



Available in:
Journal.isrc.ac.ir

Journal of
Space Science, Technology
& Applications (Persian)

Vol. 2, No. 2, pp.: 1-21
2022

DOI:

10.22034/jssta.2022.323217.1045

Article Info

Received: 2022-1-5
Accepted: 2022-10-18

Keywords

Conversion coating,
Anodizing,
Concentration polarization,
Optical-thermal properties,
corrosion resistance,
wear resistance.

How to Cite this article

Investigation of the electrolyte volume effect in the anodizing process on optical-thermal, wear and corrosion properties of the black anodic coating

M. Forghani^{1*}, M.S. Zoei², M.R. Pakmanesh³, M. Chiani⁴, S. Asghari⁵

^{1*} M.Sc., Institute of Materials and Energy,
Iranian Space Research Center, Isfahan, Iran
forghani.mojtaba@gmail.com

² Assistant Prof., Institute of Materials and Energy,
Iranian Space Research Center, Isfahan, Iran
m.zoei@isrc.ac.ir

³ Assistant Prof., Institute of Materials and Energy,
Iranian Space Research Center, Isfahan, Iran
mr.pakmanesh@isrc.ac.ir

⁴ Ph.D., Institute of Materials and Energy,
Iranian Space Research Center, Isfahan, Iran
m.chiani@isrc.ac.ir

⁵ Associated Prof., Institute of Materials and Energy,
Iranian Space Research Center, Isfahan, Iran
s.asghari@isrc.ac.ir

Abstract

The sandwich panel is an important element of the satellite structure which various metal and composite materials are used to make its faces. Anodizing is used as a conversion coating in order to achieve the final properties of the panel surface and stability in the space environment. Anodizing is an electrochemical process in which an oxide layer is formed using electricity. During the anodizing process, concentration polarization is created and the process is stopped when the limiting current resulting from the movement of electrical charges between the surface of the anodic layer and the electrolyte is increased. By stopping the process without spending enough time to obtain a sufficient thickness for the colorability, a black anodic layer for use in space coatings is not achieved. In this research, by performing the anodizing process in four containers of 250, 500, 2000 and 40000 cm³, the effect of the volume of the electrolyte on the wear and corrosion and optical-thermal properties of the layer obtained in each of the processes were investigated. Optical- thermal properties were investigated by infrared emission coefficient and solar absorption tests, wear resistance by pin on disk test and corrosion resistance by salt spray test. The results showed that with the increase in the volume of the electrolyte caused by the increase in the volume of the container, the stopping time of the process increases. The results of measuring optical-thermal and wear and corrosion properties for three container with volumes of 500, 2000 and 40000 cm³ showed that with the increase in the volume of electrolyte and the process completion time of the process, the thickness of the anodic layer increased, which improved the optical-thermal properties, corrosion and wear resistance.



بررسی تاثیر حجم الکترولیت در فرایند آندایزینگ بر خواص نوری - حرارتی، سایش و خوردگی پوشش آندیک سیاه

مجتبی فرقانی^{۱*}، مائده السادات ضوئی^۲، محمدرضا پاک‌منش^۳، محمد چپانی^۴، سعید اصغری^۵

۱- * کارشناسی ارشد، پژوهشکده مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران، forghani.mojtaba@gmail.com (نویسنده مسئول)

۲- استادیار، پژوهشکده مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران، m.zoei@isrc.ac.ir

۳- استادیار، پژوهشکده مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران، mr.pakmanesh@isrc.ac.ir

۴- دکتری، پژوهشکده مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران، m.chiani@isrc.ac.ir

۵- دانشیار، پژوهشکده مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران، s.asghari@isrc.ac.ir

دسترس پذیر در نشانی:
Journal.isrc.ac.ir

دو فصلنامه

علوم، فناوری و
کاربردهای فضایی

سال دوم، شماره ۲، صفحه ۲۱-۱

بایز و زمستان ۱۴۰۱

DOI:

10.22034/jsssta.2022.323217.1045

تاریخچه داوری

دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۱۵

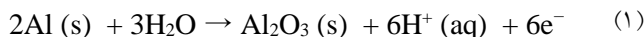
پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۲۶

واژه‌های کلیدی

پوشش تبدیلی، آندایزینگ،
پلاریزاسیون غلظتی، خواص نوری -
حرارتی، مقاومت خوردگی و
مقاومت سایشی.

