

## بررسی شکست الکتریکی لایه‌های اکسید آندی ایجاد شده بر روی تیتانیوم در محلولهای پایه فسفات

عبدالله افشار\* و محمدرضا واعظی\*\*

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(دریافت مقاله: ۸۱/۱/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۷/۱۹)

**چکیده** - تیتانیوم فلز بسیار فعالی بوده و در صورتی که در معرض هوا و یا محیطهای حاوی اکسیژن قرار گیرد، یک لایه نازک اکسیدی بر روی سطح آن تشکیل شده و در نتیجه مقاومت به خوردگی آن را افزایش می‌دهد. تشکیل این لایه به روش الکتروشیمیایی توسط عملیات آندایزینگ نیز امکانپذیر است. در این مقاله، تیتانیوم در محلولهای آبی پایه فسفاتی نظیر: اسید فسفریک، فسفات هیدروژن دی سدیم و فسفات دی هیدروژن سدیم با غلظتهای مختلف در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد از روش گالوانواستاتیک در دانسیته جریان ۹/۷۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع آندایز شده است. نتایج به دست آمده از منحنیهای پتانسیل - زمان نشان می‌دهند که لایه‌های آندایز ایجاد شده، فشرده و ضخامت آنها تابع نوع و غلظت محلول است. ساختار لایه‌های آندایز توسط تکنیکهای تفرق اشعه ایکس<sup>۱</sup> و میکروسکپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> بررسی و نشان داده شده است که این ساختارها آمورف اند. تأثیر غلظت، ترکیب شیمیایی محلول و مقاومت الکتریکی در ولتاژ شکست با توجه به مدل تجمع و تسریع الکترونی اینوپیزو بررسی و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت محلول، ولتاژ شکست کاهش می‌یابد. مهمترین پارامتر مؤثر در کاهش ولتاژ شکست، افزایش غلظت الکترولیت است که سبب افزایش جریان الکترونی اولیه ( $j_0$ ) می‌شود.

واژگان کلیدی: تیتانیوم، آندایزینگ، شکست الکتریکی، محلول فسفات، اکسید آندی

## Evaluation of Electrical Breakdown of Anodic Films on Titanium in Phosphate-base Solutions

A. Afshar and M.R. Vaezi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

**Abstract:** Titanium is a highly reactive metal so that a thin layer of oxide forms on its surface whenever exposed to the air or other environments containing oxygen. This layer increases the corrosion resistance of titanium. The oxide film is electrochemically formed through anodizing. In this study, anodizing of titanium was performed in phosphate-base solutions such as  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  and  $Na_2HPO_4$  at  $9.75mA/cm^2$  and  $35^\circ C$  under galvanostatic conditions. The Potential-Time curves in the above solutions show that the anodic films formed on titanium are compact and their thickness depends on the solution type and concentration. The SEM and XRD techniques show that these layers are amorphous. In this paper, the effect of electrolyte concentration, composition and resistivity on breakdown voltage have been discussed in terms of Ikonopisov electron avalanche

\*\* - دانشجوی دکترا

\* - دانشیار

*breakdown model. This model shows that the major factor contributing to the decrease in breakdown voltage is the increased electrolyte concentration leading to increased primary electronic current.*

