



تأثير زمن الأنودة ودرجة حرارة المحلول على سمك أكسيد الألومنيوم AA1050

د. حسين الضاوي المشرقي

المعهد العالي للعلوم والتقنية سوق الخميس أمسجل

HAAAL112@hotmail.com

للألومنيوم قدرة مميزة على مقاومة التآكل بسبب ظاهرة السالبية أو الخمول (Passivity)، والتي تعرف بأنها مقاومة المعدن للتآكل نتيجة تكون غشاء رقيق جدا على سطح المعدن أو السبيكة يتراوح سمكه من 1 إلى 10 نانومتر وفي بعض المراجع الأخرى أكثر من ذلك بقليل نتيجة تعرضه للهواء أو لمحاليل مؤكسدة. هذا الغشاء الرقيق غير مسامي وله طبيعة ذاتية للالتصاق [2، 3].

تعتبر المعالجات السطحية لمعدن الألومنيوم من أكثر أنواع الحماية انتشارا وأسهلها، ومن أهمها الطلاءات الكهروكيميائية، حيث العديد من الطرق الحديثة لحماية الألومنيوم من التآكل، تبدأ بالطلاء العادي باستخدام مواد بوليمرية خاصة الى طرق أخرى مثل الطلاءات المتحولة بفوسفات الزنك أو الكروم وكذلك التقنيات الحديثة مثل ترسيب أكسيد الألومنيوم على سطحه باستخدام (Plasma Electrolytic Oxidation). ولكن تبقى مسألة التكلفة والاحتياجات لبعض التجهيزات الدقيقة والمكلفة عائق لاستخدام هذه التقنيات قياسا باستخدام طريقة الأنودة [4، 5].

أنودة الألومنيوم من أهم الطرق التي تساهم في حماية الأسطح، حيث تتميز الطبقة الناتجة بالمتانة الجيدة ويعتبر التصاق طبقة الأنودة جزءا من الألومنيوم للتصاق التام له. كما أن الأجزاء المؤكسدة الملونة تحافظ على ثبات اللون، وتقدم عملية الطلاء الأنودية عدداً كبيراً من بدائل المعادن والألوان، مع السماح للمظهر المعدني للألمنيوم الميثوق بالظهور من خلاله. وتبقى النقطة الأهم وهي انخفاض تكاليف المعالجة والصيانة قياسا بتقنيات تغطية الأسطح الأخرى.

يعود تاريخ الأكسدة الكهروكيميائية للألمنيوم إلى بداية القرن الماضي. حيث تمت المعالجة الأنودية للألمنيوم للحصول على الحماية ووضع زخارف على سطحه. واستمر البحث في الأونة الأخيرة لتطبيقات ضخمة من الألومينا المسامية باستغلال أحجام ومساحات المسامات التي تنتج عليه [6].

في الوقت الحاضر، الألومينا المسامية هي واحدة من أبرز المواد لتكيب الأسلاك النانوية أو الأنابيب النانوية ذات القطر الأحادي القابل للتحكم التي تستخدم في الأجهزة الإلكترونية والبصرية والكهروميكانيكية. هذا وقد تم نشر العديد من براءات الاختراع في الخمسينيات من القرن الماضي فيما يتعلق بأكسيد الألومنيوم وعمليات الأنودة بالتيار المستمر أو التيار المتردد.

يمكن تعريف عملية الأنودة على انها عملية صقل للمقاطع حرارياً وكيميائياً، وذلك للتخلص من الأكسيد الجوي وخطوط السحب الموجودة على سطح المقاطع وإعطاها جمالية خاصة، ومن ثم أكسدها كهربائياً وأخيراً تثبيتها. وهذه العملية الإنتاجية دخلت الإنتاج بفعالية في السنوات الأخيرة، بحيث أصبحت الأكثر طلباً في معظم دول العالم [7].

المعالجة السطحية باستخدام الطلاءات ليس فقط لزيادة الحماية من التآكل بل لتحسين الأداء وكفاءة ظروف التشغيل، وتتم عمليات المعالجة السطحية في الصناعة كخطوة أخيرة في عمليات السير التكنولوجي بعد العمليات التقنية والميكانيكية وعمليات المعالجة الحرارية [8، 9]. وتكمن النتائج المثالية أو الجيدة نسبياً باستخدام العوامل الصحيحة لهذه العمليات. والمقصود هنا على سبيل المثال استخدام درجة حرارة محلول تطابق التطبيق الأمثل أو المطلوب وهذا ينطبق على زمن الأنودة، التيار، فرق الجهد، تركيز المحلول والعديد من العوامل الأخرى [10، 11].

الملخص— تعتبر عملية الأنودة (Anodizing Process) من الطرق الكهروكيميائية المستخدمة في الصناعة لحماية المعادن من التآكل ومن أهم الطرق التي تستخدم لحماية الألومنيوم وسبائكها لاستخدامها في العديد من التطبيقات، ووجودها يساهم بفعالية عالية لزيادة قوة ترابط الطلاء الخارجي مع سطح المعدن. ولأن هذه العملية تتم تحت ظروف خاصة برقابة دقيقة تكون طبقة الأكسيد الناتجة صلبة ومتماسكة جداً. ومن هنا تأتي أهمية دراسة سمك طبقة الطلاء الناتج من عملية الأنودة، حيث أنه عامل مهم يتم تقييم أداء الطلاء عليه. وعلى الرغم من وجود العديد من الدراسات في تطبيق الطلاءات الكهروكيميائية على عدد كبير من المعادن، إلا أن قلة المعلومات المتعلقة بأفضل عوامل أداء لعملية الأنودة لسبيكة الألومنيوم AA1050 لم تدرس، ولهذا كانت من أهم أسباب اقتراح هذه الدراسة. ونظراً لكثرة التطبيقات لهذه السبيكة واستخداماتها الواسعة على النطاق المحلي وإمكانية وجود مصانع مستقبلية تعمل على هذا النوع من الطلاءات في الدولة الليبية، الأمر الذي دفعنا لإنتاج هذه الدراسة التي نرى انه يمكن الاستفادة منها في هذا الإطار. هناك العديد من العوامل التي تؤثر على سمك الطلاء للحصول على نتائج جيدة منها نوع المعدن والطريقة المستخدمة ونوع الطلاء ودرجة حرارة المحلول الإلكتروليتي وكذلك زمن الغمر في المحلول الإلكتروليتي.