چکیده

پانل ساندویچی المان مهمی از سازه ماهواره است که به منظور ساخت رویه آن، از جنس‌های مختلف فلزی و کامپوزیتی استفاده می‌شود. آندایزینگ به عنوان یک پوشش تبدیلی برای دستیابی به خواص نهایی سطح پانل در راستای پایداری سازه در شرایط محیط فضا کاربرد دارد. آندایزینگ یک واکنش الکتروشیمیایی است که در آن، لایه اکسیدی با استفاده از نیروی الکتریسته تشکیل می‌شود. در حین انجام فرایند آندایزینگ، در صورتی که جریان محدود کننده، حاصل از تحرک بارهای الکتریکی بین سطح لایه آندیک و الکترولیت زیاد شود، پلاریزاسیون غلظتی ایجاد شده و فرایند متوقف می‌شود. با توقف فرایند بدون صرف زمان کافی به منظور به دست آمدن ضخامت کافی برای رنگ‌پذیری، لایه آندیک سیاه با کاربرد در پوشش‌های فضایی حاصل نمی‌شود. در این پژوهش، با انجام فرایند آندایزینگ در چهار ظرف ۲۵۰، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و cm^3 ۴۰۰۰؛ تاثیر حجم الکترولیت و در نتیجه زمان توقف فرایند در اثر بروز پدیده پلاریزاسیون غلظتی بر خواص نوری - حرارتی، سایش و خوردگی لایه به دست آمده در هر یک از فرایندها بررسی شد. بررسی خواص نوری - حرارتی توسط آزمون ضریب نشر فرورسرخ و جذب خورشیدی، مقاومت سایشی توسط آزمون پین بر روی دیسک و مقاومت خوردگی توسط آزمون مهنمکی انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش حجم الکترولیت ناشی از افزایش حجم ظرف، زمان توقف فرایند افزایش می‌یابد. نتایج اندازه‌گیری خواص نوری - حرارتی، سایش و خوردگی برای سه ظرف با حجم ۵۰۰، ۲۰۰۰ و cm^3 ۴۰۰۰ نشان داد که با افزایش حجم الکترولیت و به دنبال آن زمان اتمام فرایند، ضخامت لایه آندیک بیش تر شده که موجب بهبود خواص نوری - حرارتی و مقاومت خوردگی و سایشی می‌شود.



بر اساس دقت مورد استفاده در فرایند الکتروشیمیایی پارامترهای فرایند باید کنترل شوند. این پارامترها شامل: ۱- ترکیب و pH الکترولیت، ۲- محل قرارگیری الکترودها و فاصله آن‌ها با قطعه، ۳- دمای ظرف، ۴- نسبت حجم الکترولیت به قطعه مورد عملیات و ۵- زمان فرایند است. در شرایط بررسی اثر نسبت حجم الکترولیت به حجم قطعه، به منظور تفسیر پدیده‌هایی که در مقیاس میکروسکوپی در فرایند آندایزینگ رخ می‌دهد، مدل‌های تئوری مختلفی توسط ویلیام کلراش^۱، فردریش استوالد^۲، استوان آرنیوس^۳، والتر نرنست^۴ و جولیان تافل^۵ ارائه شده که در میان این مدل‌ها، مدل تافل در عملیات صنعتی کاربردی‌تر است [۲ و ۱۰]. مدل تافل، فرایند آندایزینگ را بر اساس قانون اهم تفسیر می‌کند. طبق مدل تافل، اگر محیط انجام فرایند آندایزینگ، در یک لحظه از زمان باشد، شرایط آن را می‌توان به صورت سیستم پلاریزه شده در نظر گرفت. پلاریزاسیون باعث ایجاد بارالکتریکی در سطح آند می‌شود. در صورت بروز پلاریزاسیون در حین فرایند، آندایزینگ متوقف شده و عامل مخرب فرایند محسوب می‌شود، اما در این مدل، یک لحظه از زمان در نظر گرفته شده، بنابراین می‌توان فرایند را متوقف در نظر گرفت و معادلات پلاریزاسیون را برای آن نوشت. دانسیته جریان اعمالی، یون‌های آلومینیوم را روی سطح می‌کشاند و باعث تجمع یون‌های آلومینیوم Al^{3+} در سطح آند می‌شود. الکترون‌های ایجاد شده در اثر انحلال آلومینیوم باعث الکترولیز در فصل مشترک شده که باعث جدایش هیدروژن و یون‌های هیدروکسید در سطح می‌شود [۱۰-۱۲]. پلاریزاسیون کل که اساس مدل تافل است، حاصل مجموع دو پلاریزاسیون در دو فصل مشترک فرایند آندایزینگ است. نخست پلاریزاسیون سطحی که در فصل مشترک آلومینیوم و اکسید تشکیل شده ایجاد می‌شود و پلاریزاسیون غلظتی که در فصل مشترک اکسید و الکترولیت پدید می‌آید [۲ و ۳].

