تأثیر دما، ولتاژ، زمان آندایزینگ و اعمال پوشش الکترولس نیکل-فسفر روی رفتار خوردگی و سختی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲٤

مسعود سلطانی^۱*، علی شفیعی^۲، ریحانه علیر مضانی^۱، سعید اخوان^۱ ۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران ۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران * عهدهدار مکاتبات:Masoud.soltani@ma.iut.ac.ir (تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۲۶)

چکیده: به منظور بهبود خواص سطحی و درنیجه کاربرد بیشتر آلومینیم و آلیاژهای آن در صنایع مختلف بخصوص هوافضا از روش های مختلف پوشش دهی استفاده می شود. آندایزینگ و آبکاری الکترولس از روش های پر کاربرد برای این هدف است. در پژوهش حاضر ابتدا اثر دما و ولتاژ آندایزینگ بر خواص لایه اکسید سطحی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ و کاهش دما، ضخامت و زبری سطح افزایش یافت؛ اما یک ولتاژ بهینه (۴۵۷) برای دستیابی به بیشترین سختی در تمامی دماها به دست آمد. مطالعه ضخامت و سختی نمونه بهینه نیز حاکی از افزایش این دو پارامتر با افزایش زمان داشت. بررسی های صورت گرفته به وسیله میکروسکوپ الکترونی نشرمیدانی (FESEM) نیز نشان داد با کنترل دقیق شرایط آندایزینگ می توان به ساختاری با نانو سلول های منظم دستیافت. انجام آندایزینگ دومر حلهای نیز نظم سلول های لایه اکسیدی را به طور قابل ملاحظهای افزایش داد. همچنین بررسی های صورت گرفته به وسیله میکروسکوپ الکترونی (EESEM) می نظم سلول های لایه اکسیدی را به طور انرژی (EDS) و پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که امکان ایجاد پوشش الکترولس نیکل خسفر بر آلیاژ آلومینیم آندایز شده به خوبی وجود دارد. برای مقایسه رفتار خوردگی پوشش های استفاده شد. نتایج حاکی از مقاومت به خوردگی بالای شده به خوبی وجود دارد. برای مقایسه رفتار خوردگی پوشش های (اکترولس نیکل خسفر بر آلیاژ آلومینیم آندایز شده به خوبی و جود دارد. برای مقایسه رفتار خوردگی پوشش های (اکترولس نیکل خسفر بر آلیاژ آلومینیم آندایز شده به خوبی و جود دارد. برای مقایسه رفتار خوردگی پوشش های (اکترولس نیکل خسفر بر آلیاژ آلومینیم آندایز شده به نماین داد که بیشترین منایسی از روش پلاریزاسیون و برون یابی تافل استفاده شد. نتایج حاکی از مقاومت به خوردگی بالای آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ در حضور پوشش الکترولس نیکل – فسفر بر آلیاژ آندایز شده می باشد. عملیات حرارتی نمواهد از مقاومت به خوردگی بالای مختلف نشان داد که بیشترین سختی پوشش نیکل – فسفر بر آلیاژ آندایز شده می باشد. عملیات حرارتی نمواهد آمد و زمان

> **واژههای کلیدی:** آلومینیم ۲۰۲۴، آندایزینگ، سختی، نیکل-فسفر، خوردگی.

۱- مقدمه

آلومینیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص خوب مانند چگالی پایین، استحکام مناسب و هدایت الکتریکی و حرارتی بالا قابلیت استفاده در انواع کاربردها را دارد [۱]؛ اما سختی و مقاومت سایشی کم، مشکلات روغنکاری و نیاز به مقاومت

خوردگی بالاتر در برخی موارد باعث محدودیت استفاده از آلومینیم میشود؛ بنابراین برای رفع این مشکلات و بهبود هر چه بیشتر خواص سطحی آن از روشهای مختلف پوشش دهی استفاده میشود [۳–۲].

یکی از این روش ها، آندایزینگ است که در آن فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح توسط یک واکنش الکتروشیمیایی در الکترولیت هایی نظیر اسیدسولفوریک، فسفریک و اگزالیک یا مخلوط آن ها در یک یا دو مرحله رشد می کند [۴ – ۵].

آندایز کردن باعث تغییر ساختار میکروسکوپی بافت سطح و تغییر ساختار کریستالی فلز در نزدیک سطح می شود. لایه اکسیدی حاصل از آندایز از دو بخش تشکیل شده است: لایه نازک تشکیلشده بر سطح آلومینیم که به لایه سدی معروف است و لايه ضخيم متخلخل خارجي [۴]. تحقيقات انجامشده نشان میدهد که ویژگیهای این پوشش ازجمله خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی آن به ضخامت، زبري و ميزان نظم حفرات اين لايه متخلخل بستگي دارد [۷ – ۸]. از طرفی چگونگی تغییرات ضخامت، سختی و زبری پوشش اکسیدی به شرایط پوشش دهی به خصوص ولتاژ، زمان، دما، فاصله آند و کاتد و غیره بستگی دارد. در این میان، چگونگی تغییرات پوشش به خصوص سختی و ضخامت آن با دو پارامتر دما و ولتاژ همیشه یک چالش جذاب بوده است [۱۲–۹]. مطالعات نشان داده است که در شرایط متفاوت ِ آندایزینگ شامل محلول های مختلف و محدوده تغییرات ولتاژ و دماهای متفاوت ممکن است دو پارامتر ولتاژ و دمای آندایزینگ باعث افزایش یا کاهش ضخامت و سختی لایه اکسیدی آلومینیم شوند [۱۶–۱۲]. تابهحال تأثير ولتاژ و دما به ترتيب در محدوده ۳۵ تا ۶۵ ولت و ۵ تا۲۰ درجه سانتی گراد بر آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ در محلول مخلوط اسيداگزاليک- اسيدسولفوريک بررسي نشده است.