**Keywords:** Titanium, Anodizing, Electrical Breakdown, Phosphate Solutions, Andic oxide

## ۱- مقدمه

آندایزینگ تیتانیم را می‌توان در محلولهای اسیدی و یا قلیانی تحت شرایط جریان ثابت (گالوانواستات) و یا پتانسیل ثابت (پتانسیواستات) انجام داد [۱]. با توجه به نوع کاربرد، ضخامتهای کم و یا زیاد لایه‌های آندایز قابل ایجادند [۲-۴]. آندایزینگ با ضخامت کم اکثراً در محلولهای اسیدی انجام می‌شود [۵]. پوششهای آندایز رنگی (از زرد تا آبی لاجوردی) در محلولهای اسید سولفوریک و یا اسید فسفریک قابل ایجادند. این نوع پوششها عمدتاً در مواد کاشتنی در بدن و یا جواهرسازی کاربرد دارند [۶ و ۷]. آنالیز طیف سنجی الکترون اوزه<sup>۳</sup> لایه‌های آندایز شده در محلول اسید فسفریک نشان داده است که آنها شامل درصد کمی فسفرند. لایه‌های آندایز ایجاد شده در محلولهای پایه فسفات نظیر اسید فسفریک، فسفات دی هیدروژن سدیم و فسفات هیدروژن دی سدیم فشرده و از لحاظ الکتریکی عایق مناسبی بوده و ضخامت آنها نسبت به محلول اسید سولفوریک بیشتر است [۸].

در عملیات آندایزینگ، لایه ایجاد شده در یک ولتاژ مشخص (ولتاژ شکست) دارای یک ضخامت بحرانی بوده و در بالاتر از آن لایه شکسته می‌شود. از کاهش نرخ افزایش ولتاژ [۹]، ظهور جرقه‌های مرنی [۱۰]، ترک خوردن آشکار لایه و بالا و پایین رفتن سریع ولتاژ [۱۱]، توسط محققان مختلف برای تعریف ولتاژ شکست استفاده شده است. شکست الکتریکی لایه‌های اکسید آندی تیتانیم در محلولهای پایه فسفات از روی منحنیهای عکس ظرفیت - شارژ عبوری (  $Q - 1/C$  ) را می‌توان مورد بررسی قرار داد. این منحنیها در ابتدا به صورت خطی (رشد لایه) و سپس ثابت می‌ماند که نشان دهنده رسیدن به ضخامت حدی است. شارژ مورد نیاز برای رسیدن به این حد، به طور جزئی با پتانسیل اعمالی زیاد می‌شود و سپس  $1/C$

کم شده که نشان دهنده شکست لایه اکسیدی است [۱۱]. اینویزو و همکارانش یک مدل تنوری را برای شکست الکتریکی لایه‌های آندایز شده پیشنهاد کرده‌اند که این مدل، مبنی بر تجمع و تسریع (Avalanche) الکترونها در فصل مشترک اکسید - الکترولیت است [۱۲].

بر اساس این مدل، رابطه بین ولتاژ شکست با مقاومت و غلظت الکترولیت و معادله بین دانسیته جریان الکترونی ( $J_e$ ) و مقاومت الکترولیت توسط معادلات ذیل بیان می‌شوند:

$$V_B = a_C + b_C \log C \quad (1)$$

$$V_B = a_B + b_B \log p \quad (2)$$

$$\log J_e = \log a_e - b_e \log p \quad (3)$$

$a_C$ ،  $b_C$ ،  $a_B$ ،  $b_B$  و  $a_e$ ،  $b_e$  مقادیر ثابتی‌اند. در معادلات فوق،  $V_B$  ولتاژ شکست،  $C$  غلظت الکترولیت و  $p$  مقاومت الکترولیت است. آقای اینویزو از معادله (۲) مقادیر ثابت  $a_B$  و  $b_B$  را برای یک الکترولیت (با غلظت و دمای مشخص) در دانسیته جریان مشخص به صورت زیر نتیجه‌گیری کرد:

$$a_B = (E_m / re) (\log J_B - \log a_e) \quad (4)$$

$$b_B = (2.303 / re) E_m b_e$$

در این معادله  $E_m$  انرژی آستانه‌ای برای یونیزاسیون برخوردی<sup>۴</sup>،  $r$  ثابت ترکیب مجدد<sup>۵</sup>،  $J_B$  مقدار دانسیته جریان الکترونی در یک ضخامت مشخص برای تخریب لایه اکسیدی،  $e$  شارژ الکترونی و  $a_e$  و  $b_e$  ثوابت وابستگی جریان الکترونی به مقاومت‌اند. ثابت  $r$  و  $E_m$  برای تیتانیم آندایز شده مقادیر مشخصی‌اند. از معادله (۴) می‌توان معادله (۵) را به دست آورد:

$$b_B / b_e = 2.303 E_m / re \quad (5)$$

در دما و دانسیته جریان ثابت و ترکیب مشخص الکترولیت، طرف راست معادله (۵) ثابت است. نسبت  $b_B / b_e$  برای محلول اسید فسفریک مقدار  $663/9$ ، برای محلول فسفات دی هیدروژن