يهدف هذا العمل إلى دراسة متغيران من المتغيرات المؤثرة على عملية الأنودة وهما زمن الأنودة (15 و 60 دقيقة) ودرجة حرارة المحلول الإلكتروليتي المستخدم (25 و 35 درجة مئوية) وتأثير هذان المتغيران على سمك طبقة الأنودة. حيث أجريت عمليات أنودة لعدد من العينات لسبيكة الألومنيوم AA1050 وتم حساب سمك الطلاء مع تغير الزمن ودرجة حرارة المحلول. ولتقييم وفهم تأثير هذان المتغيران على الطلاء الأنودي تم تحليل واقتباس بعض النتائج من عدد من المراجع العلمية للتحقق والمقارنة من النتائج للعينات المعالجة وليبين مدى تأثير هذه المعالجة في تلك الظروف. كما تم في الدراسة اقتباس بعض النتائج لدراسة تأثير تركيز المحلول الإلكتروليتي وعلاقته بالبنية الداخلية للطلاء وتأثير ذلك على سمك طبقة الطلاء الناتجة. هذا وقد أظهرت نتائج الدراسة وجود علاقة مباشرة بين سمك طبقة الطلاء الناتجة وزمن عملية الأنودة على الرغم من أن المعدل يختلف باختلاف زمن الغمر. كذلك أظهرت النتائج ان زيادة درجة المحلول الإلكتروليتي تساهم في زيادة كثافة التيار وبمعدلات مختلفة اعتماداً على زمن عملية الأنودة.

الكلمات المفتاحية: الألومنيوم، طلاء، أنودة، سبائك، محلول .

1. المقدمة

الألمنيوم يعرف على نطاق واسع في شكله التجاري على أنه مادة معدنية خفيفة قوية لامعة ولديها العديد من المميزات التي تجعلها بديلاً لكثير من المعادن في العديد من الاستخدامات. من هذه الميزات خفة الوزن ومقاومته للتآكل [1].

استلمت الورقة بالكامل في 9 أكتوبر 2020 وروجعت في 23 نوفمبر 2020
وقبلت للنشر في 29 نوفمبر 2020

ونشرت وماتحة على الشبكة العنكبوتية في 7 ديسمبر 2020

2. المواد والطرق

تمت تجارب عملية الأنودة على عينات من سبيكة الألومنيوم 1050 على المستوى العملي، وانجزت الاختبارات المطلوبة للطبقة الناتجة بتغيير زمن الأنودة ودرجة حرارة المحلول بالجهاز المركزي للبحوث والدراسات (ادارة المعامل) طرابلس - ليبيا اعتمادا على مواصفات النظام الإنجليزي B580 و B244-79 [12، 18]

Standard Specification for Anodic Oxide Coatings on Aluminum

أ. المواد المستخدمة:

- الأنود: تم استخدام العينات من سبيكة الألومنيوم AA1050 بتركيب كيميائي كما هو مرفق بـ (جدول 1) من الشركة الوطنية للمقطورات NTC طرابلس - ليبيا، وجهزت بأبعاد (15x25x2) مم.

- الكاثود: تم استخدام الكاثود من معدن الصلب الكربوني Carbon steel بنفس أبعاد الأنود.

ب. المحاليل المستخدمة:

- الأستون
- حمض النيتريك
- هيدروكسيد الصوديوم
- حمض الكروميك

ج. الأجهزة والادوات المستخدمة:

- مزود طاقة Power supply
- جهاز قياس التيار والجهد
- جهاز قياس الاس الهيدروجيني
- جهاز قياس الموصلية
- ميزان حساس
- دورق زجاجي

د. عملية الأنودة

تم تنظيف عينات سبيكة الألومنيوم من الزيوت والشحوم باستخدام الاستون. وبعد عملية التنظيف تم وضع العينات بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (5%wt) عند درجة حرارة من 40 إلى 45 درجة مئوية لمدة زمنية محددة (3 دقائق) وبعدها مباشرة تم غسلها بالماء الجاري [19]. ومن ثم تم معالجة العينات باستخدام حمض النيتريك المخفف لمدة (دقيقتان). وبنفس الطريقة أستخدم الماء للتنظيف مباشرة.

(شكل 1) يبين الخلية المستخدمة في عملية أنودة الألومنيوم 1050. حيث قيمة التيار المستخدم 5 أمبير بفرق جهد 60 فولت.

(الدورق الزجاجي) المستعمل بخلية الأنودة بسعة 2 لتر وضع على Heater stirrer ليحافظ على التجانس ودرجة حرارة المحلول.