یکی از ویژگیهای آندایزینگ این است که می توان با پر کردن حفرات یا اعمال پوشش ثانویه روی پوشش متخلخل حاصل از آندایزینگ با روشهایی مانند سل ژل، الکتروانباشت، رسوبشیمیایی بخار، رسوب فیزیکی بخار و الکترولس خواص اپتیکی، مکانیکی و رفتار خوردگی سطح را بهبود داد. در میان این روشها، آبکاری الکترولس به دلیل عدم استفاده از جریان خارجی، عدم نیاز به شرایط

ویژه (مانند خلأ)، یکنواختی و خواص مکانیکی مناسب مورد توجه قرار گرفته است [۲۰–۱۷]. پوشش های الکترولس Pi به دلیل مقاومت به خوردگی بالا، قابلیت عملیات حرارتی با توجه به خواص موردنیاز و امکان ترمیم این پوشش ها از اهمیت بالایی برخوردار می باشند. به همین خاطر این پوشش ها کاربردهای زیادی در صنایع گوناگون مانند هوافضا، نفت و گاز و الکترونیک منایع آندایز شده می تواند باعث بهبود خواص سطحی آلومینیم آندایز شده و بیشتر شدن کاربرد این فلز بخصوص در صنایع هوافضا شود.

در این پژوهش ابتدا به بررسی تأثیر دما و ولتاژ آندایزینگ بر روی ضخامت، سختی و زبری پوشش اکسیدی در فرایند آندایزینگ یک مرحلهای آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ پرداخته شد. سپس تأثیر آندایزینگ دومرحلهای بر روی نظم لایه اکسیدی بررسی شد. درنهایت هم تأثیر اعمال پوشش Ni-P بر روی آلومینیم آندایز شده و عملیات حرارتی پوشش هیبریدی حاصل در دماها و زمانهای مختلف موردمطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق ۱-۲-آمادهسازی زیرلایه

نمونه ها از جنس آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ با ترکیب شیمیایی ذکرشده در جدول ۱ به صورت دیسکی شکل با قطر و ضخامت به ترتیب ۱۲ و ۱ میلی متر تهیه شدند. سپس نمونه ها تا سنباده ۴۰۰۰ آماده سازی سطحی شده و با استفاده از پودر آلومینا ۱ میکرونی پولیش شدند. برای اطمینان از بین رفتن آلودگی ها و چربی زدایی کامل، زیر لایه ها در حمام سود ۵۰ گرم بر لیتر همراه با آلومینیم حل شده در حد اشباع در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ دقیقه فروبرده شدند. سپس برای فعال سازی سطح، زیر لایه ها در دمای محیط و به مدت ۱ دقیقه در حمام اسید نیتریک ۳۰٪ وزنی غوطه ور شدند. پوشش دهی یعنی دما و ولتاژ به همراه کدگذاری نمونهها در جدول ۲ آورده شده است. تأثیر زمان بر ضخامت و سختی نمونه بهینه (نمونهای که دارای بیشترین سختی بود) نیز در طی فرایند آندایزینگ بررسی شد. بهمنظور بررسی تأثیر آندایزینگ دومرحلهای روی نظم نانو سلولها، نمونهها در شرایط مشابه آندایزینگ یک مرحلهای تا مدتزمان ۶۰ دقیقه آندایز شده، سپس برای حذف پوشش ایجادشده، نمونه در حمامی از اسید کرومیک و فسفریک فروبرده شد امینده در حمامی از اسید کرومیک و فسفریک فروبرده شد زیرلایه مطابق با شرایط از پیش تعیین شده که در بالا گفته شد، ایجاد شدند.

۲-۲- فرایند آندایزینگ

برای انجام فرایند آندایزینگ از یک راکتور در داخل حمام خنگ کننده Lauda استفاده شد. راکتور از قسمتهای مختلفی تشکیل شده است که به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. بدنه راکتور و همزن از جنس تفلون طراحی شده و به وسیله یک موتوربرقی (آرمیچر) به حرکت درمی آید. محل قرار گیری نمونه (به عنوان آند) فلنجی است که در آن نمونه توسط یک اورینگ آب بندی می شود و در پشت نمونه نیز قرص مسی قرار دارد که باعث انتقال الکترونی در حین فرایند آندایز می شود. محلول مورداستفاده برای آندایزینگ مخلوط اسید اگزالیک ۲/۰ مولار – اسید سولفوریک ۵۵/۰ مولار، جنس کاتد آلومینیم خالص و زمان آندایزینگ ۳ ساعت در نظر گرفته شد. دیگر شرایط

جدول (۱): ترکیب شیمیایی زیرلایه

| Cr | Zn | Ni | Mg | Mn | Cu | Fe | Si | Al | نام عنصر |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-----------|
| •/•19 | •/٣•۴ | •/1•٣ | 1/391 | •/431 | 4/397 | •/۴۹۲ | •/۴۸۳ | بالانس | درصد وزني |



شكل (۱): محل فرايند آندايزينگ (راكتور) بهصورت شماتيك.