سدیم مقدار ۷۵۴/۹ و برای فسفات هیدروژن دی سدیم مقدار ۷۲۷/۵ است که این نسبت تقریباً ثابت است [۱۱].

طبق مدل اینوپزو، دانسیته جریان الکترونی در آند از معادله زیر به دست می آید:

$$J_e = J_0 \exp(\alpha d) \quad (6)$$

در این معادله،  $J_0$  دانسیته جریان الکترونی تزریق شده به باند هدایت لایه اکسیدی از فصل مشترک اکسید - الکترولیت و  $\alpha = reE/\epsilon_m$  میدان و  $d$  فاصله طی شده توسط الکترونهاى اولیه برای رسیدن به آند) ضریب یونیزاسیون برخوردی است. با تقریب می توان فرض کرد که  $d$  معادل با ضخامت کل لایه است که به طور خطی با ولتاژدر حین آندایزینگ در جریان ثابت افزایش می یابد. از این رو  $d = V/E$  ثابت آندایزینگ است. مقادیر  $J_0$  از عرض از مبدأ منحنیهای خطی  $\log J_e$  بر حسب  $V$  (وقتی  $d=0$  و  $V=0$  و  $J_0=J_e$ ) به دست می آیند.

با استفاده از معادله (۴) و  $\alpha = reE/\epsilon_m$  معادله زیر به دست می آید:

$$\alpha = 2.303Eb/b_B \quad (7)$$

با فرض آنکه وقتی جریان تجمع و تسریع الکترونی به کسر مشخصی از جریان کلی آندایزینگ ( $J_1$ ) برسد شکست اتفاق می افتد، می توان تغییرات ولتاژ شکست را نسبت به غلظت و ترکیب الکترولیت برآورد کرد. تحت این شرایط، معادله به صورت زیر نوشته می شود:

$$J_0 \exp(\alpha d) = ZJ_1 \quad (8)$$

و داریم:

$$\begin{aligned} ZJ_1/J_0 &= \exp(\alpha d) \\ d &= (2.303/\alpha) \log ZJ_1/J_0 \\ V_B &= (2.303E/\alpha) \log ZJ_1/J_0 \end{aligned} \quad (9)$$

که معادله (۹)، به معادله اینوپزو موسوم است [۱۱]. آلبلا و همکارانش از مدل اینوپزو برای تشریح جزئیات پدیده شکست استفاده کرده اند. از آنجایی که مدل های پیشنهاد شده برای توضیح شکست الکترونی لایه های آندایز، مستلزم تزریق الکترونها از الکترولیت به لایه اکسیدی است، لذا نقش جریان الکترونی بسیار مهم است [۹]. در این تحقیق، اثر دانسیته جریان، غلظت و مقاومت الکترولیت بر ولتاژ شکست لایه آندایز بررسی و ثوابت

معادله اینوپزو نیز به دست آورده شده است. همچنین اثر شکست الکتريکی بر ساختار لایه های آندایز مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- آماده سازی نمونه ها

نمونه هایی از جنس تیتانیوم خالص (تجاری) با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) با ابعاد  $25 \times 20 \times 20$  mm تهیه و سپس توسط استن چربی گیری و پس از شستشو با آب، توسط اسید فلوئوریدریک ۴۰ گرم بر لیتر اسید شویی شده اند. پس از چربی گیری و اسید شویی، نمونه ها توسط کاغذ سنباده با شماره های ۳۲۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ و سپس با پودر آلومینای ۰/۳ و ۰/۵ میکرون صیقل داده شده و پس از شستشو با آب، با هوای گرم خشک شده اند.

