



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی مواد و صنایع

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد

## ساخت و اصلاح نانوفوم آلومینایی

نام دانشجو

مریم عاقلی

استاد راهنما:

دکتر علی حبیب الله زاده

بهمن ماه ۱۳۹۱



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی مواد و صنایع

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد

## ساخت و اصلاح نانوفوم آلومینایی

نام دانشجو

مریم عاقلی

استاد راهنما:

دکتر علی حبیب الله زاده

بهمن ماه ۱۳۹۱



## تشکر و قدردانی:

سپاسگزار کسانی هستم که سرآغاز تولد منند، شور و شوق نگاهشان نوید آینده زییاست....

پدر و مادرم

سپاسگزار کسی که در این مسیر دشوار روشنگر و امید بخش لحظه‌های سخت بود...

استاد حبیب‌الله زاده

سپاسگزار کسی که همیشه طنین واژه "تو می‌توانی..." در ذهن من بود...

خواهرم

## چکیده

هدف از انجام این تحقیق سنتز آلومینای نانومتخلخل آندی و اصلاح سطحی آن با گروه‌های آمینی و بررسی میزان قابلیت جذب یون فلزی کروم شش ظرفیتی از فاضلاب صنعتی می‌باشد.

جهت تولید آلومینای آندی از روش آندایز دو مرحله‌ای در محلول اسیدی در ولتاژ ۴۵ ولت در حمام آب گرد استفاده شد. اصلاح سطحی ماده توسط ۳-آمینو پروپیل تری‌توکسی سیلان<sup>(۱)</sup> (APTS) به روش غوطه‌وری و نفوذ انجام گرفت.

مشخصه‌یابی توسط آنالیزهای پراش پرتو ایکس<sup>(۲)</sup> (XRD) در زوایای کوچک و بزرگ، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>(۳)</sup> (FE-SEM) متصل به طیف‌سنجی تفکیک انرژی<sup>(۴)</sup> (EDAX) برای آنالیز نیمه کمی ساختار انجام شد و در نهایت حضور گروه عاملی با آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>(۵)</sup> (FT-IR) بررسی و در مرحله پایانی جهت بررسی قابلیت جذب یون‌های فلزی کروم شش ظرفیتی از آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی<sup>(۶)</sup> (ICP) استفاده شد.

نتایج حاصل از SEM قطر منافذ را ۴۳ نانومتر و ساختار را هگزاگونال فشرده نشان می‌دهد. نتایج حاصل از FT-IR گروه‌های  $\text{NH}_2$  آمینی در سطح نمونه عامل‌دار را تأیید می‌کند و در نهایت مقایسه آنالیزهای حاصل از جذب در نمونه عامل‌دار شده و بدون عامل نشان می‌دهد که حضور گروه‌های آمینی جذب یون‌های کروم را تا ۹۷/۴۲٪ افزایش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** آلومینای آندی نانومتخلخل، اصلاح سطحی، جذب یون کروم