جدول (۲): کدگذاری نمونه های آندایزینگ

| ۲۰ | 10 | ۱۰ | ٥ | دما (C°) ولتاژ(V) |
|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| A2035 | A1535 | A1035 | A0535 | ٣٥ |
| A2045 | A1545 | A1045 | A0545 | ٤٥ |
| A2055 | A1555 | A1055 | A0555 | 00 |
| A2065 | A1565 | A1065 | A0565 | ٦٥ |

جدول (۳): جزئیات فرایند حذف پوشش اکسیدی آندی

| زمان | دما | محلول |
|-----------|-------|---|
| 10-20 min | 70 °C | 1.8% wt Cr ₂ O ₃ + 6% wt H ₃ PO ₄ |

Ni-P فرايند آبكاري الكترولس

در پایان مرحله قبل نمونهای که بیشترین سختی را دارا بود بهعنوان یک زیر لایه برای بررسی پوشش نیکل-فسفر بر روی آن انتخاب شد. از آنجاکه پوشش آندایز، اکسیدی است، بنابراین بهعنوان یک زیرلایه غیرفلزی با فعالیت كاتاليكي غير ذاتي در پوشش دهي الكترولس ميباشد [۲۲]؛ بنابراین قبل از ورود به محلول الکترولس با استفاده از حمام الكتريكي نيكل (الكتروكالرينگ نيكل) با شرايط نشان دادهشده در جدول ۴ لایهناز کی از نیکل بر روی سطح آندایز شده، ایجاد شد. جهت ایجاد پوشش الکترولس نیکل-فسفر از محلول تجاری الکترولس SLOTONIP 70A ساخت شركت اشلوتر آلمان استفاده شد. اجزاى اصلی این حمام شامل ۷ گرم بر لیتر سولفات نیکل و ۴۵ میلی لیتر بر لیتر هیپوفسفید سدیم به عنوان عامل احیاکننده بود. pH محلول ۴/۶ و دمای آبکاری ۸۶ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. کلیه نمونههای پوشش دادهشده به مدت یک ساعت در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند و تأثیر دمای

۳۰

که بیشترین سختی را دارا بود (نمونه بهینه) در زمانهای ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. عملیات حرارتی بر روی سختی نمونهها موردمطالعه قرار گفت. سپس تأثیر زمان عملیات حرارتی بر روی نمونهای

جدول (۴): ترکیب شیمیایی و شرایط کاری حمام الکتریکی نیکل

| کاتد | آند | زمان | دانسيته جريان | درجه حرارت | اسید کلریدریک | کلرید نیکل | پارامترهای حمام |
|------|------------|------|---------------------|------------|---------------|------------|--------------------|
| قطعه | نيكل تجارى | ۶• s | ۴ A/dm ² | دمای اتاق | ۲۵۰ mL/L | 14. g/L | مقادير مورداستفاده |

٤-٢- مشخصه يابي

لايه AAO (Anodic Aluminium Oxid) حاصل از آندایزینگ از دو جهت، پشت و مقطع عرضی پوشش بهوسيله FESEM مدل Hitachi-S4160 موردمطالعه قرار گرفت. آرایش ستونی نانوحفرات با بررسی میکروسکوپی سطح مقطع شكست پوشش،ها مطالعه شد. بدين منظور نمونهها روی شیشهای نازک چسبانده شدند. سپس درون محلول اشباع از سولفات مس در دمای اتاق غوطهور شدند تا زیرلایه آلومینیمی حذف شود و تنها پوشش چند میکرونی از آن باقی بماند. برای بررسی سطوح نمونهها از دستگاه SEM مدل Philips-XL30 استفاده شد. تعیین عناصر موجود در پوششها نیز از آنالیز EDS با استفاده از دستگاه Seron AIS 2300 صورت گرفت. بهمنظور بررسی فازهای موجود در پوشش نمونهها از دستگاه آنالیز پراش پرتوایکس مدل Philips X'pert MPD استفاده شد. پرتو مورداستفاده (°Cu Ka (۱/۵۴۰۵ A°) بود. نرخ روبش دستگاه همجهت تعيين فازها Ideg/min تعيين شد. زبری نمونهها با دستگاه زبری سنج Mitotoyo در طول ۵ میلیمتر اندازه گیری شد. بررسی ضخامت نمونهها نیز با استفاده از دستگاه ضخامت سنج پرتابل جریان گردابی مدل CEM DT-156 انجام شد. سختی سطح نمونهها بهوسیله دستگاه ریز سختی سنج Wilson مدل402MVD با نیروی ۵۰ گرم، اندازه گیری شد. مطالعه مقاومت به خوردگی نمونهها به کمک آزمون پلاریزاسیون تافل انجام شد. برای رسیدن به شرایط پایا قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل، هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵ NaCl درصد وزنی قرار گرفت و سپس آزمون انجام شد. این آزمون در محدوده پتانسیل ۲۵۰mV کمتر و ۵۰۰mV بیشتر از پتانسیل مدارباز و

با سرعت روبش ۰/۰۰۱۷/s انجام گرفت. در این شرایط هر یک از نمونهها بهعنوان الکترود کاری بستهشده و الکترود کالومل اشباع و الکترود پلاتینی بهعنوان الکترودهای مرجع و شمارنده جهت تکمیل مدار و انجام آزمایش به کار گرفته شدند.