### ۲-۲- آزمایشات

برای انجام آندایزینگ تیتانیوم از محلول های اسید فسفریک، فسفات دی هیدروژن سدیم و فسفات هیدروژن دی سدیم با غلظتهای ۰/۵-۰/۱، ۰/۰۱-۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵ و ۰/۵ مولار استفاده شده است. عملیات آندایزینگ در یک سل مکعبی شکل از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ با ابعاد  $10 \times 10 \times 5$  cm (به عنوان کاتد) که حاوی محلول آندایز و الکترودهای تیتانیوم (نمونه) است به صورت گالوانواستات در دانسیته جریان ۹/۷۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع انجام شده است. در طی مراحل آندایزینگ، منحنیهای تغییرات پتانسیل نسبت به زمان نیز رسم شده اند. مدت زمان آندایزینگ در هر یک از محلول های فوق به اندازه ای است که پتانسیل به ولتاژ شکست برسد (زمان بهینه).

برای بررسی اثر عملیات حرارتی در ساختار لایه ها، تعدادی از نمونه ها پس از آندایزینگ در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت تحت اتمسفر آرگون حرارت داده شده و در داخل کوره سرد شده اند. ضخامت لایه های آندایز شده، توسط میکروسکپ الکترونی اندازه گیری شده است. از میکروسکپ

جدول ۱- ترکیب شیمیایی تیتانیم مورد استفاده

| تیتانیم | آهن  | اکسیژن | کربن |
|---------|------|--------|------|
| پایه    | ۰/۳۷ | ۰/۲۲   | ۰/۰۶ |

الکترونی روبشی و تفرق اشعه ایکس برای بررسی مورفولوژی، ساختار و تخلخل لایه‌ها استفاده شده است.

برای اندازه‌گیری دانسیته جریان الکترونی در غلظت‌های مختلف محلول‌های آندایز، نمونه‌هایی در دانسیته جریان  $9/75 \text{ mA/cm}^2$  تحت شرایط پتانسیواستات انجام شده و تغییرات جریان نسبت به زمان ثبت شده است (این تغییرات با نرخ کمی کاهش یافته و سپس به مقدار ثابت می‌رسد. این مقدار ثابت تحت عنوان دانسیته جریان الکترونی گزارش شده است).

### ۳- نتایج و بحث

منحنی‌های تغییرات پتانسیل نسبت به زمان آندایزینگ در دانسیته جریان ثابت  $9/75$  میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در غلظت‌های مختلف محلول‌های اسید فسفریک، فسفات هیدروژن دی سدیم و فسفات دی هیدروژن سدیم در شکل‌های (۱) تا (۳) نشان داده شده‌اند. همان گونه که ملاحظه می‌شود، در محلول‌های مختلف در یک غلظت ثابت، با افزایش زمان آندایزینگ، پتانسیل به‌صورت نمایی افزایش یافته و لیکن در یک محلول مشخص، با افزایش غلظت، پتانسیل کاهش می‌یابد. با توجه به مکانیزم تشکیل لایه‌های آندایز، با افزایش پتانسیل، ضخامت لایه به‌صورت فشرده تا یک پتانسیل مشخصی افزایش یافته و سپس به دلیل افزایش مقاومت لایه و گرم شدن آن، لایه ترک دار شده و در نتیجه مقاومت آن کاهش یافته و سبب افت پتانسیل می‌شود. [۸].