فيما يخص الأنود (الألومنيوم) فقد تم توصيله بالقطب الموجب بينما الكاثود تم توصيله بالقطب السالب، على ان يتم تثبيت العينات بالحوامل. (يجب التأكد من عدم حركة العينة أثناء دوران المحلول) لأن حركة العينات وعدم تثبيتها مع انتشار واتجاه التيارات Current distribution الناتجة تساعد على انتاج طبقة طلاء بسمك غير متجانس، كما انها تؤدي في بعض الأحيان الى كسر لطبقة الطلاء.

في قياسات سمك الطلاء الناتج تم الاعتماد على النظام الإنجليزي ASTM B244-09(2014)

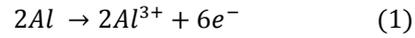
Standard Test Method for Measurement of Thickness of Anodic Coatings on Aluminum and of Other Nonconductive Coatings on Nonmagnetic Basis Metals with Eddy-Current Instruments

وتم باستخدام جهاز قياس سمك طبقة الطلاء

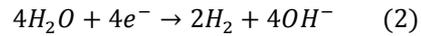
Coating Thickness Measurement Permascope

NE61، بدقة 0.1µm (شكل 2) والذي يعتمد في تشغيله على الموجات فوق الصوتية.

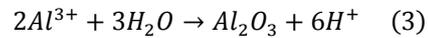
عملية إنشاء طلاء أكسيد الألومنيوم بعملية الأنودة تنجز بحيث يكون الجزء المعدني المراد معالجته وهو الألومنيوم هو المغمور أولاً في حمام زجاجي الكتروليتي (على مستوى التجارب المعملية) جنباً إلى جنب مع الكاثود [11، 12]. وعندما يتم تمرير التيار من خلال المحلول يتم تحرير الهيدروجين من الكاثود والأكسجين على سطح الأنود وهذا يؤدي إلى انتاج فيلم أكسيد المعدن المتسامي على سطح الجزء الذي تم معالجته. توصف عملية تكوين طبقة الأكسيد من خلال تفاعل الأكسدة والاختزال عند القطبين، يحدث تفاعل الأكسدة عند السطح بين أكسيد الألومنيوم وقلز الألومنيوم كما في العلاقة الآتية: [13-15]



اما التفاعل الكاثودي فيمثل اختزال الماء عند القطب المقابل وكما في العلاقة:

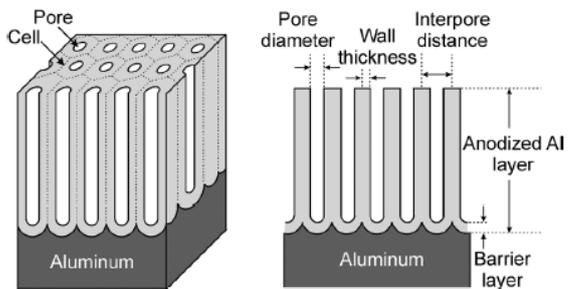


وعند السطح ما بين الأكسيد والمحلول يتفاعل الألومنيوم مع الماء مكونا اوكسيد الألومنيوم:



واعتمادا على تطبيق الاستخدام النهائي وعملية الأنودة المستخدمة، يمكن توسيع طبقة أكسيد إلى حد كبير. بحيث يمكن أن تكون الطبقة التي يمكن زراعتها على جزء من الألومنيوم أكثر من 80 مرة من سمك طبقة الأكسيد التي توجد بشكل طبيعي على سطح الألومنيوم الذي يتعرض فقط للأكسجين. هذه الزيادة في سمك الطلاء الأنودي تساهم في زيادة الحماية من التآكل وتزيد من الخواص الميكانيكية للطلاء. في دراسة بحثية لتحسين مقاومة التآكل لسبيكة الألومنيوم AA1050 باستخدام تقنية الطلاء الأنودي بالمرجع [16] تم الحصول على سمك يصل إلى 90 مايكرومتر، الأمر الذي ساهم في زيادة معدل الحماية من البلي والتآكل للسبيكة. كما أشارت الدراسة إلى تأثير زمن الأنودة على كثافة التيار المستخدم بحيث أنه كلما زاد زمن الأنودة كلما قلت كثافة التيار وهو ما يؤثر على ذوبانية (Dissolution) المعدن ومعدل الترسيب.

بالإضافة إلى مساعدة التصاق الطلاءات الخارجية على أسطح معدن الألومنيوم في التغلغل والتثبيت تعد التركيب المسامية النانومترية لأكسيد الألومنيوم المؤنود الجزء الرئيسي والحيوي في العديد من التطبيقات الحديثة في مجال المتحسسات والكواشف والمرشحات والعوامل المساعدة وفي أنظمة الخزن عالية الكثافة وفي تخليق التركيب النانوية المختلفة مثل الانابيب والاليف [17].



شكل 2. رسم تخطيطي يوضح شكل المسامات الناتجة من عملية الأنودة [16]

يهدف هذا العمل على دراسة عملية الأنودة المطبقة على سبيكة الألومنيوم AA1050 من خلال تأثير زمن عملية الأنودة ودرجة حرارة المحلول الكتروليتي المستخدم على سمك طبقة الأكسيد المتكونة، وكذلك دراسة تأثير تركيز المحلول الكتروليتي من خلال دراسات أخرى و مقارنة النتائج المتحصل عليها بنتائج دراسات مماثلة.

(الاشكال 3-4) تبين نتائج سمك الطبقة الأنودية المسامية الناتجة من عملية انودة المعدن في حوض يحتوي على 10%wt تركيز حمض الكروميك تحت فرق جهد مطبق 30 فولت.