۳- بحث

1-۳- بررسی ضخامت پوششها

نتایج حاصل از اندازه گیری ضخامت پوششها در شکل (۲-الف) قابل مشاهده است. حداکثر ضخامت (۶۷ میکرومتر) مربوط به نمونه آندایز شده در دمای ۵ درجه سانتی گراد و ولتاژ ۶۵ ولت است، درحالی که کمترین ضخامت مربوط به نمونه با شرایط دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و ولتاژ ۳۵ ولت است (۱۷ میکرومتر). این موضوع نشان میدهد که با افزایش ولتاژ و کاهش دمای پوشش دهی بهطور همزمان ضخامت پوشش افزایش خواهد یافت [۵]. نمونه آندایز شده در ولتاژ ۳۵ ولت با کاهش دما افزایش ضخامت چشمگیری نداشته است و ضخامتش حداکثر ١٣ ميکرومتر افزايش يافته است؛ اما نمونه آندايز شده با ولتاژ ۶۵ ولت در اثر کاهش دما تا ۳۴ میکرومتر افزایش ضخامت از خود نشان داده است؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت که اگر دما کاهش پیدا کند و ولتاژ در حد کافی نباشد، افزایش ضخامت چندان زیاد نخواهد بود. درواقع برای افزایش ضخامت وجود هر دو پارامتر دما و ولتاژ بهطور همزمان ضروري است. شكل ۲-ب رابطه خطي ضخامت بازمان آندایزینگ برای نمونه بهینه A0545 را نشان میدهد. این ویژگی برای بهبود خواص مکانیکی و خوردگی آلومینیم آلیاژی ۲۰۲۴ بسیار حائز اهمیت است. با

اعمال پوشش الکترولس بر روی نمونه بهینه (A0545) به مدت ۱ ساعت نیز ضخامت پوشش هیبریدی AAO/Ni-P برای مدتزمان ۱ ساعت، ۶۰ میکرومتر شد.

۲-۳- بررسی سختی پوششها

با توجه به شکل ۳-الف، مشاهده می شود که در تمام دماهای آندایزینگ افزایش ولتاژ تا ۴۵ ولت سبب افزایش سختی سطح شده و افزایش بیشتر ولتاژ با کاهش سختی همراه است. درواقع در زمان ثابت پس از رسیدن به ولتاژی مشخص، چگالی جریان افت شدیدی از خود نشان می دهد که درنتیجه آن اضافه ولتاژ صرف بزرگ شدن نانو حفرات تشکیل شده در حین فرایند آندایزینگ و منجر به کاهش میکرو سختی خواهد شد [۲۳].



همچنین در تمام ولتاژهای اعمالی کاهش دمای فرایند با افزایش سختی همراه است. این افزایش سختی به خاطر این است که با کاهش دما قدرت حل کنندگی الکترولیت کمتر می شود و منجر به کاهش تخلخل یوشش می گردد [۷]. سختی پوشش های ایجادشده در ولتاژ ۳۵ ولت در هرکدام از دماها دارای سختی کمتر از ۳۰۰ ویکرز است. این موضوع نشان میدهد که ولتاژ ۳۵ ولت در دمایی که هرچند مناسب باشد سختي بالايي نتيجه نخواهد داد. درنتيجه براي به دست آوردن سختي بالانياز به ولتاژ بالايي است تا نمونه آندایز سخت شود؛ بنابراین بین دما و ولتاژ یوشش دهی با میکروسختی مقداری بهینه وجود دارد و حالت بهینه برای یوشش دهی مربوط به نمونه A0545 است که دارای سختی ۳۸۵ ویکرز میباشد. تغییرات سختی نمونه A0545 در طی فرايند آندايزينگ حاكى از داشتن رابطه مستقيم بين سختى نمونه و زمان آندایزینگ میباشد (شکل۳-ب). این نتایج با تغییر شرایط آندایزینگ تغییر چندانی نمی کند. دلیل این افزایش سختی بیشتر شدن ضخامت و فشردگی يوشش اكسيدي با گذشت زمان آندايزينگ ميباشد [٧]. درنهایت هم پس از اعمال پوشش الکترولس بر روی نمونه بهینه سختی پوشش هیبریدی (بدون عملیات حرارتی) ۷۴۲ ويكرز شد.





شکل (۳): الف) تأثیر دما و ولتاژ بر روی میکروسختی و ب) تغییرات سختی نمونه بهینه A0545 برحسب زمان آندایزینگ یک مرحلهای.

۳-۳- بررسی زبری پوشش ها

نتایج زبری پوشش ها در جدول ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، با کاهش دما و افزایش ولتاژ زبری سطح نمونه ها افزایش یافته است، درنتیجه هرچه پوشش به سمت سخت شدن پیش رود، میزان زبری سطح و درنتیجه قدرت جذب پوشش اکسیدی افزایش خواهد یافت که در تطابق با نتایج تحقیق مشابه می باشد [۵]. در واقع هرچقدر زبری سطح لایه اکسیدی بیشتر شود امکان ایجاد پوشش ثانویه بر روی آن و تولید پوشش های هیبریدی با خواص بهتر بیشتر خواهد بود. به دلیل مورفولوژی گنبدی شکل و پستی بلندی های سطح پس از اعمال پوشش الکترولس، زبری پوشش هیبریدی (مقدار هم) از ۲۰۲۱، میکرومتر (نمونه AAO) به ۱/۰۳۰ میکرومتر (نمونه P-۱/۱۹) افزایش یافت.