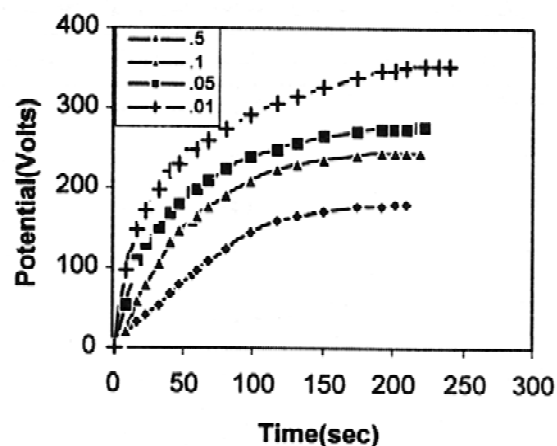
مقاومت الکترولیتها، ولتاژ شکست و دانسیته جریان الکترونی اندازه‌گیری شده در محلول‌های مورد آزمایش در جدول (۲) ارائه شده‌اند. همان‌طوری‌که ملاحظه می‌شود، ولتاژ شکست بستگی به نوع و غلظت محلول داشته و با افزایش غلظت، ولتاژ شکست کاهش می‌یابد.

منحنی‌های تغییرات دانسیته جریان الکترونی نسبت به غلظت محلول‌ها، در شکل (۴) نشان داده شده‌اند. همان‌طوری‌که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت محلول، مقاومت آن کاهش یافته و در نتیجه دانسیته جریان الکترونی افزایش می‌یابد. علت این تغییرات به این صورت بیان می‌شود که: در ابتدای فرایند آندایزینگ، یک جریان الکترونی اولیه به‌باند هدایت لایه اکسیدی تزریق می‌شود. از آنجاییکه ضخامت لایه اکسیدی کم است، شدت میدان در فصل مشترک لایه اکسیدی و محلول بسیار بالاست و بنابراین در این ناحیه، الکترون‌های تزریق شده به لایه اکسیدی شتاب دارمی‌شوند. انرژی الکترون‌های شتاب‌دار شده به اندازه‌ای است که می‌تواند الکترون‌های دیگر را نیز شتابدار کند. با ادامه فرایند آندایزینگ، الکترون‌های بیشتری به لایه اکسیدی تزریق شده و تجمع و تسریع الکترونی اتفاق می‌افتد و باعث شکست الکترونی لایه اکسیدی می‌شود. نقش جریان الکترونی در شکست الکترونیکی لایه توسط محققان دیگر نیز به‌اثبات رسیده است [۱۳ و ۱۴]. با افزایش غلظت محلول، شکست لایه اکسیدی در پتانسیل‌های کمتری اتفاق می‌افتد و بنابراین ولتاژ شکست با افزایش غلظت محلول کاهش می‌یابد.

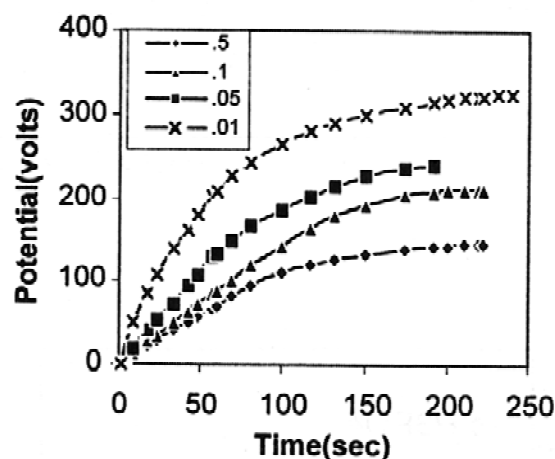
منحنی‌های تغییرات ولتاژ شکست نسبت به غلظت و مقاومت محلول‌های اسید فسفریک، فسفات دی هیدروژن سدیم و فسفات هیدروژن دی سدیم به ترتیب در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده‌اند.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود این منحنی‌ها خطی بوده با استفاده از این منحنی‌ها می‌توان مقادیر  $a_B$ ،  $b_B$  و  $b_B$  ارائه شده در معادلات (۱) و (۲) را به‌دست آورد. مقادیر ثابت فوق برای محلول‌های پایه فسفات در جدول (۳) ارائه شده‌اند.