---

<sup>۱</sup> ۳- Aminopropyl triethoxysilane

<sup>۲</sup> X-ray diffraction

<sup>۳</sup> Field-emission scanning electron microscopy

<sup>۴</sup> Energy Dispersive X-ray

<sup>۵</sup> Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

<sup>۶</sup> Inductively Coupled Plasma

## فهرست مطالب

۱	فصل ۱: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۶	فصل ۲: مروری بر منابع
۷	۱-۲- مقدمه
۷	۲-۲- لایه‌های اکسید آلومینیم
۸	۳-۲- الکتروشیمی AAO
۹	۳-۲-۱- مواد
۱۱	۳-۲-۲- الکترولیت‌ها
۱۱	۳-۲-۳-۱- اسیدها
۱۲	۳-۲-۳-۲- محلول‌های غیراسیدی و خنثی
۱۲	۳-۳-۲- ولتاژ
۱۳	۴-۲- مکانیزم تشکیل لایه سدی و آلومینای نانو متخلخل
۱۴	۴-۲-۱- تشکیل لایه سدی
۱۵	۴-۲-۲- تشکیل آلومینای نانو متخلخل
۲۲	۵-۲- مشخصه‌یابی آلومینای نانو متخلخل
۲۲	۵-۲-۱- بررسی پارامترهای مؤثر بر مورفولوژی AAO
۲۷	۵-۲-۲- بررسی ساختاری AAO
۲۹	۶-۲- جنبه‌های اساسی جداسازی غشاء
۲۹	۶-۲-۱- مروری بر جداسازی غشاء
۳۱	۶-۲-۲- انواع جریان فیلتراسیون
۳۲	۷-۲- فلزات سنگین و محیط زیست
۳۴	۷-۲-۱- کروم
۳۵	۸-۲- تصفیه آب و پساب
۳۶	۹-۲- جذب سطحی
۳۶	۹-۲-۱- مهمترین عوامل مؤثر بر جذب سطحی
۳۷	۹-۲-۱-۱- مساحت سطح جاذب
۳۷	۹-۲-۱-۲- ماهیت ماده جذب‌شونده
۳۸	۹-۲-۱-۳- pH

۳۸	.....۲-۹-۱-۴-دما
۳۹	.....۲-۹-۱-۵-ماهیت جاذب
۴۰	.....۲-۹-۱-۶-مقدار مصرفی جاذب
۴۰	.....۲-۱۰-اصلاح سطح با گروه‌های عاملی
۴۱	.....۲-۱۰-۱-گروه عاملی APTS

### فصل ۳: روش تحقیق

۴۳	
۴۴	.....۳-۱-مقدمه
۴۴	.....۳-۲-مواد و تجهیزات مورد نیاز
۴۵	.....۳-۳-روش تولید آلومینای آندی متخلخل
۴۸	.....۳-۴-روش عامل دار کردن غشاء
۴۹	.....۳-۵-محلول‌سازی برای ICP
۵۰	.....۳-۵-۱-نمونه‌سازی برای تعیین pH بهینه
۵۰	.....۳-۵-۲-نمونه‌سازی برای تعیین زمان تماس بهینه
۵۰	.....۳-۵-۳-نمونه‌سازی برای تعیین مقدار جاذب بهینه
۵۱	.....۳-۶-تجهیزات شناسایی مورد استفاده در تحقیق
۵۲	.....۳-۶-۱-FT-IR
۵۴	.....۳-۶-۲-ICP

### فصل ۴: نتایج و تفسیر آنها

۵۶	
۵۷	.....۴-۱-مقدمه
۵۷	.....۴-۲-مشخصه‌یابی ساختاری
۵۹	.....۴-۳-مشخصه‌یابی مورفولوژیکی
۶۴	.....۴-۴-مشخصه‌یابی غشاء با FT-IR
۶۷	.....۴-۵-بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در جذب یون کروم
۶۷	.....۴-۵-۱-تعیین pH بهینه
۷۱	.....۴-۵-۲-تعیین زمان بهینه
۷۴	.....۴-۵-۳-مقدار بهینه جاذب
۷۶	.....۴-۵-۴-نتیجه‌گیری
۷۸	.....۴-۶-نتایج EDAX نمونه‌های عامل دار شده