جدول (۵): زبری متوسط پوشش اکسید آلومینیم آندی بهدست آمده در

| شرایط آندایزینگ یک مرحلهای متفاوت | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|--------|---------------------|--|--|--|--|
| A0565 | A0555 | A0545 | A0535 | نمونه | | | | |
| •/۵٧٨ | •/544 | •/471 | •/٣۵١ | R _a (µm) | | | | |
| A1065 | A1055 | A1045 | A1035 | نمونه | | | | |
| •/496 | •/431 | •/٣٩١ | • /٣٣٢ | R _a (µm) | | | | |
| A1565 | A1555 | A1545 | A1535 | نمونه | | | | |
| •/۴•۲ | ۰/۳۸۵ | •/٣•٢ | •/٢۵١ | $R_a(\mu m)$ | | | | |
| A2065 | A2055 | A2045 | A2035 | نمونه | | | | |
| • /٣٨٨ | •/٣١۵ | ٠/٢٧٥ | •/149 | R _a (µm) | | | | |

٤-٣- بررسی مورفولوژی پوشش

تصاوير FESEM مربوط به نمونه A0545(نمونه بهينه) میباشد که دارای بیش ترین سختی بود. شکل ۴-الف مربوط به سطح مقطع پوشش آندایزینگ یک مرحلهای میباشد که سلولهای آندایزینگ مشخص هستند. لایه حائل یا همان مجموعه شش ضلعی ها در تصویر تهیه شده از پشت پوشش اکسیدی کاملاً قابل مشاهده هستند (شکل ۴-ب). با انجام فرایند آندایزینگ دومرحلهای نظم بهتری در مقایسه با تکمرحلهای به دست آمد. این افزایش نظم سلول ها در شکل ۵-الف که مربوط به آندایزینگ دومرحلهای نمونه A0545 میباشد، کاملاً واضح است. دلیل این موضوع آن است که وقتی جوانههای اکسید آلومینیم آندی تشکیل شده و رشد میکنند، لایه حائل که در انتهای پوشش است، شکل هلالی مانندی خواهد داشت و درنتیجه روی آلومینیم زیرلایه نیز جای این هلالیها خواهد ماند. درنتيجه ساختار بهدستآمده پسازآن يک ساختار زبر و دارای برجستگی و فرورفتگیهایی خواهد بود. پس از اتمام مرحله اول آندایزینگ، وقتی لایه اکسید آلومینیم آندی ایجاد شده در مرحله اول حذف می شود، ساختار زبر مربوط به زیرلایه آلومینیمی باقی میماند و با انجام مرحله دوم از فرایند آندایزینگ جوانههای اکسید آلومینیم آندی بر روی این زبریها رشد کرده و شکل آنها را به خود می گیرند. با رشد این جوانهها روی این الگو، ساختار نظم بهتر و رشد یکپارچهای تا اتمام فرایند آندایزینگ خواهد داشت (شکل۶) [۸ و۲۵]. تصویر ۵-ب مربوط به پشت سلولهای

شش گوش ایجادشده برای آندایزینگ دومرحلهای نمونه A0545 میباشد. مشاهده میشود که فضای خالی بین

سلولی در این نمونه در مقایسه با نمونههای آندایزینگ تکمرحلهای (شکل۴–ب) از بین رفته است.



شکل (۴): تصاویر FESEM از (الف) مقطع و (ب) پشت پوشش اکسیدی نمونه A0545 آندایزینگ یک مرحلهای.



شكل (۵): تصاوير FESEM از (الف) مقطّع و (ب) پشت پوشش اكسيدى نمونه A0545 آندايزينگ دومرحلهاى.



شکل (۴): شماتیک چگونگی تأثیر آندایزینگ دومرحلهای [۸].

مورفولوژی سطح پوشش اکسیدی مربوط به نمونه A0545 در شکل ۷ نشان داده شده است. این پوشش همانطور که انتظار میرفت دارای ویژگی اصلی مربوط به پوشش های اکسیدی یعنی متخلخل بودن میباشد [11].

در طی نشاندن نیکل بر روی لایه آندایز که قبل از فرایند الکترولس انجام شد، اتمهای نیکل در انتهای حفرات لایه اکسیدی رسوب میکنند. جوانهزنی پوشش نیکل-فسفر بر روی این نقاط به دلیل ساختار کریستالی مشابه آغاز می شود و سپس از کف تا بالای سلولهای آندایزینگ رشد میکنند. در واقع به کمک فرایند الکتروکالرینگ در حمام میکنند. در واقع به کمک فرایند الکتروکالرینگ در حمام مهیا می شود [۲۶]. مورفولوژی گنبدی شکل پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر روی آلومینیم آندایز شده می باشد [۲۷]. همچنین تصویر سطح مقطع این پوشش ضخامت ۶۰ میکرومتر این پوشش را تأیید میکند (شکل ۸–ب).

٥-٣- آناليز پوششها

نتایج حاصل آزمون XRD در شکل ۹ آورده شده است. همان طور که مشخص است، در هر دو پوشش AAO و AAO/Ni-P بیشتر پیکها مربوط به زیر لایه آلومینیمی با ساختار AAO/Ni است. با رسوب پوشش الکترولس بر روی نمونه آندایز شده، تپه پهنی در الگوی مربوطه ظاهر می گردد که به خاطر حضور فاز غیر کریستالی Ni-P میباشد. همچنین لایه آندایز نیز ممکن است بر این موضوع اثر گذار باشد [۸۸]؛ اما از آنجا که در گراف پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه آندایزشده اثری از ساختار آمورف زیرلایه نیست بنابراین احتمالاً این پیک پهن فقط مربوط به پوشش الکترولس نیکل فسفر میباشد. چنین پیکی برای پوشش های الکترولس نیکل فسفر متداول است [۷۲].

اطلاعات بیشتر بر روی پوشش ها بهوسیله آنالیز EDS به دست آمد. آنالیز EDS گرفته شده از سطح لایه اکسیدی نمونه A1035 در شکل ۱۰–الف نشان داده شده است. نتایج این آنالیز علاوه بر آلومینیم و اکسیژن که به خاطر پوشش

اکسیدی (آلومینا) است نشاندهنده وجود گوگرد در پوشش میباشد. گوگرد موجود در پوشش ناشی از یونهای سولفات (²-SO²) است که در اثر آندایزینگ در الکترولیت حاوی اسیدسولفوریک در پوشش به دام افتادهاند [۸]. پوشش هیبریدی نهایی نیز حاوی ۹۱/۲۷ درصد وزنی نیکل و ۳۸/۸ درصد وزنی فسفر بوده است (شکل ۱۰–ب)؛ بنابراین پوشش جزء پوشش های الکترولس فسفر متوسط بوده است.