من خلال النتائج يمكن القول أن زمن الانودة ودرجة حرارة المحلول تؤثران بوضوح على السمك الناتج والتأثير يكاد يكون قريبا من بعض مع الأخذ في الاعتبار العوامل الأخرى مثل نوع السبيكة ومكوناتها وتركيز المحلول المستخدم في العملية.

حيث في دراسة [20] Michaela Remešová et al وجد أن إنقاص درجة حرارة المحلول الكتروليتي في عملية انودة السبيكة AA1050 من 24 إلى 10 درجة مئوية مع زيادة تركيز المحلول المستعمل بإضافة 20 جرام/لتر من حمض الاوكساليك الى حمض الكبريتيك المستخدم ينتج طبقة أنودية يصل سمكها الى 34 مايكرومتر، كذلك إنقاص كثافة التيار يؤدي الى سمك اقل بـ 10 مايكرومتر. وهنا أعتقد أن تركيز المحلول لعب دور أكبر من عامل الحرارة في العملية.

في دراسة [3] تبحت في انتاج طبقة أنودية مسامية من سبيكتي AA1050 والمونيوم عالي النقاوة (high purity aluminum) وجد أن عناصر السبك (Alloying elements) لا تؤثر فقط على معدل نمو طبقة الاكسيد الناتجة بل تؤثر كذلك على البنية المجهرية للطبقة الأنودية (أكسيد الألومنيوم). حيث وجد أن تنظيم وشكل وترتيب المسامات أفضل في حالة سبيكة الالمونيوم عالي النقاوة منه في سبيكة الAA1050 . واستنتجت الدراسة أن المميزات الهيكلية للمسامات، مثل قطر المسام، والمسافة البينية، وسمك الجدار، وسمك طبقة الحاجز، وكثافة المسام لطبقة الطلاء الناتجة من انودة AA1050 تختلف عن تلك التي تم الحصول عليها الألومنيوم عالي النقاوة (شكل 5). كما أوضحت الدراسة بأن زيادة زمن عملية الانودة لم يؤثر تأثيرا واضحا على الخواص الناتجة.

في العديد من المراجع العلمية ذات الصلة [21-24] يكون لمكونات السبيكة المراد أنودتها تأثير كبير على خواص طبقة الاكسيد، مثل الإقلال من معدل زيادة سمك طبقة الاكسيد والتي سوف تؤثر على الخواص الميكانيكية للطلاء الامر الذي يساهم في ضعفه اثناء التطبيقات الصناعية، وهو ما يتوافق مع نتائج [20] Aggerbeck et al التي درست بالإضافة الى تأثير درجة الحرارة المحلول وتركيزه، تأثير عناصر السبك لـ (AA1050 & AA6061) حيث كان سمك طبقة الاكسيد الناتجة تتراوح من 6.1 إلى 9.1 مايكرومتر باختلاف نوع السبيكة. كذلك دراسة [25] التي بينت تأثير إضافة مادة السيليكون بنسب مختلفة الى سبيكة الألومنيوم AA1050، حيث استنتجت الدراسة انه كلما زادت نسبة السيليكون كلما أثر ذلك على معدل زيادة السمك وبالتالي فإن هذا سيؤثر على خاصية مقاومة التآكل.

من خلال (الاشكال 3-4) نستطيع ان نقول ان سمك الطبقة الناتجة من عملية الانودة تزيد بزيادة الزمن، ومع ذلك فان معدل الزيادة يقل عند وصول الزمن الى 30 دقيقة عند درجة حرارة محلول 25°C بينما يقل أكثر عند الوصول الى نفس الزمن السابق عند درجة محلول 35°C. المشاهدة الأخرى من النتائج السابقة توضح ان معدل الزيادة بالنسبة للسمك اقل عند درجة حرارة محلول 35°C على الرغم من الزيادة السريعة عند بداية التفاعلات. هذا يوضح ان درجة حرارة المحلول كان لها أثر في الزيادة القوية في بداية عملية الانودة نتيجة لان زيادة الحرارة تساهم في زيادة كثافة التيار [26] وهو العامل المهم للزيادة في سمك طبقة الانودة. هذه النتيجة توافقت مع المرجع [27] الذي كان فيه التغير السريع في وزن الطلاء حتى درجة 15°C ليبدأ في الهبوط عند وصوله الى درجة من 20°C الى 25°C.

في كلتا الحالتين نرى ان معدل الزيادة في السمك يقل مع زيادة الزمن وهو راجع حسب دراسة العديد من المراجع بالخصوص إلى أن الزيادة في سمك الطبقة تؤدي الى اعتراض تغلغل التيار الذي هو أحد مصادر العملية بأكملها [10، 28]، وهو ما يتفق مع قانون فاراداي الاول الذي ينص على انه كلما زادت كمية التيار كلما زادت كمية المادة المترسبة مع الأخذ في الاعتبار ان الزيادة في درجة الحرارة لا تؤدي فقط في زيادة سمك الطلاء بل كذلك الى زيادة الذوبانية للمعدن داخل المحلول، الامر الذي يتطابق مع ما ذكرناه سابقا. ومن هنا يجب ان نعرف أن ليس كل الاكسيد الناتج يترسب على الانود

وللوصول الى نتائج جيدة يجب القيام بالخطوات الآتية: -

- وزن العينات قبل وبعد الانتهاء من اجراء التجارب.
- يجب تحديد درجة الحرارة للمحلول المطلوب استخدامه.
- يجب تحديد فرق الجهد المستخدم في التجربة وتثبيتته طول فترة التجربة
- تحديد زمن عملية الانودة.
- بعد الانتهاء من التجربة يتم غسل العينات بالماء الجاري rinsing.