### فصل ۵: جمع‌بندی و پیشنهادها

۸۴	
۸۵	.....۵-۱-نتیجه‌گیری کلی

۵-۲- پیشنهادها ..... ۸۶

۸۷

مراجع



## فهرست اشکال

- شکل (۱-۲) شماتیک انواع لایه‌های اکسیدی تشکیل شده روی سطح آلومینیم [۷۲] ..... ۸
- شکل (۲-۲) پلاریزاسیون آندی آلومینیوم در محلول‌های الکترولیت مختلف [۷۲] ..... ۹
- شکل (۳-۲) تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده برای تولید اکسید آلومینیوم آندایز شده [۷۲] ..... ۱۰
- شکل (۴-۲) شماتیک مکانیزم عمده در بردارنده تشکیل لایه سدی [۷۲] ..... ۱۵
- شکل (۵-۲) شماتیک مکانیزم تشکیل حفره در الکترولیت آندی [۷۲] ..... ۱۸
- شکل (۶-۲) شماتیک جابجایی یون در طی شکل‌گیری حفره [۷۲] ..... ۲۰
- شکل (۷-۲) (الف) طرح شماتیک صف ایده آل شش ضلعی و فشرده متراکم حفرات؛ (ب) تصویر سطح مقطعی واقعی یک غشای سنتز شده معمولی AAO [۷۲] ..... ۲۳
- شکل (۸-۲) (الف) نمونه یک ساختار ایده آل AAO (ب) پارامترهای لایه آندی مشخص شده در سطح مقطع [۴۰] ..... ۲۴
- شکل (۹-۲) تأثیر هم‌زدن الکترولیت بر قطر حفره [۴۰] ..... ۲۵
- شکل (۱۰-۲) تأثیر سایر پارامترهای آندایز بر قطر حفره [۴۰] ..... ۲۶
- شکل (۱۱-۲) مطالعات XRD فویل Al تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۵ ساعت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  آنیل شد. سه غشای AAO در یک الکترولیت اسید اگزالیک  $0.3\text{ M}$  آماده شد. الگوی XRD، فویل Al (الف) قبل (ب) و بعد از آندایز نمایش داده شده است [۴۰] ..... ۲۸
- شکل (۱۲-۲) الگوهای XRD آلومینای آندی آنیل شده در دماهای مختلف پس از آندایز [۴۸] ..... ۲۹
- شکل (۱۳-۲) تصاویر SEM (الف) غشاهای فیبر توخالی PVDF (ب) فیبر توخالی کربن (ج) پلی کربنات (د) غشای آلومینای آندی با نظم بالا [۴۹] ..... ۳۱
- شکل (۱۴-۲) انواع فیلتراسیون غشای (الف) فیلتراسیون جریان مماسی (ب) فیلتراسیون جریان یکطرفه [۴۹] ..... ۳۲
- شکل (۱۵-۲) ایزوترم انواع جذب سطحی [۵۰] ..... ۳۷
- شکل (۱۶-۲) فرمول مولکولی APTS [۵۸] ..... ۴۱
- شکل (۱-۳) شماتیک مراحل انجام شده برای سنتز AAM [۷۲] ..... ۴۷
- شکل (۲-۳) فلوجارت تهیه غشای AAO ..... ۴۷
- شکل (۳-۳) شماتیک عامل دار کردن سطح غشای (الف) پیش‌عملیات  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ب) نحوه تشکیل گروه عاملی [۶۳] ..... ۴۹
- شکل (۴-۳) فلوجارت عامل دار کردن غشای ..... ۴۹