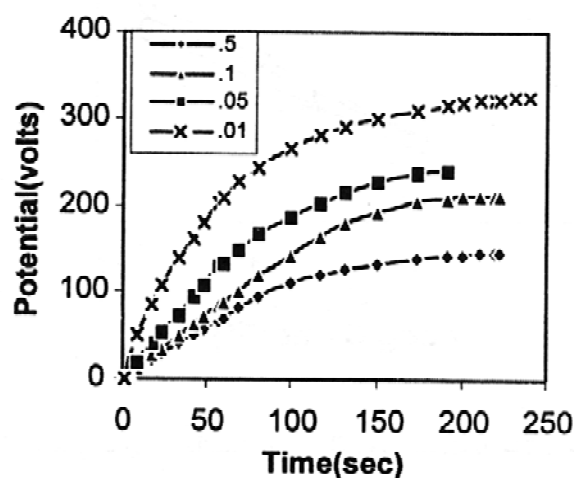
دانسیته جریان الکترونی ( $J_e$ ) در لایه‌های اکسید تیتانیم در تماس با محلول‌های مختلف (در ولتاژ و دمای ثابت) با افزایش غلظت الکترولیت افزایش یافته و با تغییر ترکیب الکترولیت در همان غلظت تغییر می‌کند. تغییرات  $J_e$  نسبت به غلظت و ترکیب الکترولیت به دلیل تغییرات در مقاومت الکترونیکی محلول است. شکل (۷)، منحنی تغییرات دانسیته جریان الکترونی را



شکل ۱- منحنیهای تغییرات پتانسیل نسبت به زمان آندایزینگ در دانسیته جریان ثابت ۹/۷۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در غلظتهای مختلف محلول اسید فسفریک



شکل ۲- منحنیهای تغییرات پتانسیل نسبت به زمان آندایزینگ در دانسیته جریان ثابت ۹/۷۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در غلظتهای مختلف محلول فسفات هیدروژن دی سدیم

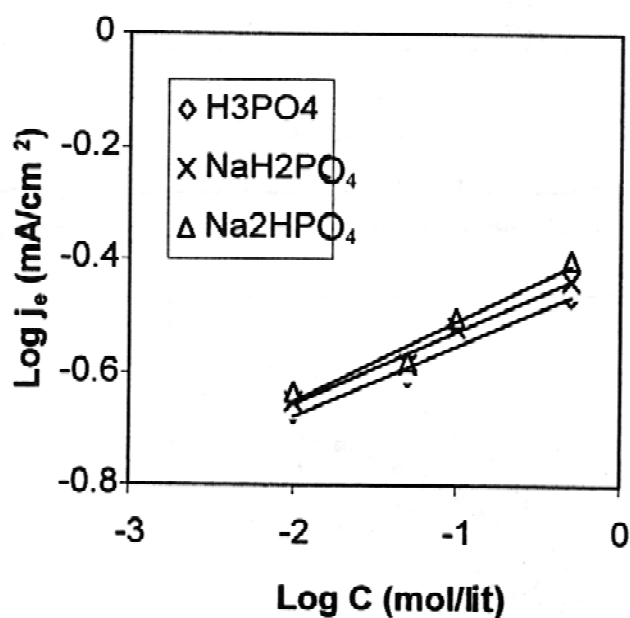


شکل ۳- منحنیهای تغییرات پتانسیل نسبت به زمان آندایزینگ در دانسیته جریان ثابت ۹/۷۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در غلظتهای مختلف محلول فسفات دی هیدروژن سدیم

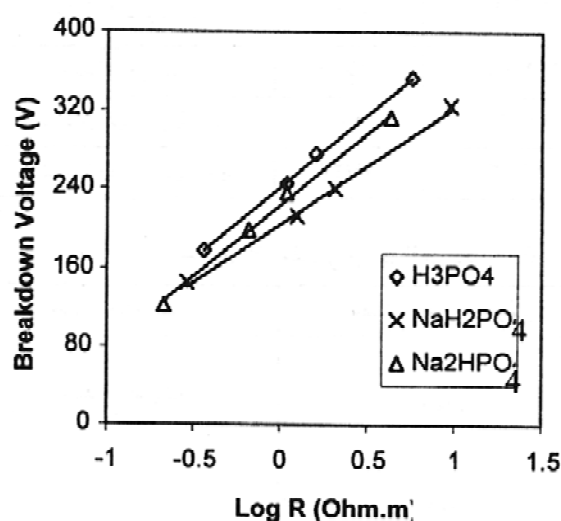
جدول ۲- مقاومت محلولها و ولتاژ شکست و دانسیته جریان الکترونی اندازه گیری شده در آنها