شكل 1. صورة توضح الخلية المستخدمة في عملية الانودة

جدول 1. التركيب الكيميائي لسبيكة الألومنيوم AA1050 المستخدمة

العنصر	النسبة
Si	0.25
Fe	0.4
Cu	0.05
Mn	0.05
Mg	0.05
Zn	0.05
Ti	0.03
عناصر اخرى	0.03
Al	الباقى



شكل 2. جهاز قياس السمك المستخدم

3. النتائج والمناقشة

للوصول على نتائج يمكن الاعتماد عليها للتحليل والدراسة لسمك الطبقة الناتجة من عملية الانودة، فإننا كما نوهنا سابقا قد تم اختيار متغيران اثنان وهما زمن الأنودة ودرجة حرارة المحلول. (جدول 2) يوضح نتائج سمك طبقة الطلاء الناتجة من عملية الانودة لمعدن الالمونيوم AA1050 بزمن ودرجات حرارة محلول مختلفة.

عمر الهزازي في مرجعه طبقات الأكاسيد الأنودية على الفلزات الصمامية [30]، ذكر أنه عندما تكون الفلزات الصمامية (valve metals) المثالية انودا في الاكترولايت الذي لا يؤثر ذوابانيا على الفلز او الاكسيد، فان الطبقة الرقيقة المتكونة على الفلز بواسطة التفاعلات الهوائية تنمو الى سمك معقول وهذا ما نراه من خلال نتائج السمك المتحصل عليها من دراستنا هذه).

مما سبق ذكره نرى بوضوح التغيرات التي تحدث في سمك طبقة الانودة المستهدف انتاجها، ونرى ايضا من وجهة نظرنا اعتمادا على دراسات سابقة ان هذه التغيرات ترتبط بصورة واضحة بالاختبار والتصميم الامثل لتغيرات عملية الانودة كدرجة الحرارة وزمن الغمر في المحلول اثناء العملية ونوع المعدن المراد أنودته.

عدد من المراجع [12] اوضحت ان عدد من عناصر السبك تؤثر بصورة سلبية على خواص طبقة الانودة ولكن بدرجات مختلفة. حيث وجد ان وجود النحاس والخرصين يؤثر بصورة سلبية على نوعية وسمك طبقة الانودة مع الأخذ في الاعتبار نوع السبيكة. كذلك اشارت النتائج بوجود علاقة مباشرة بين وزن طبقة الانودة وزمن الانودة والتي توضح من خلال المعادلة التي تم بنائها اعتمادا على نتائج وزن طبقة الانودة باختلاف الزمن كذلك توجد علاقة مباشرة بين كثافة طبقة الانودة وزمن الانودة حيث توضح النتائج بان الكثافة عند 20 دقيقة في السبيكة AA1100 تبلغ 2.86 غم اسم³ وتتنخفض إلى 2.51 غم اسم³ عند 60 دقيقة.

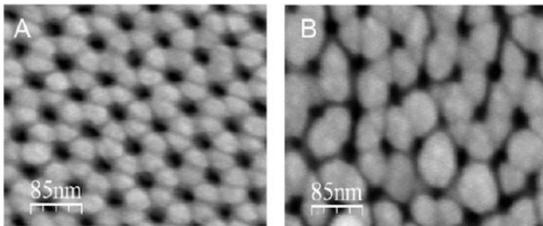
وفي نفس السياق أظهرت نتائج الدراسة [31] التي تبحث في خصائص طبقة الأنودة لسبيكة الألمنيوم AA6063 باستخدام حامض الكبريتيك كمحلول الكتروليتي أن زمن الأنودة وكثافة التيار لهما تأثير إيجابي عالي على سمك طبقة الأنودة، في حين أن المتغيران الآخران (التركيز ودرجة الحرارة) كان لهما تأثير أقل على سمك الطبقة.

وهنا نرى أنه عند ذكر كثافة التيار يعني ارتباطها بدرجات الحرارة التي تعمل على زيادة التفاعلات والقصد من هذا الارتباط المباشر بين درجة الحرارة وكثافة التيار كما أشرنا في هذه الدراسة استخراج أفضل ظروف الحصول على سمك طلاء انودي من خلال تطبيق المعادلة التجريبية [31] للحصول على أعلى قيمة وهذه الظروف هي كثافة التيار 4 A / dm² ، تركيز المحلول 6% vol ، درجة الحرارة للمحلول 19 °C و زمن الأنودة 60 min .

استنتجت دراسة [17] على بحث الخصائص التركيبية للأكسيد الناتج من انودة الالومنيوم، وجود تغير في قيمة التيار الكهربائي المار في الخلية الاكترولتيبة كدالة لزمن الانودة لمختلف التراكيز ولجهد انودة 20 فولت وهو ما بينه من خلال (الشكل 5).