شکل (۷): تصویر SEM از سطح پوشش اکسیدی نمونه A0545.



شکل (۸): تصاویر SEM از (الف) سطح و (ب) مقطع پوشش هیبریدی AAO/Ni-P.







شکل (۱۰): نتایج آنالیز EDS از پوشش الف) AAO و ب) هیبریدی AAO/Ni-P.

میباشد [۳۰ – ۳۱]. همچنین مقایسه دانسیته جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی نمونه ها نشان می دهد که فرایند آندایزینگ، رفتار خوردگی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ را بهبود بخشیده و با اعمال پوشش الکترولس نیکل فسفر بر روی این پوشش کمترین نرخ خوردگی و بالاترین مقاومت به خوردگی حاصل می شود. به طورکلی ضخامت و ساختار (تخلخلها) پوشش دو عامل مهم و تأثیرگذار بر رفتار ضخامت پوشش ها محسوب می شوند. به طوری که هرچه ضخامت پوشش می ساختار پوشش متراکم تر باشد، عملکرد خوردگی پوشش مطلوب تر می باشد [۳۲]؛ بنابراین همان طور که در بخش بررسی مورفولوژی توضیح داده شد، پوشش آندایزینگ زبر، متخلخل و دارای برجستگی و فرورفتگی های بسیاری بوده که از مشخصه های پوشش های

۲-۳- بررسی رفتار خوردگی منحنیهای پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ بدون پوشش، با پوشش آندایزینگ و همچنین پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر آلیاژ آندایز شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. دادههای بهدستآمده از برونیابی تافل منحنیهای پلاریزاسیون نظیر دانسیته جریان خوردگی (icor)، پتانسیل خوردگی (corr)، شیبهای آندی و کاتدی (β و مβ) در جدول ۶ ارائه شده است. مقادیر مقاومت به خوردگی تمونهها نیز توسط رابطه استرن-گری [۲۹] محاسبه و در بدول ۶ آورده شده است. مطابق جدول ۶، مقادیر Fcor پوششها نسبت به زیرلایه آلومینیمی بیشتر است و این مقدار برای پوشش AAO/Ni-P بسیار نجیب است که بیانگر پایداری آندی بالای پوشش در معرض محیط خورنده

اکسیدی محسوب می شود که با اعمال لایه الکترولس نیکل-فسفر روی آن مورفولوژی متراکم گنبدی شکل حاصل می شود. ساختار متراکم و همچنین ضخامت بیشتر پوشش AAO/Ni-P منجر شده پوشش رفتار سدی مؤثرتری در مقابل هجوم یونهای مخرب از خود نشان دهد و از زیرلایه به طور کامل محافظت کند.

قابل ذکر است، همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می شود، با اعمال پوشش بر زیرلایه آلومینیمی، دانسیته جریان رویین شدن کاهش می یابد. دانسیته جریان رویین شدن کم پوشش ها نشان دهنده عملکرد حفاظتی خوب آن ها در برابر خوردگی حفره ای زیرلایه در شرایط انجام آزمون است [۳۳].



| | يو شش ها. | ه و | زيرلاي | سيو ن | يلاريزا | حنىهاي | (۱۱): منح | شكل |
|--|-----------|-----|--------|-------|---------|--------|-----------|-----|
|--|-----------|-----|--------|-------|---------|--------|-----------|-----|

جدول (۶): داده های به دست آمده از منحنی های پلاریز اسیون توسط

| برونيابي تاقل | | | | | | | | | |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|------------------------|--|--|--|--|
| $egin{array}{c} R_p \ (\Omega) \end{array}$ | -βc (mV.de c ⁻¹) | βa (mV.d ec ⁻¹) | i _{corr} (µA) | E _{corr} (mV vs. SCE) | نمونه | | | | |
| ٨٦٥٥/٣ | 077/V | 14/1 | •/•V | -417/7 | آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ | | | | |
| 441.14/1 | 90 | ۶. | •/•٣ | -623/ | پوشش AAO | | | | |
| 2110.41/1 | 19. | ۵۰ | •/••۵ | -361/1 | پوشش AAO/Ni-P | | | | |

۷-۳- عملیات حرارتی پوشش رابطه دمای عملیات حرارتی بر روی سختی این پوشش هیبریدی برای مدتزمان ۱ ساعت در شکل ۱۲ آورده شده

است. همان طور که در شکل مشخص است بیشترین سختی (۱۱۸۵ ویکرز) در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به دست آمد که این دما با نتایج پژوهشهای دیگر مطابقت دارد [۳۴ – ۳۵]. الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۹) مربوط به عملیات حرارتی در این دما حاکی از تشکیل فاز سخت Ni₃P علاوه بر فاز نیکل می باشد [۳۶]. همچنین پیکهایی مربوط به Al₂O₃ کریستالی در این الگو وجود دارد که نشان مىدهد، عمليات حرارتى موجب تبديل مقدارى فاز آلومینای آمورف به فاز کریستالی آن شده است [۲۸]. در ۵۰۰ درجه سانتی گراد، پوشش نیکل-فسفر شروع به نرم شدن مي كند كه اين به خاطر چسبيدن ذرات فسفيد نيكل به یکدیگر و کاهش تعداد مناطق سخت شده است [۳۷]. درنهایت هم تأثیر زمان عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد نشان داد (شکل۱۳) که با افزایش زمان تا ۷۵ دقیقه سختی این یوشش هیبریدی افزایش می یابد اما یسازاین زمان تأثیر ناچیزی روی سختی یوشش دارد.