- شکل (۳-۵) دیاگرام انواع نمونه‌های آماده‌شده برای تست ICP..... ۵۱
- شکل (۳-۶) شماتیک اجزای دستگاه FT-IR [۶۳]..... ۵۳
- شکل (۳-۷) شماتیک اجزای دستگاه ICP [۶۴]..... ۵۵
- شکل (۴-۱) الگوی XRD آلومینای آندی (الف) پراش زاویه بزرگ (ب) از آلومینیم موجود در نمونه (ج) پراش زاویه کوچک از آلومینای آندی..... ۵۸
- شکل (۴-۲) شماتیک مورفولوژی آلومینای آندی [۶۸]..... ۵۹
- شکل (۴-۳) تصاویر FE-SEM آلومینای آندی (الف) تصویر گرفته شده در تحقیق (ب) تصویر از منبع [۶۸] (ج) تصویر با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰۰ برابر..... ۶۰
- شکل (۴-۴) (الف) تصاویر FE-SEM آلومینای آندی با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰۰ برابر با مشخص کردن اندازه قطر چند حفره (ب) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۶۲
- شکل (۴-۵) تصاویر FE-SEM از سطح مقطع آلومینای آندی..... ۶۳
- شکل (۴-۶) طیف FT-IR آلومینای آندی..... ۶۵
- شکل (۴-۷) طیف FT-IR آلومینای آندی بزرگ شده طیف FT-IR آلومینای آندی در محدوده عدد طول موج بین ۳۴۰۰ تا ۴۱۰۰ (cm<sup>-1</sup>)..... ۶۶
- شکل (۴-۸) طیف FT-IR آلومینای آندی عامل دار شده..... ۶۷
- شکل (۴-۹) بررسی جذب توسط AAM بدون عامل با تغییرات pH بر حسب (الف) غلظت یون کروم (ب) درصد جذب یون کروم..... ۶۹
- شکل (۴-۱۰) بررسی جذب توسط AAM عامل دار با تغییرات pH بر حسب (الف) غلظت یون کروم (ب) درصد جذب یون کروم..... ۶۹
- شکل (۴-۱۱) تغییرات درصد جذب بر حسب تغییر pH (الف) نمودار مقایسه‌ای درصد جذب نمونه عامل دار و بدون عامل تحلیل رگرسیونی درصد جذب (ب) نمونه بدون عامل (ج) نمونه عامل دار..... ۷۰
- شکل (۴-۱۲) بررسی جذب توسط AAM با تغییرات زمان بر حسب (الف) غلظت یون کروم (ب) درصد جذب یون کروم..... ۷۲
- شکل (۴-۱۳) بررسی جذب توسط AAM عامل دار با تغییرات زمان بر حسب (الف) غلظت یون کروم (ب) درصد جذب یون کروم..... ۷۲
- شکل (۴-۱۴) تغییرات درصد جذب بر حسب تغییر زمان (الف) نمودار مقایسه‌ای درصد جذب نمونه عامل دار و بدون عامل تحلیل رگرسیونی درصد جذب (ب) نمونه بدون عامل (ج) نمونه عامل دار..... ۷۳

شکل (۴-۱۵) بررسی جذب توسط AAM با تغییرات مقدار جاذب بر حسب (الف) غلظت یون کروم (ب) درصد جذب یون کروم..... ۷۴

شکل (۴-۱۶) بررسی جذب توسط AAM عامل دار با تغییرات مقدار جاذب بر حسب (الف) غلظت یون کروم (ب) درصد جذب یون کروم..... ۷۵

شکل (۴-۱۷) تغییرات درصد جذب بر حسب تغییر زمان (الف) نمودار مقایسه‌ای درصد جذب نمونه عامل- دار و بدون عامل تحلیل رگرسیونی درصد جذب (ب) نمونه بدون عامل (ج) نمونه عامل دار..... ۷۶

شکل (۴-۱۸) نمودار مقایسه درصد جذب AAM و AAM عامل دار در مقادیر بهینه پارامترها..... ۷۸

شکل (۴-۱۹) تصاویر FE-SEM (الف) بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ برابر (ب) بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر. آنالیز EDAX (ج) مربوط به نقطه A تصویر (ب) (د) مربوط به نقطه B تصویر (ب) (ه) مربوط به نقطه C تصویر (ب)..... ۷۹

شکل (۴-۲۰) تصاویر FE-SEM آلومینای آندی عامل دار شده بعد از جذب یون کروم (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر (ب) بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ برابر (ج) با اندازه‌گذاری فاصله بین حفره‌ها..... ۸۲

## فهرست جداول

- جدول (۱-۲) ترکیب اسیدهای اصلی در انواع الکترولیت‌های مورد استفاده برای تولید لایه اکسیدی نانومتخلخل بر بستر آلومینیومی [۶-۲۸] ..... ۱۱
- جدول (۲-۲) مجموعه‌ای از الکترولیت‌های غیر اسیدی مورد استفاده برای تولید لایه سدی [۲۹-۳۲] ..... ۱۲
- جدول (۳-۲) نتیجه استفاده از اسیدهای اصلی در انواع الکترولیت‌های مورد استفاده برای تولید لایه اکسیدی نانومتخلخل بر بستر آلومینیومی [۱۵-۲۶] ..... ۱۲
- جدول (۱-۳) مواد مورد نیاز برای تولید غشاء آلومینای آندی نانومتخلخل ..... ۴۴
- جدول (۲-۳) تجهیزات مورد نیاز برای تولید غشاء آلومینای آندی نانومتخلخل ..... ۴۵
- جدول (۳-۳) تجهیزات مورد نیاز برای مشخصه‌یابی غشاء آلومینای آندی نانومتخلخل ..... ۵۲

# فصل ١:

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

فرایند آندایزینگ فلزات توسط صنعت، حدوداً از ۹۰ سال پیش به منظور محافظت از خوردگی ترکیبات فلزی، استفاده شده است. این فرایند با تغییر شیمی سطح فلز بوسیله اکسید شدن، لایه اکسید آندی ضخیمی تولید می‌کند که از خوردگی باقی فلز جلوگیری می‌کند [۱].