$$N_{total} = N_{surface} + N_{concentration} \quad (3)$$

در سازه ماهواره، خواص فصل مشترک رویه پانل ساندویچی با محیط فضا تعیین‌کننده عملکرد پانل و در نتیجه کل سازه است. جنس پرکاربرد برای رویه‌های پانل ساندویچی، ورق آلومینیومی گرید Al7075 و Al2024 است. انواع فصل مشترک بین قطعات ماهواره و محیط فضا شامل لایه‌های پسیو کننده، پوشش فلزی (به صورت لایه‌ای یا نفوذی)، پوشش‌های سخت، پوشش محافظ اکسیداسیون دما بالا، سدهای حرارتی، سدهای رطوبتی، سد نفوذی و پوشش‌های تبدیلی از جمله آندایزینگ است [۱-۳]. آندایزینگ فرایند الکتروشیمیایی است که توسط افزایش ضخامت لایه اکسیدی بر روی سطح فلزات باعث تغییر بافت میکروسکوپی در نزدیکی سطح می‌شود. به‌طور کلی فرایند آندایزینگ، با یکی از اهداف افزایش مقاومت خوردگی، افزایش استحکام چسبندگی رنگ و چسب به زیرلایه، افزایش مقاومت سایشی، افزایش قابلیت تابش و انتشار حرارت، عایق حرارتی و الکتریکی و آماده‌سازی قبل از آب‌کاری به‌کار برده می‌شود [۴-۷]. فرایند آندایزینگ در یک سلول الکتروشیمیایی متشکل از سه بخش اصلی کاتد، آند و محلول الکترولیت انجام می‌شود. پارامترهای مهم در بررسی یک سیستم آندایزینگ شامل ابعاد سلول آندایزینگ، تغییرات جریان و ولتاژ حین آندایزینگ، ساختار پوشش آندیک، محلول آندایزینگ، تغییرات در ضخامت فیلم حین آندایزینگ، تأثیر نوع آلیاژ بر وزن فیلم، تأثیر دمای الکترولیت، تأثیر چگالی جریان، تأثیر غلظت اسید، سیل کردن فیلم آندایز، خواص فیلم آندایز و ترتیب فرایند آندایزینگ است [۸ و ۹].

در فرایند آندایزینگ با اتصال قطب مثبت به قطعه و قطب منفی به کاتد و عبور جریان الکتریکی از درون یک الکترولیت، واکنش اکسیداسیون سطح قطعه با نیروی محرکه اختلاف پتانسیل انجام می‌شود. آندایزینگ شامل دو فرایند هم‌زمان متضاد شامل تشکیل لایه آندیک و انحلال لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح است. واکنش ۱، تشکیل لایه آندیک روی سطح و واکنش ۲ انحلال هم‌زمان را نشان می‌دهد [۲]:

⁴ Walther Nernst

⁵ Julius Tafel

¹ Wilhelm Kohlrausch

² Friedrich Ostwald

³ Svante Arrhenius

گوفون^۱ و همکارانش [۱۳]، به بررسی مدول یانگ^۲ پوشش آندیک بر اساس میزان نفوذ ایندنتور^۳ به عنوان تابعی از مراحل فرایند آندایزینگ سیاه پرداختند. نتایج نشان داد، با پیشرفت مراحل میزان مدول یانگ کاهش می‌یابد. قبل از مراحل رنگ و سیل کردن مدول یانگ در حدود ۸۰ GPa بوده، اما با ادامه مراحل مدول یانگ به خصوص در سطح کاهش می‌یابد. کاهش مدول یانگ به طور مستقیم به دلیل کاهش محتوای سولفور فیلم در حین تزریق استات کبات اتفاق می‌افتد. سولفات‌ها از فیلم به درون وان روان می‌شود که همین اتفاق باعث افت خواص سایش و خوردگی در نزدیکی سطح است. علت اختلاف در شیب کاهش مدول یانگ در نزدیکی سطح نیز همین اتفاق است.

گوفون و همکارانش [۱۴] نشان دادند، دو علت عمده برای شکست لایه آندیک در پوشش‌های حاصل از آندایزینگ سیاه، اختلاف ضریب انبساط حرارتی لایه آندیک و زیرلایه و عملیات خشک کردن است. ایجاد نرخ مناسب برای حرارت‌دهی هنگام خشک کردن از شکست لایه آندیک پیشگیری می‌کند. از سوی دیگر پیشگیری از وارد آمدن شوک حرارتی به سازه ماهواره پیش از اعزام مانع از شکست لایه آندیک در اثر اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیر لایه و لایه آندیک می‌شود.

با توجه به بررسی‌های انجام شده و عدم وجود مطالعه‌ای در زمینه بررسی تاثیر وقوع پدیده پلاریزاسیون غلظتی بر خواص کاربردی پوشش آندایزینگ سیاه، در این مقاله، تاثیر حجم ظرف بر مدت زمان انجام فرایند آندایزینگ تا رسیدن به نقطه پلاریزاسیون غلظتی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، خواص نوری- حرارتی، سایش و خوردگی لایه آندیک ایجاد شده در ظرف‌هایی با حجم مختلف اندازه‌گیری شد. تعیین خواص نوری- حرارتی، سایش و خوردگی به ترتیب توسط آزمون ضریب نشر فروسرخ و جذب خورشیدی، آزمون پین بر روی دیسک و آزمون مه‌نمکی انجام شد.