٤- نتیجه گیری

۱- با کنترل دقیق دما و ولتاژ در طی آندایزینگ آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ میتوان به پوشش اکسیدی با سلولهای منظم دست پیدا کرد. انجام آندایزینگ دومرحلهای نیز با کاهش فضای خالی بین سلولها و ایجاد مکانهای ترجیحی برای رشد سلولها منجر به افزایش هرچه بیشتر نظم سلولها می گردد.

۲- با کاهش همزمان دما و افزایش ولتاژ ضخامت و زبری پوشش اکسیدی آندایزینگ افزایش یافت. بطوریکه بیشترین مقدار دو پارامتر در این تحقیق با انجام آندایزینگ در دمای ۵ درجه سانتی گراد و ولتاژ ۶۵ ولت حاصل شد.
۳- بین ولتاژ پوشش دهی و میکرو سختی در تمامی دماها مقداری بهینه وجود دارد که این به خاطر افزایش تخلخل پس ازاین ولتاژ میباشد؛ اما در هر ولتاژی با کاهش دما به دلیل کم شدن خورندگی محلول، سختی افزایش می یابد.
۴- ضخامت و سختی پوشش آندایزینگ در طی زمان ۳ دلیل کم شدن خورندگی محلول، سختی افزایش می یابد.
۵- اعمال پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر روی زیرلایه اکسیدی آندایزینگ و تولید پوشش هیبریدیPAO/Ni-PAO/NI-

٥- مراجع

 M. Shiota, "Recent trend of casting and die casting aluminum alloys for automotive parts [J]", J Jpn Inst Light Met, Vol. 55, pp. 524-528, 2005.

[۲] ر. گیلاکجانی، ف. محبوبی و م. علیشاهی، "بررسی رفتار خوردگی و تریبولوژیکی پوشش الکترولس نانو کامپوزیتی Ni-P-SiC اعمال شده روی سطح آلومینیم Al6061"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال هشتم، شماره دوم، تابستان ۱۳۹۳.

- [3] H. Bahri, I. Danaee, G. R. Rashed & A. Dabiri, A. R., "Scratch and wear resistance of nanosilica-modified silicate conversion coating on aluminium", Materials Science and Technology, Vol. 32, pp. 1346-1353, 2016.
- [4] 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, Vol. 3, pp. 234-239, 2008.
- [5] R. K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S. Kumar & J. K. Chakravartty, "Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential", Surface and Coatings Technology, Vol. 283, pp. 135-147, 2015.
- [6] Sh. Nakamura, M. Saito, L. M. Huang, M. Miyagi & K. Wada, "Infrared Optical Constants

- [15] J. Wang, C. W. Wang, Y. Li & W. M. Liu, "Optical constants of anodic aluminum oxide films formed in oxalic acid solution", Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 7689-7694, 2008.
- [16] R. K. Choudhary, K. P. Sreeshma & P. Mishra, "Effect of Surface Roughness of an Electropolished Aluminum Substrate on the Thickness, Morphology, and Hardness of Aluminum Oxide Coatings Formed During Anodization in Oxalic Acid", Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 26, pp. 3614-3620, 2017.
- [17] D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M. L. Zheludkevich, A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira & O. Nuyken, "Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024", Corrosion Science, Vol. 51, pp. 1012-1021, 2009.
- [18] K. R. Pirota, D. Navas, M. Hernández-Vélez, K. Nielsch & M. Vázquez, "Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multilayered microwires", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 369, pp. 18-26, 2004.

[۱۹] م. علیشاهی، م. ح. بینا و س. م. منیرواقفی، "تشکیل و بررسی اثر درصد CNT بر رفتار خوردگی پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-CNT"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال هفتم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۲.

[20] J. H. Zhou, J. P. He, P. He, H. X. Zhang, M. Tang, Y. J. Ji & W. J. Dang, "Ternary alloy Ni– W–P nanoparticles electroless deposited within alumina nanopores", Materials Science and Technology, Vol 24, pp.1250-1253, 2008.

[۲۱] م. ح. بیدرام، ک. امینی، ع. شفیعی و م. ح. بینا، "ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-کاربید تنگستن نانو کریستالی به روش الکترولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال هفتم، شماره دوم، تاستان ۱۳۹۲.

- [22] R. C. Agarwala & V. Agarwala, "Electroless alloy/composite coatings: A review", Sadhana, Vol. 28, pp. 475-493, 2003.
- [23] S. Theohari & Ch. Kontogeorgou, "Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052", Applied Surface Science, Vol. 284, pp. 611-618, 2013.
- [24] M. T. Wu, I. C. Leu & M. H. Hon, "Effect of polishing pretreatment on the fabrication of

of Anodic Alumina Films with Micropore Arrays", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, pp. 3589-3593, 1992.