در مفهوم کلی «آبکاری آندی» (Anodizing) فرایند تبدیل سطح آلومینیم و آلیاژهای آن به لایه اکسیدی متخلخل است. از عنوان فرایند چنین بر می‌آید که قطعات آلومینیومی باید قطب آند سلول الکترولیتی باشند. این حالت، آن را از آبکاری الکترولیتی که در آن قطعات قطب کاتد را تشکیل می‌دهند، متمایز می‌کند؛ در حالیکه آندایزینگ اساساً به آلومینیم مربوط می‌شود ولی فرایند های مشابه برای فلزات دیگری مثل منیزیم، تیتانیوم و روی به کار می‌رود. در اینجا بحث روی آلومینیم و آلیاژهای آن متمرکز می‌شود.

یک نانوساختار متخلخل خود آرایش یافته منظم را می‌توان با آندایز کردن آلومینیوم (Al) در یک محیط اسیدی مشخص تولید کرد که به غشاء آلومینای آندی یا (Anodic Alumina Membrane) یا (AAM) معروف است،

در سال ۱۹۵۳ کلر<sup>۱</sup> کسی که در آزمایشگاه کمپانی آلومینای آمریکایی کار می‌کرد، آماده سازی و خصوصیات پیش‌فرم AAM که با استفاده از روش الکتروشیمیایی و مشاهدات الکترومیکروسکوپی بدست آورده بود را گزارش کرد. اگرچه به علت محدودیت تکنولوژی توزیع کانالها در غشاء سنتز شده نامنظم بود. بعد از ۲۰ سال محققین زیادی مطالعات گسترده بر روی متدهای سنتز انجام دادند؛ در اوایل دهه

<sup>۱</sup> Keller

۹۰، گروه موسکوویتس<sup>۱</sup>، پیش‌فرم آلومینایی با چگالی حفره بین  $10^{11} - 10^{10} / \text{cm}^{-2}$  سنتز کرد. سپس، مارتین پیش‌فرم‌های آلومینایی با قطر حفره بین ۱۲ تا ۲۵۰ نانومتر را تولید نمود.

در سال ۱۹۹۵، ماسودا که در دانشگاه کیوتو مشغول به کار بود، تولید غشاهای آلومینا با دارا بودن آرایه‌های فشرده هگزاگونال و بسیار منظم را گزارش کرد. بعد از آن، آنها تکنیک سنتز به منظور بدست آوردن پیش‌فرم آلومینا حاوی آرایه‌های هگزاگونال با نظم بلنددامنه (پیش‌فرم AAM با کانال‌های منظم) را بهبود بخشیدند [۲].

در این تحقیق اصلاح آلومینای آندی با گروه‌های آمینی این ماده را به یک جاذب انتخابی تبدیل می‌کند به این معنی که با تغییر گروه عاملی روی سطح AAO، نوع ماده جذب شونده قابل انتخاب می‌شود. پیش از این، AAO اصلاح‌شده با گروه آمینی جهت حذف یون‌های فلزی بررسی نشده است.

با توجه به منابع مورد مطالعه، مشاهده می‌شود که پیش از این از مواد مزوپروس پایه سیلیکاتی در تصفیه آب با مکانیزم جذب سطحی، و از غشاهای آلومینایی با تکنیک فیلتراسیون برای حذف فلزات از آب استفاده شده است، بنابراین می‌توان لزوم بهینه‌سازی و افزایش عملکرد جاذب با تلفیق این دو مکانیزم در این تحقیق را، بعنوان ضرورت انجام آن در نظر گرفت.