Al 99.9995 %

AA1050

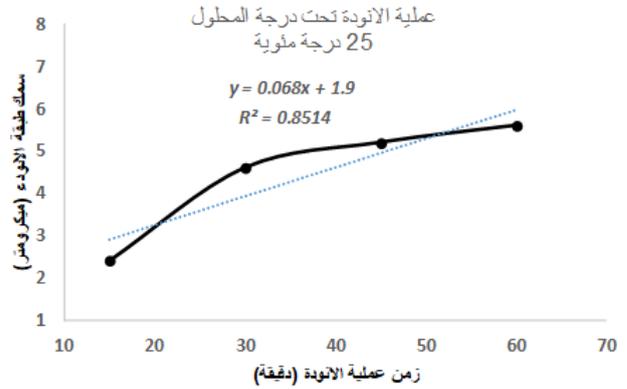


شكل 5. صورة مجهرية توضح مسامات الطبقة الأنودية لـ (A) الالومنيوم عالي النقاوة، (B) الالومنيوم AA1050

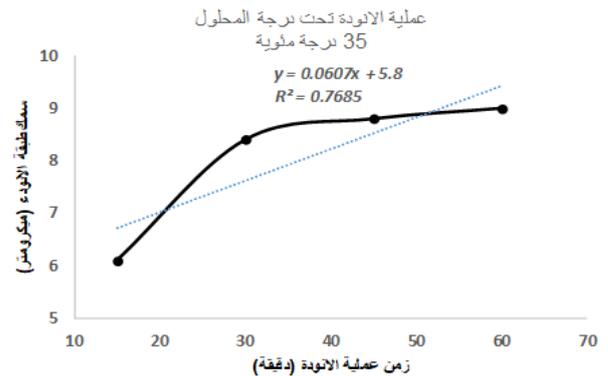
من خلال الشكل نستطيع ان نرى اضطراب في سلوك قيمة التيارات أثناء الانودة باختلاف التراكيز للمحاليل. كذلك نشاهد ارتفاع كبير في قيمة التيار المار في الخلية كلما زاد التركيز. وبالنظر الى (الشكل 6) الذي يمثل جزء مقطوع من الشكل السابق وذلك لتوضيح سلوك الانودة خلال الثواني الاولى لبدء العملية، فإننا نرى انخفاض التيار بشكل

جدول 2. يبين سمك طبقات الانودة الناتجة

الزمن (دقيقة) min	سمك طبقة الانودة بدرجة محلول 25 درجة مئوية (ميكرومتر μm)	سمك طبقة الانودة بدرجة محلول 35 درجة مئوية (ميكرومتر μm)
15	2.4	6.1
30	4.5	8.4
45	5.2	8.8
60	5.6	9.0



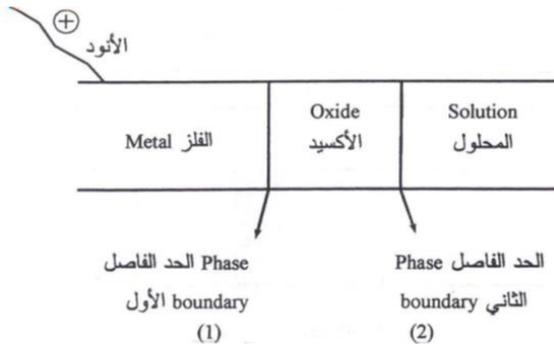
شكل 3. يوضح العلاقة بين ومن الانودة وسمك الطبقة الناتجة عند درجة حرارة 35 درجة مئوية



شكل 4. يوضح العلاقة بين ومن الانودة وسمك الطبقة الناتجة عند درجة حرارة 35 درجة مئوية

بل ان جزء منه يذوب في المحلول ويتأثر كذلك بالعوامل السابق ذكرها مثل درجة الحرارة ،زمن العملية، نوع المعدن ونوع المحلول[29]. هذا السلوك يظهر بوضوح خلال تكون طبقة الاوكسيد وزيادة السمك. من خلال (شكل 3-4) حيث العلاقة المباشرة لسمك طبقة الطلاء وزمن الانودة يحصل هبوط حاد في قيمة التيار المار بين القطبين بسبب التكون المباشر لطبقة الاوكسيد (طبقة الحاجز) على سطح الالمنيوم، وفي هذه المرحلة يزداد سمك طبقة الحاجز سريعا وهذا يعني ان المقاومة الكهربائية الكلية للخلية ستزداد وبالتالي تنخفض قيمة التيار بشكل حاد وسريع لتصل الى أدنى قيمة لها عندما يصل سمك طبقة الحاجز الى قيمة معينة، بعدها تبدأ المسامات بالنشوء عند مناطق العيوب في طبقة الاوكسيد فتحصل زيادة تدريجية للتيار ليصل الى اعلى قيمة بسبب نقصان المقاومة الكهربائية، ومع استمرار عملية الانودة تنمو المسامات وتندمج مع بعضها ليحدث نقصان في كثافة المسامات مما يؤدي الى حصول انخفاض طفيف بقيمة التيار ليصل الى قيمة شبه مستقرة تمثل حالة توازن ديناميكي بين اذابة وتكوين طبقة الاوكسيد.

ورجوعا الى النقطة السابقة التي ذكرناها بخصوص نزول معدل الترسيب او السمك على الانود فان العديد من المراجع ومنها [26] يربطها بعملية مراحل الذوبانية (dissolution) حيث تكون الذوبانية عند زمن معين تساوي الترسيب وبعدها يقل وهكذا حتى تنتهي العملية.



