina template using various techniques, *Indian J Adv Chem Sci*, 3(2015), 235-246.
- [6] F. Muench, Metal Nanotube/Nanowire-Based Unsupported Network Electrocatalysts, *Catalysts*, 8(2018), 5951-597.
- [7] X. Y. Sun, F. Q. Xu, Z. M. Li, W. H. Zhang, Cyclic voltammetry for the fabrication of high dense silver nanowire arrays with the assistance of AAO template, *Materials Chemistry and Physics*, 90(2005), 69-72.
- [8] W. Chen, S. Tang, M. Lu, Y. Du, The magnetic properties and reversal of Fe-Co nanowire arrays, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(2003), 4623.
- [9] T. Mehmood, A. Mukhtar, B. S. Khan, K. Wu, Growth Mechanism of Electrodeposited Fe, Co and Ni Nanowires in the Form of Self-Assembled Arrays at Fixed Potential, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11(2016), 6423-31.
- [10] P. G. Schiavi, P. Altimari, A. Rubino, F. Pagnanelli, Electrodeposition of cobalt nanowires into alumina templates generated by one-step anodization, *Electrochimica Acta*, 259(2018), 711-722.
- [11] S. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, M. Urgan, A. Saatchi, K. Kazmanli, Novel investigation on nanostructure Ni-P-Ag composite coatings, *Applied Surface Science*, 261(2012), 155-158.
- [12] M. P. Kumar, C. Srivastava, Morphological and electrochemical characterization of electrodeposited Zn-Ag nanoparticle composite coating, *Materials Characterization*, 85(2013) 82-91.
- [13] S. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, A. Saatchi, M. Urgan, K. Kazmanli, Novel investigation on tribological properties of Ni-P-Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanocomposite coatings, *Tribology International*, 62(2013), 110-116.
- [14] A. O. Araoyinbo, A. Rahmat, M. N. Derman, K. R. Ahmad, Room temperature anodization of aluminum and the effect of the electrochemical cell in the formation of porous alumina films from acid and alkaline electrolytes, *Adv. Mat. Lett.*, 3(2012), 273-278.
- [15] G. Patermarakis, The origin of nucleation and development of porous nanostructure of anodic alumina films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 635(2009), 39-50.
- [16] R. K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S. Kumar, J. K. Chakravarty, Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential, *Surface and Coatings Technology*, 283(2015), 135-147.
- [17] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium, *Nature nanotechnology*, 3(2008), 234.
- [18] S. S. Yazdi, F. Ashrafzadeh, A. Hakimzad, Improving the grain structure and adhesion of Ni-P coating to 3004 aluminum substrate by nanostructured anodic film interlayer, *Surface and Coatings Technology*, 232(2013), 561-566.
- [19] J. Wang, Q. Wu, The effects of anodic interlayer on the morphology and mechanical performances of electroless Ni-P coating on Al alloy, *Applied Physics A*, 123(2017), 435.
- [20] S. Stojadinovic, R. Vasilic, Z. Nedic, B. Kasalica, I. Belca, L. Zekovic, Photoluminescent properties of barrier anodic oxide films on aluminum, *Thin Solid Films*, 519(2011), 3516-3521.
- [21] T. T. Kao, Y. C. 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.
- [22] R. K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S. Kumar, J. K. Chakravarty, Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential, *Surface and Coatings Technology*, 283(2015), 135-147.
- [23] T. S. Narayanan, S. K. Seshadri, Recent Advances in Surface Treatment And Electrodeposition, *Corrosion Reviews*, 27(2009), 533-600.
- [24] H. S. Kim, D. H. Kim, W. Lee, S. J. Cho, J. H. Hahn, H. S. Ahn, Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film, *Surface and Coatings Technology*, 205(2010), 1431-1437.
- [25] C. J. Jang, W. S. Kim, H. C. Kim, J. J. Lee, J. W. Jeong, Study on the Nano and Micro Surface Morphology Effects on Interfacial Strength of Adhesively Bonded Bimaterials, *Procedia Engineering*, 10(2011), 2585-2590.
- [26] V. Feliu, J. A. González, C. Adrade, S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the stern-geary equation to corrosion rate determinations, *Corrosion science*, 40(1998), 995-1006.
- [27] 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.
- [28] V. Moutarlier, M. P. Gigandet, B. Normand, J. Pagetti, EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species, *Corrosion Science*, 47(2005), 937-951.
- [29] 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.

[30] C. T. Chu, P. D. Fuqua, J. D. Barrie, Corrosion characterization of durable silver coatings by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated environmental testing, Applied optics, 45(2006), 1583-1593.