در این تحقیق به تولید جاذبی جدید برای حذف یون فلزی از فاضلاب، به منظور کارایی بیشتر پرداخته می‌شود؛ بعلاوه عملکرد جاذب مورد نظر می‌تواند با اصلاح سطح و عامل‌دار کردن با گروه‌های آمینی در مقایسه با غشای بدون عامل افزایش یابد.

مراحل مختلف در این پایان‌نامه عبارتند از:

<sup>۱</sup> Moskovits

- سنتز غشاء AAO، حصول اطمینان از مشخصات مورد نظر برای ادامه مراحل
- اصلاح سطح با گروه عاملی مناسب
- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب سطحی
- بررسی قابلیت جذب یون فلزی کروم در غشاء بدون عامل و عامل‌دار

در این تحقیق فرض می‌شود اصلاح آندیک آلومینا با گروه آمینی راندمان حذف یون فلزی کروم از فاضلاب صنعتی را افزایش دهد. محدودیت‌های موجود در این تحقیق، عدم دسترسی به امکانات آزمایشگاهی لازم جهت بررسی دقیق جزئیات می‌باشد. در ادامه جزئیات ذکر شده در هر فصل بیان می‌شود.

فصل دو به تشریح کامل مبانی تئوری مرحله به مرحله انجام تحقیق می‌پردازد، ابتدا توضیح مختصری درباره لایه‌های مختلف اکسید آلومینای شکل گرفته در فرایند آندایزینگ ارائه می‌شود، سپس مکانیزم تشکیل لایه‌ها بحث می‌شود و در ادامه جنبه‌های اساسی فیلتراسیون غشاء و مرور بر تحقیقاتی که در زمینه جذب یون فلزی با استفاده از غشاء صورت گرفته، مورد بررسی قرار می‌گیرد. مبانی و پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی، لزوم اصلاح سطح، چگونگی انتخاب گروه عاملی و مرور بر منابعی که برای جذب یون فلزی از مکانیزم جذب سطحی استفاده کرده‌اند در پایان فصل آورده شده است.

در فصل سه مراحل آزمایشگاهی مختلف انجام تحقیق (سنتز AAO، فرایند اصلاح سطح، محلول‌سازی و آماده کردن نمونه‌ها برای بررسی جذب) آورده شده است، پس از آن، فهرست تجهیزات مختلف بررسی و مشخصه‌یابی مورد استفاده، معرفی و عملکرد و چگونگی استفاده از آنها توضیح داده شده است.

فصل چهار به بحث و بررسی نتایج بدست آمده از آزمایشات اختصاص دارد، در این فصل نحوه آماده‌سازی نمونه برای انجام آنالیز (در صورت نیاز) توضیح داده شده و سپس تست‌های مختلف به ترتیب تحلیل شده‌اند و با نتایج موجود در منابع مقایسه شده‌اند، تا صحت نتایج به دقت بررسی شود. ابتدا مشخصه‌یابی



ساختاری، سپس مورفولوژی، پس از آن بررسی حضور گروه عاملی و در نهایت عملکرد جاذب بررسی شده است و در پایان فصل نتیجه‌گیری ارائه شده است.

فصل پنج فصلی در رابطه با جمع بندی نتایج و ارائه پیشنهادات و راهکارهای ادامه و بهتر شدن پژوهش می‌باشد.

## **فصل ۲:**

### **مروری بر منابع**

## ۲-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا مروری بر روش‌های سنتز غشاء خواهیم داشت، سپس مکانیزم‌های تشکیل لایه‌های اکسیدی را مورد بحث قرار می‌دهیم؛ پس از آن مفاهیم مربوط به جدایش توسط غشاء و پس از آن لزوم اصلاح سطح آن را بررسی می‌کنیم.