دو قسمت پلاریزاسیون معادله ۳ بر اساس تعریف پلاریزاسیون در معادلات ۴ و ۵ قابل توسعه است:

$$N_{\text{surface}} = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (4)$$

در این معادله، β_a ضریب ثابت است، i_a جریان اعمالی از طریق دستگاه مبدل حرارتی و i_o جریان گذرنده از آند به سمت لایه اکسیدی است که در اصل پدیدآورنده پلاریزاسیون سطحی است.

$$N_{\text{concentration}} = \frac{2.3RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i_a}{i_L} \right) \quad (5)$$

در این معادله، n کوالانت الکترولیت، F ضریب فارادی، T دما و R ثابت جهانی گازها بوده و عبارت $\frac{2.3RT}{nF}$ به نوع آلیاژ و الکترولیت بستگی دارد. عبارت مهم i_L در این فرمول طبق معادله ۶ تعریف می‌شود [۲]:

$$i_L = \frac{D_z n F C_B}{\delta} \quad (6)$$

i_L ، جریان گذرنده از لایه اکسیدی به سمت الکترولیت است که پدیدآورنده پلاریزاسیون غلظتی است. در معادله ۶، عبارتی وجود دارند که به طور مستقیم یا غیرمستقیم بر فرایند آندایزینگ موثر هستند. D_z ضریب نفوذ اجزاء واکنش در محلول الکترولیت است که به طور مستقیم با دما در ارتباط است. C_B غلظت الکترولیت، n تعداد کوالانت الکترولیت، F ضریب فارادی و δ فاکتور تأثیرگذار به عنوان فاصله مجازی آند و کاتد است. بنابراین، پارامتر i_L نه تنها تحت تاثیر فاصله فیزیکی کاتد و آند، بلکه متاثر از میزان اغتشاش الکترولیت است [۲]. بنابراین، پلاریزاسیون غلظتی تحت تأثیر تغییرات موضعی غلظت و دما در اثر همرفت حرارتی و نفوذ غلظتی اجزا است. بدین منظور، لازم است حالت‌هایی از محیط آندایزینگ از حالت محدود تا حالتی که برای آند بی‌نهایت باشد بررسی شود. منظور از محیط محدود حالتی است که تغییرات دمای آند و غلظت نواحی اطراف آن در تبادل با الکترولیت باشد به طوری که، دما و غلظت الکترولیت با روند واکنش تغییر کند و منظور از حالت بی‌نهایت حالتی است که الکترولیت به عنوان محیط عمل کند و تغییرات دما و غلظت نواحی اطراف آند تأثیری بر الکترولیت نداشته باشد.

³ Indentor

¹ Goueffon

² Young's modulus

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- نمونه‌سازی

نمونه‌های آزمون با توجه به کاربردهای فضایی مشابه جنس ورق رویه سازه سانددویچی ماهواره‌ای از ورق آلومینیومی Al7075-T6 به ضخامت ۰/۵ mm و ابعاد ۲/۵ cm و ۱۰ cm تهیه شد. ابتدا آماده‌سازی سطح نمونه‌ها توسط محلول سدیم کربنات^۱ و تری سدیم فسفات^۲ به منظور دستیابی به زبری سطح مناسب پیش از اعمال پوشش آندیک سیاه انجام پذیرفت. به منظور بررسی اثر نسبت اندازه آند به الکترولیت، چهار ظرف به ترتیب ۲۵۰، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰۰ cm³ انتخاب شدند. داخل هر یک، اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ g/L اضافه شده و دمای هر چهار ظرف به ۲۵ °C رسید. فرایند آندایزینگ درون چهار ظرف با ولتاژ ۳۰ V توسط مبدل الکتریکی با ظرفیت ۳۰ V و ۶۰۰ A انجام شد (شکل ۱) و زمان رسیدن به پلاریزاسیون غلظتی درون چهار ظرف اندازه‌گیری شد.



شکل (۱): مبدل الکتریکی مورد استفاده در آندایزینگ

در این مطالعه، پس از پایش ظهور پدیده پلاریزاسیون غلظتی، به بررسی پارامترهای تجربی موثر و قابل تغییر در آندایزینگ پرداخته شد. سه پارامتر اصلی که قابل تغییر بوده و می‌توان با تغییر آن‌ها در نتیجه نهایی آندایزینگ سیاه تغییر حاصل کرد عبارتند از دما، دانسیته جریان و مدت زمان فرایند. دمای محلول باید در سرتاسر فرایند ثابت بماند. دانسیته جریان باید به حدی باشد که ضخامت کافی برای لایه آندیک ایجاد شود تا خواص نوری- حرارتی، خواص خوردگی و خواص سایشی را

تامین کند. بدین منظور از یک راکتور دوجداره برای امکان ایجاد جریان آبگرد دور ظرف محتوی الکترولیت استفاده شد. درب این راکتور به گونه‌ای طراحی شد که فاصله کاتد و آند در آن ثابت و یک لوله اعمال فشار هوا به داخل محلول در آن تعبیه شد. به منظور تنظیم دانسیته جریان و رسیدن به محصول نهایی مطلوب باید علاوه بر تنظیم ولتاژ به دمای الکترولیت نیز توجه کرد. جریانی که از الکترولیت می‌گذرد تابع مقاومت الکترولیت و مقاومت الکترولیت تابع دما و ظرفیت یونی آن است. ظرفیت یونی الکترولیت وابسته به جنس اسید و غلظت آن است و در حین فرایند قابل تغییر نیست. با توجه به اینکه میدان الکتریکی ایجاد شده توسط ولتاژ باعث پیشرفت فرایند شده و از سوی دیگر آندایزینگ یک فرایند گرم‌زاست و با کاهش دما پیشرفت می‌کند، بنابراین، دمای محلول باید پایین نگه داشته شود و تغییرات دانسیته جریان در تغییرات ولتاژ در مقیاس بالاتری انجام شود.