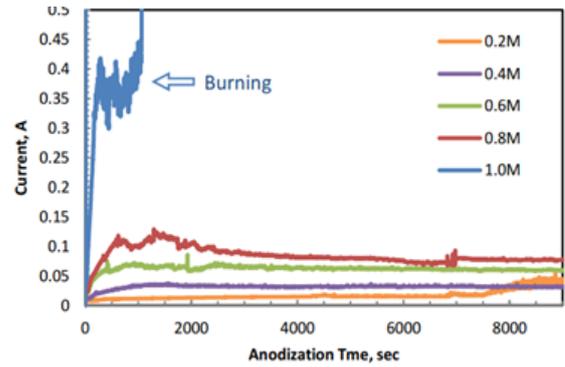
شكل 7. يوضح الأطوار الموجودة على سطح الأنود

4. الاستنتاجات

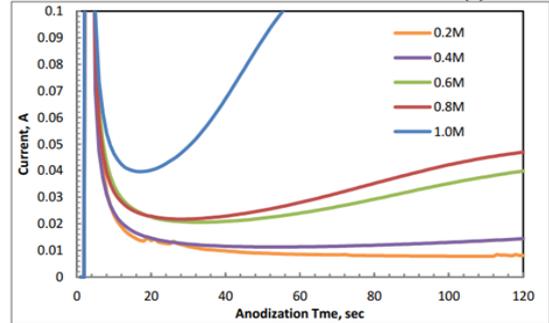
- أثناء عملية أنودة الألومنيوم تزيد سمك طبقة الأنودة مع زيادة زمن العملية. ويكون معدل الزيادة في تناقص نتيجة تكون الطبقة واعاقتها التيار الكهربائي وهذا يحدث مع ازدياد زمن الأنودة.
- درجة حرارة النظام لها تأثير مباشر على سمك الطبقة الأنودية. فكلما زادت درجة الحرارة كلما كانت سمك الطبقة الناتجة أكثر، خاصة في بداية العملية وهو راجع إلى أن درجة الحرارة لها تناسب طردي مع التفاعلات الحادثة أثناء العملية وعلاقتها بكثافة التيار.
- سمك الطبقة الأنودية المتحصل عليه خلال التجارب العملية يتأثر بعوامل أخرى تم دراستها من خلال مراجع أخرى. حيث أن الوصول إلى مواصفات محددة مطلوبة لتطبيق محدد من الطبقة الأنودية يتطلب دراسة كل العوامل ومقارنتها ببعضها البعض.
- عناصر السبك الموجودة في الألومنيوم AA1050 لا تؤثر فقط في شدة التيار مع الزمن وبالتالي سمك الطلاء الأنودي ولكن أيضا البنية المجهرية للأكسيد. وعلى هذا فإن الخواص الميكانيكية تتأثر بذلك من خلال ضعف الجدار للمسامات وسهولة انسياب الشقوق بها. الأمر الذي يجعل استخدام سبائك أخرى مثل الألومنيوم عالي النقاوة من هذا الجانب في عمليات الأنودة أفضل من سبيكة المونيوم AA1050
- من خلال دراسة بعض المراجع وجدنا أن أشكال المسامات الناتجة على الطبقة تتأثر بكثافة التيار ونوع المحلول وتركيزه. الأمر الذي يلعب دور مهم في بعض الصناعات التي لها علاقة بوجود مسامات ذات أشكال معينة على سطح الطبقة الأنودة.

المراجع

- [1] ع. هلال، الموارد المعدنية و أفراق تميميتها حتى عام 2020. المكتبة الأكاديمية، 2010.
- [2] C. A. Grubbs, "Anodizing of aluminum," *Metal Finishing*, vol. 97, no. 1, Supplement 1, pp. 476-493, 1999/01/01/ 1999.
- [3] L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta, and M. Jaskuła, "Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 14, pp. 4377-4386, 2010 2010.
- [4] م. أ. ا. خليل، الصناعات الكيماوية الصغيرة. ktab INC. 2010.
- [5] J. R. King, *The Aluminium Industry*. Elsevier Science, 2001.
- [6] J. Runge, "A Brief History of Anodizing Aluminum," 2018.
- [7] J. M. Runge, "A Brief History of Anodizing Aluminum," in *The Metallurgy of Anodizing Aluminum: Connecting Science to Practice* Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 65-148.
- [8] و. ا. م. ا. احمد رشيد محمد الكيلاني، مطابع شركة الاديب، عمان - الاردن، الطبعة الثانية، (2009).
- [9] K. S. Birdi, *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications*. CRC Press, 2009.
- [10] V. F. Henley, "Chapter 4 - Factors Influencing the Choice of Anodizing Process," in *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, V. F. Henley, Ed.: Pergamon, 1982, pp. 17-22.



شكل 5. يوضح زمن الأنودة كدالة في التيار لتراكيز مختلفة



شكل 6. تغير التيار كدالة لزمن الأنودة

حاد خلال التواني الأولى من العملية ثم يستقر عند قيمة تختلف باختلاف تركيز المحاليل.

وإذا ما أخذنا بعين الاعتبار أن الزيادة في تيار الخلية سيسبب زيادة في رفع درجة حرارة المحلول وبالتالي ازدياد معدل الإذابة لطبقة الأكسيد فإن هذه التأثيرات التراكمية ستصل بالخلية إلى مرحلة الانهيار. أي أن الزيادة المفرطة والسريعة بالتيار يمكن أن تؤدي إلى أحداث انهيار للطبقة الأوكسيدية الناتجة وهو ما لم يحدث معنا في الجزء العملي الذي درسناه. حيث أننا لم نصل إلى تيار عالي يؤدي إلى احتراق طبقة الأكسيد على الرغم من أن حدوث إذابة لجزء من الأكسيد وارد جدا. وهذه النتيجة تتوافق مع عدد من نتائج بعض البحوث في هذا المجال [32، 33] ما أشرنا إليه في الجزء الأخير يوضحه عمر الهزازي في مرجعه طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية [30]،