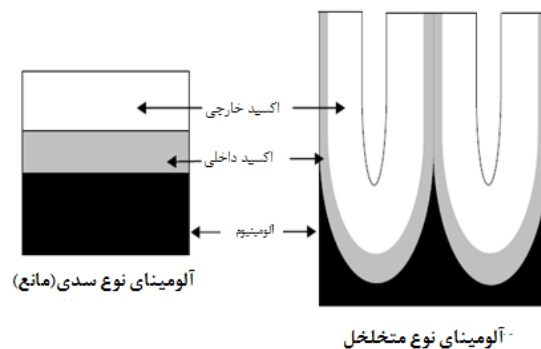
## ۲-۲- لایه های اکسید آلومینیوم

لایه اکسیدی محافظ روی سطح آلومینیوم، باعث استفاده این فلز در بسیاری از کاربردهای صنعتی شده است. این لایه اکسیدی بسیار مهم است و کنترل مورفولوژی و ویژگی های سطحی آن برای بسیاری از کاربردها، بحرانی است. نرخ رشد لایه اکسیدی در دماهای بالاتر و رطوبت نسبی بیشتر سریع تر می گردد به طوری که نرخ رشد در آب چندین برابر هوای خشک است. پیشنهاد شده است که در محلول های آبی محصول اولیه خوردگی هیدروکسید آلومینیوم بوده با گذشت زمان تبدیل به اکسید آلومینیوم هیدراته می شود. تفاوت اصلی این لایه و لایه تشکیل شده در هوا این است که چسبندگی کمتری داشته و نتیجتاً اثر حفاظتی آن بسیار کمتر است. بوسیله عملیات مختلف شیمیایی و الکتروشیمیایی می توان لایه های اکسیدی سطحی با ضخامت بیشتر و مقاومت بهتر در برابر خوردگی بر روی آلومینیوم و آلیاژهای آن ایجاد کرد. با انجام عملیات آندایزینگ لایه‌های سطحی با ضخامت بیشتر و به عنوان مثال ۲۰، ۱۰- میکرومتر تولید می گردند [۳].

لایه های محافظ تشکیل شده در محیط بخار آب و اکسیدان دارای دو نوع ساختار است. نوع اول؛ مقطع نزدیک به سطح فلز (لایه سدی<sup>۱</sup>) دارای ساختار از نظر بلورشناسی پیوسته و نفوذناپذیر می باشد و لایه غیرمتخلخلی است که نازک، سخت، مقاوم به سایش است و مانند یک عایق الکتریکی رفتار می کند. نوع

<sup>۱</sup> Barrier layer

دوم؛ لایه اکسیدی خارجی تر، که در مقابل عبور کاتیونها و الکترون ها نفوذپذیرتر است [۴]. این لایه ضخیم تر، اکسید آلومینیوم آندی (AAO) نامیده می شود. ساختار این لایه نسبت شکلی بالایی دارد (قطر حفره نسبت به عمق آن کم است) و متخلخل است. شماتیک این لایه ها و محل قرارگیری آنها در شکل (۱-۲) مشاهده می شود.



شکل (۱-۲) شماتیک انواع لایه های اکسیدی تشکیل شده روی سطح آلومینیم [۴]

## ۲-۳- الکترو شیمی AAO

همانطور که مشخص است، در طول فرایند آندایز کردن، Al لایه محافظ غیر قابل نفوذ بر روی سطح خود تولید می کند. پارامترهای لایه آندی مثل ضخامت لایه سدی، قطر حفره، ارتفاع حفره مستقیماً به ولتاژ حالت پایدار مورد استفاده در تشکیل لایه بستگی دارد. این موضوع بصورت گرافیکی در شکل (۲-۲)، نشان داده شده است، که نتایج تغییر هر دو پارامتر ولتاژ و جریان بر سطح یک نمونه Al را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود؛ در ولتاژهای پایین و جریان های زیاد، حفره دار شدن در مرزهای کریستالوگرافیک، آغاز می شود، در حالیکه در ولتاژهای بالا و جریان کم اثرات الکتروپولیش اتفاق می افتد. با افزایش بیشتر ولتاژ و کاهش جریان، یک لایه متخلخل شکل می گیرد. سرانجام در جریان های کم و ولتاژ بالا، یک لایه ضخیم اکسید آلومینیوم شکل گرفته است.