در مرحله ساخت محلول آندایزینگ ترکیب ظرف آندایزینگ بر اساس استاندارد ECSS-Q-70-03A، مطابق با جدول (۱) در نظر گرفته شده است [۱۵]. آندایزینگ در ظرف حاوی اسیدهای خورنده‌ای هم‌چون اسید فسفریک^۳، اسید کرومیک^۴ و اسید سولفوریک^۵ شامل دو واکنش متقابل تشکیل لایه آندیک و خوردگی لایه آندیک در اثر حمله شیمیایی محلول است. بنابراین، باید عوامل موثر در قدرت خوردگی اسید، به گونه‌ای کنترل شوند که اثر مخربی بر کل فرایند نداشته باشد. غلظت اسید سولفوریک در حمام ساخت نمونه‌های آندایزینگ ثابت و مطابق پیشنهاد استاندارد برابر با ۱۵۰ g/l انتخاب شد.

از یک سیستم مبدل الکتریکی با تامین توان لازم برای آندایزینگ با ولتاژ ۳۰V و امکان ریزتنظیمی جریان به طور

^۴ Chromic acid

^۵ Sulfuric acid

^۱ Sodium Carbonate

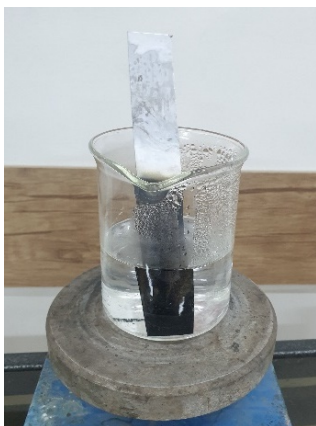
^۲ Trisodium phosphate

^۳ Phosphoric acid

غلظت 200 g/l در دمای °C (2±45) به مدت 15 min قرار گرفتند. سپس، قطعه از محلول خارج شده و با آب دیونیزه شسته شد تا محلول کبالت استات کاملاً از سطح آن حذف شود. بلافاصله، قطعه در محلول آمونیوم هیدروسولفید^۳ با غلظت 1 g/l 30 که در دمای °C (2±24) قرار گرفت تا رنگ سیاه حاصل شود (شکل (۳)). این فرایند ما بین 5 تا 15 min طول کشید. بلافاصله قطعه بدون شست و شو در محلول حاوی 5 g/l نیکل استات^۴ و 5 g/l اسید بوریک^۵ در دمای °C (1±99) قرار گرفته و به مدت 25 min نگهداری شد. واکنش بین کبالت استات و آمونیوم سولفید مطابق واکنش زیر رسوب CoS تشکیل می‌دهد:

$$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{CoS} + 2\text{CH}_3\text{COONH}_4 \quad (7)$$

در این بررسی، از سیستم کنترل دما متصل به راکتور برای ثابت نگهداشتن دمای الکترولیت استفاده شد.



شکل (۳): اعمال رنگ پوشش آندیک سیاه (مرحله سیل کردن)

۲-۲- انجام آزمون‌ها

اولین آزمون برای بررسی نمونه‌ها بازرسی چشمی قطعه آندایز شده پیش از اعمال رنگ است. تجربه آندایزینگ نمونه‌های متعدد و اعمال رنگ بر روی آن‌ها، شرایط ظاهری مناسب برای رنگ‌پذیری مطلوب یعنی ماندگاری رنگ در اثر شست و شو با الکل را تعیین می‌کند. به منظور بررسی خواص نوری-حرارتی، آزمون ضریب نشر فرسرخ و جذب خورشیدی بر اساس استانداردهای ASTM E408-ASTM E903 توسط دستگاه

⁴ Nickel(II) acetate

⁵ Boric acid

پیوسته، استفاده شد)



شکل (۴)

جدول (۱): ترکیب استاندارد حمام آندایزینگ [۱۵]

ردیف	نوع ماده شیمیایی	ملاحظات ترکیبی
۱	H ₂ SO ₄	۱۵۰ g/L
۲	کلریدها ناشی از واکنش	مقدار NaCl کمتر از ۰/۲ g/L
۳	مقدار آلومینیوم ناشی از واکنش	کمتر از ۳ g/L
۴	مقدار فلورین ناشی از واکنش	کمتر از ۰/۰۰۱ g/L



شکل (۲): تجهیزات فرایند آندایزینگ

پس از آندایزینگ، مرحله اعمال رنگ است که در این بررسی از کبالت سولفید^۱ استفاده شد. در هنگام اعمال رنگ، ابتدا قطعات به صورت خیس در محلول کبالت استات^۲ با

¹ Cobalt sulfide

² Cobalt acetate

³ Ammonium hydrosulfide

بزرگتر، می‌توانند مقدار نیکل بیش‌تری را درون خود جای دهند [۴].