- [7] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer & H. Terryn, "Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 7310-7317, 2007.
- [8] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J. P. Chopart, A. L. Daltin & Y. Bouznit, "Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process", Surface and Coatings Technology, Vol. 235, pp.676-684, 2013.
- [9] L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk & L. Katgerman, "Voltage transients and morphology of AlSi (Cu) anodic oxide layers formed in H₂ SO₄ at low temperature", Surface and Coatings Technology, Vol. 157, pp. 80-94, 2002.
- [10] L. Sobotova, M. Badida, J. Kmec, M. Gombar & D. Kucerka, "The Simulation of the Electrolyte Temperature Effect on the Value Change of the Microhardness of Anodic Alumina Oxide Layers", Applied Mechanics and Materials, Vol. 752, pp. 30-34, 2015.
- [11] L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk & L. Katgerman, "Vickers microhardness of AlSi (Cu) anodic oxide layers formed in H₂ SO₄ at low temperature", Surface and Coatings Technology, Vol. 165, pp. 309-315, 2003.
- [12] Y. Goueffon, L. Arurault, S. Fontorbes, C. Mabru, C. Tonon & P. Guigue, "Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications", Materials Chemistry and physics, Vol. 120, pp. 636-642, 2010.
- [13] C. H. Voon, M. N. Derman, U. Hashim, K. R. Ahmad & K. L. Foo, "Effect of temperature of oxalic acid on the fabrication of porous anodic alumina from Al-Mn alloys", Journal of Nanomaterials, Vol. 40, pp. 160-168 2013.
- [14] G. D. Sulka & W. J. Stępniowski, "Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures", Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 3683-3691, 2009.

- [33] Y. Zuo, P.H. Zhao & J. M. Zhao, "The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions", Surface and Coatings Technology, Vol. 166, pp. 237-242, 2003.
- [34] M. Yan, H. G. Ying & T. Y. Ma, "Improved Microhardness And Wear Resistance Of The Asdeposited Electroless Ni-P Coating", Surface & Coatings Technology Vol. 202, pp. 5909-5913, 2008.
- [35] K. H. Krishnan, S. John, K. N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan & P. M. Kavimani, "An overall aspect of electroless Ni-P depositions- a review article", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 37, pp. 1917-1926, 2006.
- [36] T. Rabizadeh, S. R. Allahkaram & A. Zarebidaki, "An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni–P electroless nano-coatings", Materials & Design, Vol. 31, pp. 3174-3179, 2010.
- [37] K. Parker, "The formation of electroless nickel baths", Plating and Surface Finishing, Vol.74, pp. 60-63, 1981.

ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, Vol. 20, pp. 776-782, 2002.

- [25] J. M. Montero-Moreno, M. Sarret & C. Müller, "Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 6352-6357, 2007.
- [26] L. Li & B. Liu, "Study of Ni-catalyst for electroless Ni–P deposition on glass fiber", Materials Chemistry and Physics, Vol. 128, pp. 303-310, 2011.
- [27] Y. S. Huang & F. Z. Cui, "Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni–P alloy", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 5416-5418, 2007.
- [28] S. S. Yazdi, F. Ashrafizadeh & A. Hakimizad, "Improving the grain structure and adhesion of Ni-P coating to 3004 aluminum substrate by nanostructured anodic film interlayer", Surface and Coatings Technology, Vol. 232, pp. 561-566, 2013.
- [29] M. Stern & A. Geary, "A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", Journ of Elecrochem So, Vol. 56. Pp. 68-69, 1957.
- [30] A. Lugovskoy, M. Zinigrad, A. Kossenko & B. Kazanski, "Production of ceramic layers on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation in alkaline silicate electrolytes", Applied Surface Science, Vol. 264, pp. 743-747, 2013.
- [31] D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M. L. Zheludkevich, A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira & O. Nuyken, "Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024", Corrosion Science, Vol. 51, pp. 1012-1021, 2009.
- [32] 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, Vol. 541, pp. 41-48, 2012.

Effect of Temperature, Voltage, Time of Anodizing and Applying Nickel-Phosphor Electro less Coating on Hardness and Corrosion Behavior of 2024 Aluminum Alloy

Masoud Soltani^{1*}, Ali Shafyei², Reihane Aliramezani¹, Saeed Akhavan¹

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

*Corresponding author: Masoud.soltani@ma.iut.ac.ir

Abstract

In order to improve the surface properties and the greater use of aluminum and its alloys in various industries, especially aerospace, different coating methods have been introduced. Anodizing and electroless plating are the most widely used methods for this purpose. In this research, the effect of temperature and voltage of anodizing on the surface properties of anodic aluminum oxid (AAO), producred on 2024 aluminum, was investigated. The results showed that with increasing voltage and decreasing temperature, the thickness and roughness of coatings increased. An optimal voltage (45 V) was obtained to achieve the highest hardness at all temperatures. The study of the thickness and hardness of the optimum sample also showed an increase in these two parameters with increasing time. FESEM studies also revealed that by carefully controlling on the anodizing conditions, a structure with regular nano-cells could be obtained. The two step anodizing significantly increased the order of the oxide layer cells. SEM, EDS, and XRD results indicated that the possibility of Ni-P electroless coating applying on anodized aluminum in SLOTONIP 70A solution is well established. To investigate and compare the corrosion behavior of AAO and AAO/Ni-P coatings with aluminum substrate, the polarization method and tafel extrapolation was used. The results indicated that the high corrosion resistance of 2024 aluminum alloy was achieved in the presence of Ni-P electroless coating on anodized alloy. The heat treatment of the samples at different temperatures showed that the highest hardness of the final coating (1185 vickers) would be achieved at 400 °C, and the heat treatment time at this temperature after 75 minutes would not have much effect on the hardness.

Keywords: 2024 Aluminum, Anodizing, Hardness, Ni-P, Corrosion.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Masoud Soltani, Ali Shafyei, Reihane Aliramezani, Saeed Akhavan, Effect of Temperature, Voltage, Time of Anodizing and Applying Nickel-Phosphor Electro less Coating on Hardness and Corrosion Behavior of 2024 Aluminum Alloy, New Process in Material Engineering, 2020, 14(3), 27-40.