ومن خلال (الشكل 7) نرى أن هناك نظام ثلاثي الأطوار وهي (الفلز -الأكسيد- المحلول) وكذلك وجود فاصلين بين الأطوار، الأول بين الفلز والأكسيد والثاني بين الأكسيد والمحلول. وانسياب التيار الأنودي خلال هذه الأطوار يؤدي إلى أكسدة الفلز إلى كاتيون الفلز الذي ينتقل خلال الحد الفاصل بين الفلز والأكسيد وبعد ذلك خلال الأكسيد في اتجاه المحلول. ويؤدي كذلك إلى نقل انيون الأكسيد O^{2-} الناتج من تفكك الماء عند الحد الفاصل بين الأكسيد والسائل خلال الأكسيد في اتجاه الفلز. أما الكاتيونات والانيونات لهم أعدادا نقل تميزهم في طور الأكسيد. وهي بدورها أي (الكاتيونات والانيونات) داخل طور الأكسيد تؤدي إلى تكون أكسيد جديد يساعد في نمو وزيادة السمك وهذا يوضح باختصار ميكانيكية تكون طبقة الأكسيد المتحصل عليها بهذه الدراسة.

- [24] H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, and X. Zhou, "Effects of Alloying Elements in Anodizing of Aluminium," Transactions of the IMF, vol. 75, no. 1, pp. 18-23, 1997/01/01 1997.
- [25] B. Zhu, "On the Influence of Si on Anodising and Mechanical Properties of Cast Aluminium Alloys," Phd, School of Engineering, Jönköping University, Baiwei Zhu, 2017.
- [26] د. ع. الهزاري، "قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي"، الكيمياء التحليلية تكاليف العلوم التطبيقية جامعة ام القرى، 2017.
- [27] M. N. D. a. Z. C. D. Juyana A Wahab, "The Effect of Electrolyte Temperature on Formation of Porous Aluminium Oxide Films in Anodising Process," AENSI Journals, vol. 7(12), pp. 3708-3712, 2013.
- [28] L. J. Durney, *Electroplating Engineering Handbook*. Chapman & Hall: Springer US, 1996, pp. X, 790.
- [29] B. Bhattacharyya, "Chapter 2 - Electrochemical Machining: Macro to Micro," in *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*, B. Bhattacharyya, Ed.: William Andrew Publishing, 2015, pp. 25-52.
- [30] ع. الهزاري، "طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية in"، الكيمياء الكهربائية المتقدمة ج. أ. القرى، Ed. السعودية جامعة ام القرى، 2017.
- [31] S. M. A. Ajeel, "The determination of optimum conditions for anodizing aluminum alloy (6063)" *Engineering and Technology Journal*, vol. 26, p. 14, 2008.
- [32] W. L. K. Schwirn, R. Hillebrand, M. Steinhart, "Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H2SO4 Hard Anodization," *Acsnano*, vol. 2, pp. 302–310, 2008.
- [33] A. B. L. Zaraska, E. Wierzbicka, G. D. Sulka,, "The Effect of Electrolyte Change On the Morphology and Degree of Nanopore Order of Porous Alumina Formed by Two-Step Anodization," *ElectrochimicaActa*, vol. 198, pp. 259–267, 2016.
- [11] V. F. Henley, "Chapter 5 - Designing for Anodizing," in *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, V. F. Henley, Ed.: Pergamon, 1982, pp. 23-28.
- [12] "Appendix IV - Specifications Applicable to Anodic Oxide Coatings on Aluminium," in *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, V. F. Henley, Ed.: Pergamon, 1982, pp. 163-165.
- [13] A. N. Poinern GEJ, Fawcett D. , "Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development.," 2011.
- [14] "Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing," in *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 2008, pp. 1-116.
- [15] M. Nagayama and K. Tamura, "On the mechanism of dissolution of porous oxide films on aluminium during anodizing," *Electrochimica Acta*, vol. 13, no. 8, pp. 1773-1783, 1968/08/01/ 1968.
- [16] K. Morshed-Behbahani, P. Najafisayar, R. Hessam, and N. Zakerin, "Characterization of Anodic Films Produced on Anodized AA1050 Aluminum Alloy: Effect of Bio-additive," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 51, pp. 5475 - 5483, 2020.
- [17] A. J. Addie, "Preparation of NanoPorous Alumina by Anodization Method and Study of Their Structural Properties," *Engineering & Technology*, vol. 34, 2016. Ministry of Science & Technology, Baghdad
- [18] *Chemical conversion coatings and pretreatments for ferrous surfaces 2004*.
- [19] V. F. Henley, "Chapter 8 - Chemical Treatment Processes before Anodizing," in *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, V. F. Henley, Ed.: Pergamon, 1982, pp. 49-55.
- [20] M. Remešová et al., "Effects of anodizing conditions and the addition of Al2O3/PtFE particles on the microstructure and the mechanical properties of porous anodic coatings on the AA1050 aluminium alloy," *Applied Surface Science*, vol. 513, p. 145780, 2018.
- [21] M. Aggerbeck et al., "Appearance of anodised aluminium: Effect of alloy composition and prior surface finish," *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, pp. 28-41, 2014/09/15/ 2014.
- [22] M. González-Castaño, C. Cancellieri, X. Maeder, E. Hack, and P. Schmutz, "Enhancing the insulating and dielectric properties of barrier anodic Al2O3 on high purity aluminum," *Applied Surface Science*, vol. 505, p. 144522, 2020/03/01/ 2020.
- [23] I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y.-M. Wang, H.-H. Kuo, and S. Kia, "Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 8, pp. 2634-2641, 2006/01/24/ 2006.