بعد از برقراری اتصال الکتریکی و آغاز فرایند آندایزینگ، یک پیک در مقدار جریان هر چهار ظرف آندایزینگ مشاهده شد که برای آغاز فرایند آندایزینگ طبیعی است. در ظرف 250 cm^3 بعد از 130 s افزایش ناگهانی جریان به همراه افزایش دما مشاهده شد. در ظرف 500 cm^3 بعد از 240 s و در ظرف 2000 cm^3 بعد از 350 s علایم پلاریزاسیون غلظتی پدیدار شد. در ظرف 40000 cm^3 روند عادی انجام شد. از آنجایی که ضخامت لایه آندیک به طور مستقیم تحت تاثیر دو پارامتر اصلی زمان و دانسیته جریان قرار دارد، بنابراین، هر چه فرایند در زمان کوتاه‌تری متوقف شود، ضخامت کم‌تر شده و شرایط لازم برای رنگ‌پذیری مهیا نمی‌شود. از طرف دیگر، با افزایش حجم ظرف و افزایش زمان فرایند، ضخامت بیش‌تر شده و آمادگی سطح برای پذیرش محلول رنگ معدنی بیش‌تر می‌شود. در این مطالعه، نمونه حاصل از ظرف 250 cm^3 دارای ضخامت لایه آندیک بسیار پایین بوده که خاصیت رنگ‌پذیری نداشته و اندازه‌گیری ضریب نشر فرسرخ و جذب خورشیدی، مقاومت سایشی و مقاومت خوردگی برای این نمونه انجام نمی‌پذیرد.

با توجه به اینکه هر چهار واکنش درون محیط‌هایی بدون اغتشاش انجام شده است، شرایط تبادل حرارتی و غلظتی برای هر چهار ظرف یکسان است. هر چقدر مقدار الکترولیت بیش‌تر باشد، امکان تبادل دما و از سوی دیگر تبادل یون‌های سطحی حاصل از واکنش بیش‌تر می‌شود. بنابراین، امکان بروز پلاریزاسیون غلظتی و توقف فرایند آندایزینگ از بین رفته است [۱ و ۲].

با مشتق‌گیری از معادله ۶ بر حسب زمان رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{d i_L}{dt} = \frac{\partial D_z}{\partial t} + \frac{\partial C_B}{\partial t} - \frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (8)$$

ضریب نفوذ از معادله ۹ تبعیت می‌کند [۳]:

$$D_z = D_0 \exp \frac{-Q}{Rt} \quad (9)$$

اسپکتروسکوپی^۱ (AZ Technology TESA 2000) بر روی نمونه‌های آندایز شده و سپس اعمال رنگ شده، در شرایط زمان‌های مختلف مطابق با جدول (۲) انجام شد. در هر یک از تغییرات یک پارامتر، مابقی پارامترها شامل ولتاژ و سطح اعمال آندایزینگ ثابت در نظر گرفته شده است. تفاوت سه نمونه در زمان اعمال فرایند (s، ۲۴۰، ۳۵۰ و ۴۵ min) است.

جدول (۲): زمان وقوع پلاریزاسیون غلظتی

ردیف	حجم ظرف (cm^3)	زمان وقوع پلاریزاسیون (s)
۱	۲۵۰	۱۳۰
۲	۵۰۰	۲۴۰
۳	۲۰۰۰	۳۵۰
۴	۴۰۰۰۰	-

به منظور بررسی مقاومت پوشش در برابر محیط خوردنده با مکانیزم حمله شیمیایی، آزمون مه‌نمکی قطعات آندایزینگ سیاه مطابق با استاندارد ECSS-Q-70-03A انجام شد [۱۵]. پس از این آزمون، شرایط پذیرش شامل عدم تخریب پوشش و جدایش از سطح است. با توجه به تاثیر مستقیم پارامتر زمان بر ضخامت لایه آندیک، سه نمونه حاصل از ظرف به حجم 500 cm^3 ، 2000 cm^3 و 40000 cm^3 آماده شد.

آزمون سایش نمونه آندایزینگ سیاه توسط آزمون پین بر روی دیسک مطابق استاندارد ASTM G99 با سرعت 60 rpm و مسافت 250 m انجام شد. در این آزمون نیز سه نمونه حاصل از ظرف به حجم 500 cm^3 ، 2000 cm^3 و 40000 cm^3 تهیه شد.

۳- نتایج و بحث

نتایج بازرسی چشمی قطعه Al 7075 T6 آندایز شده پیش از اعمال رنگ با انجام متعدد نمونه‌سازی در این مطالعه نشان داد که نمونه‌های ورق آلیاژ مذکور که در اثر فرایند آندایزینگ به رنگ برنزی متمایل می‌شوند، در اثر فرایند اعمال رنگ نیز شرایط مطلوبی دارند. اگر آندایزینگ در اختلاف پتانسیل آندی بالا انجام شود، موجب افزایش قطر نانو حفرات می‌شود که این نانو حفرات

^۱ Spectroscopy

اکسیدی و میزان تخلخل به همراه قانون فارادی در نظر گرفته شود [۱۶].

جدول (۳): ضرایب جذب و نشر، درصد تخریب سطح ناشی از خوردگی و کاهش وزن ناشی از سایش نمونه‌های آندایز شده در ظروف فرایند آندایزینگ با حجم‌های مختلف پوشش آندیک

حجم ظرف (cm ³)	ضریب نشر فرو سرخ (ε)	ضریب جذب خوردشیدی (α _s)	درصد تخریب خوردگی	کاهش وزن (mg)
۵۰۰	۰/۸۴	۰/۸۷	۲۶/۱۵۴	۶
۲۰۰۰	۰/۹۰	۰/۹۱	۱۳/۹۹	۴
۴۰۰۰	۰/۹۱	۰/۹۵	۵/۲	۲

نمونه‌های آندایز سیاه پس از آزمون مهنمکی به منظور ارزیابی مقاومت پوشش در برابر محیط خورنده با مکانیزم حمله شیمیایی در آزمون شکل (۴) نشان داده شده که مشخص است، نمونه حاصل از بزرگ‌ترین حجم ظرف که پدیده پلاریزاسیون غلظتی در حین ایجاد آن اتفاق نیفتاد، در اثر محیط خورنده مهنمکی آسیبی بسیار اندکی دیده است، اما با کاهش حجم در اثر توقف فرایند در زمان‌های کم‌تر، میزان آسیب افزایش یافته است. قسمت‌های آلومینیومی که پوشش داده نشده‌اند، در هر سه حالت تخریب شده‌اند. با انجام تحلیل تصاویر با استفاده از نرم‌افزار Image Analyzer، درصد تخریب سطح محاسبه شد. روش تحلیل تصویر توسط نرم‌افزار با تغییر رنگ موضع تخریب شده نسبت به موضع سالم انجام شده است. به این صورت که یک طیف رنگی خاص به ناحیه کاملاً تخریب شده و یک طیف رنگی به ناحیه سالم تخصیص یافته، سپس، نرم‌افزار با محاسبه درصد این دو طیف و البته طیف‌های رنگی نزدیک به هر کدام، درصد نواحی سالم و تخریب شده را تعیین می‌نماید. برای نمونه حاصل از ظرف به حجم ۴۰۰۰۰ cm³ برابر با ۵/۲٪، برای نمونه حاصل از ظرف به حجم ۲۰۰۰ cm³ برابر با ۱۳/۹۹٪ و برای نمونه حاصل از ظرف به حجم ۵۰۰ cm³ برابر با ۲۶/۱۵۴٪ تخریب محاسبه شد.

با توجه به اینکه ضریب نفوذ D_z تحت تاثیر تغییرات دمایی است (معادله ۱۰)، بنابراین می‌توان معادله ۸ را به صورت معادله ۱۱ بازنویسی کرد:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dD_z}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial C_B}{\partial t} - \frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (11)$$

در صورتی که i_L با زمان افزایش یابد، یعنی نمو آن نسبت به زمان مثبت باشد، پدیده پلاریزاسیون غلظتی و توقف آندایزینگ اتفاق می‌افتد. برای پیشگیری از پلاریزاسیون غلظتی لازم است مجموع دو عبارت اول معادله ۱۱ یعنی تغییرات دما و غلظت الکترولیت با زمان مساوی یا کم‌تر از تغییرات فاصله مجازی آند و کاتد با زمان باشد. با توجه به ثبات محلول در این آزمون و عدم اغتشاش، تغییرات فاصله آند و کاتد با زمان نیز صفر است، بنابراین، تغییرات دما و غلظت در فصل مشترک باید صفر یا ناچیز باشد. در ظرف ۴۰۰۰۰ cm³ با توجه به اینکه ظرفیت تبادل یونی و دمایی با محیط بالاست، تغییر غلظت و دما با پیشرفت واکنش اتفاق نمی‌افتد و در کل i_L افزایش نیافته و پلاریزاسیون غلظتی اتفاق نمی‌افتد.

نتایج اندازه‌گیری ضرایب جذب و نشر در جدول (۳) ارائه شده است. با افزایش حجم ظرف و در نتیجه افزایش زمان، فرایند محلول حاوی رنگ در عمق حفرات قرار گرفته و هر چه حفرات عمیق‌تر باشند، نشست رنگ و ماندگاری آن بیش‌تر است. از طرف دیگر، دفع نور انحرافی در آن بیش‌تر است. اندازه دهانه حفرات که در اثر خوردگی حمله شیمیایی لایه آندیک توسط محلول اسیدی الکترولیت اتفاق می‌افتد، با گذشت زمان بیش‌تر شده و از طرف دیگر از ضخامت لایه و عمق ستون‌ها کاسته می‌شود، از این‌رو، ماندگاری و نشست محلول رنگ در لایه آندیک کم‌تر شده و بنابراین خواص نوری- حرارتی آن کاهش می‌یابد. وجود خطی بودن ضخامت لایه نسبت به افزایش زمان، نشان می‌دهد که بازده آندایزینگ با افزایش بیش از حد زمان کاهش یافته و به عبارتی دیگر، از تبعیت قانون فارادی خارج می‌شود. عامل اصلی خروج از حالت خطی، رشد لایه آندی بر روی سطح آلومینیوم و افزایش سرعت حلالیت اسید گزارش شده است. این بدان معناست که در محاسبه افزایش ضخامت لایه اکسیدی با زمان، باید میزان حلالیت اسید، فشرده یا متخلخل بودن لایه

در این مطالعه، با انجام آندایزینگ در چهار ظرف به حجم‌های ۲۵۰، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و 40000 cm^3 و اندازه‌گیری زمان توقف فرایند خواص لایه آندیک حاصل از اعمال رنگ محلول معدنی بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش حجم ظرف مدت زمان فرایند طولانی‌تر شده و ضخامت لایه نیز افزایش می‌یابد که باعث بهبود خواص نوری- حرارتی، سایش و خوردگی می‌شود. بنابراین، جریان همرفت در انتقال دما و یون‌های آزاد شده از سطح اثر مستقیم بر تداوم فرایند می‌گذارد. با افزایش ضخامت لایه آندیک، خواص رنگ‌پذیری بهبود یافته و ضریب جذب و نشر افزایش می‌یابد. خواص سایشی و مقاومت به خوردگی در محیط مهنمکی نیز با افزایش ضخامت بهبود یافت.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (۴): نمونه‌های آندایز سیاه پس از آزمون مهنمکی حاصل از ظرف به حجم، (الف) 40000 cm^3 (ب) 2000 cm^3 و (ج) 500 cm^3

نتایج آزمون سایش نشان می‌دهد که نمونه حاصل از ظرف به حجم 500 cm^3 دارای بیش‌ترین کاهش وزن در اثر سایش، نمونه حاصل از ظرف به حجم 2000 cm^3 کاهش وزن کم‌تر و در نهایت نمونه حاصل از ظرف به حجم 40000 cm^3 دارای مقاومت سایشی بیش‌تری است (جدول (۳)، شکل (۵)).



(ج)

(ب)

(الف)

شکل (۵): نمونه آندایز سیاه بعد از آزمون سایش حاصل از ظرف به حجم، (الف) 500 cm^3 (ب) 2000 cm^3 و (ج) 40000 cm^3

۴- نتیجه‌گیری

۵- مراجع

1. S. N. Kumar, L. K. Malhotra, and K. L. Chopra, "Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers," *Solar energy materials*, vol. 7, no. 4, pp. 439-452, 1983.
2. J. M. Runge, *The metallurgy of anodizing aluminum*, Cham: Springer International Publishing, 2018.
3. H. Takahashi, K. Fujimoto, and M. Nagayama, "Effect of pH on the distribution of anions in anodic oxide films formed on aluminum in phosphate solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, no. 6, p. 1349, 1988.
4. M. S. de Miera, M. Curioni, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 7, pp. 2489-2497, 2010.
5. J. H. Osborn, *Understanding and specifying anodizing*, OMW Corporation, 2014.
6. S. Motahari, *Surface Passivation of CIGS Solar Cells by Atomic Layer Deposition*, 2013.
7. F. Capasso, G. F. Williams, "A proposed hydrogenation/nitridization passivation mechanism for GaAs and other III-V semiconductor devices, including InGaAs long wavelength photodetectors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, no. 4, p. 821, 1982.
8. B. Bobic, S. Mitrovic, M. Babic, I. Bobic, "Corrosion of metal-matrix composites with aluminium alloy substrate," *Tribology in industry*, vol. 32, no. 1, p. 3, 2010.
9. M. Specification, *Anodic coatings for aluminum and aluminum alloys*, MIL-8625. 1993
10. M. M. Finckenor, *Materials for spacecraft (No. M16-5055)*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2018.
11. M. Abd El-Hameed, Y. A. Abdel-Aziz, F. S. El-Tokhy, "Anodic coating characteristics of different aluminum alloys for spacecraft materials applications," *Materials Sciences and Applications*, vol. 8, no. 2, pp. 197-208, 2017.
12. K. Sharma, H. Bhojraj, V. K. Kaila, H. Narayanamurthy, "Anodizing and inorganic black coloring of aluminum alloys for space applications," *Metal Finishing*, vol. 95, no. 12, pp. 14-20, 1997.

13. Y. Goueffon, C. Mabru, M.Labarrère, L.Arurault, C. Tonon, P. Guigue, "Mechanical behavior of black anodic films on 7175 aluminium alloy for space applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no.6-7, pp.1013-1017, 2009.
14. Y. Goueffon, L. Arurault, C. Mabru, C. Tonon, and P. Guigue, "Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 11, pp. 5145-5151, 2009.
15. ESA ECSS-Q-70-03A, *Black anodizing of metals with inorganic dyes*, 2006. <http://www.ecss.nl>.
16. J. Salmi, J. P. Bonino, R. S. Bes, "Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers," *Journal of materials science*, vol. 35, pp. 1347-1351, 2000.