| مقاومت الکترولیت $\Omega.m$ | دانسیته جریان الکترونی ( $mA/cm^2$ ) | ولتاژ شکست (ولت) | غلظت محلول (مولار) | محلول آندایزینگ       |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------|
| ۵/۶۴۷                       | ۰/۲۱۱*                               | ۳۵۴/۲            | ۰/۰۱               | اسید فسفریک           |
| ۱/۶۲۳                       | ۰/۲۴۵                                | ۲۷۵/۹            | ۰/۰۵               |                       |
| ۱/۰۹۵                       | ۰/۲۹۳                                | ۲۴۵/۱            | ۰/۱                |                       |
| ۰/۳۶۷                       | ۰/۳۴                                 | ۱۷۸/۴            | ۰/۵                |                       |
| ۹/۳۵                        | ۰/۲۲۲*                               | ۳۲۴/۱            | ۰/۰۱               | فسفات دی هیدروژن سدیم |
| ۲/۰۷                        | ۰/۲۵۸                                | ۲۴۰              | ۰/۰۵               |                       |
| ۱/۲۳۹                       | ۰/۳۰۲                                | ۲۱۲/۳            | ۰/۱                |                       |
| ۰/۲۹                        | ۰/۳۶۴                                | ۱۴۴/۳            | ۰/۵                |                       |
| ۴/۳۴۸                       | ۰/۲۳۱*                               | ۳۱۲/۴            | ۰/۰۱               | فسفات دی هیدروژن سدیم |
| ۱/۰۸۴                       | ۰/۲۶۳                                | ۲۳۶/۴            | ۰/۰۵               |                       |
| ۰/۶۴۹                       | ۰/۳۱۴                                | ۱۹۹/۳            | ۰/۱                |                       |
| ۰/۲۱۳                       | ۰/۳۹۸                                | ۱۲۲/۳            | ۰/۵                |                       |

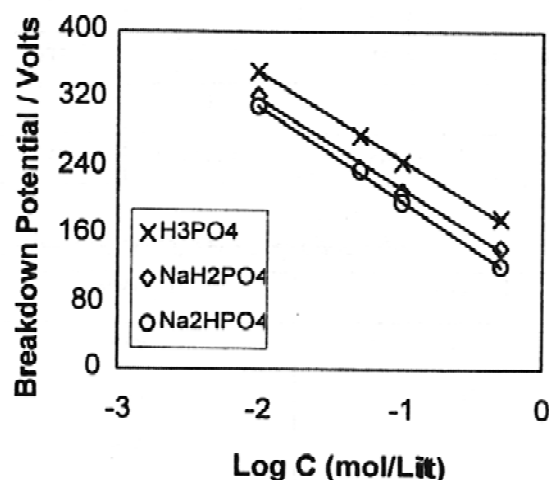
\*مقادیر دانسیته جریان الکترونی در ۱۰۰ ولت اندازه گیری شده است.



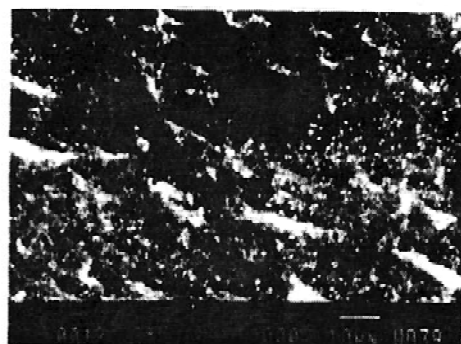
شکل ۴- منحنی تغییرات دانسیته جریان الکترونی نسبت به غلظت محلولهای مورد آزمایش



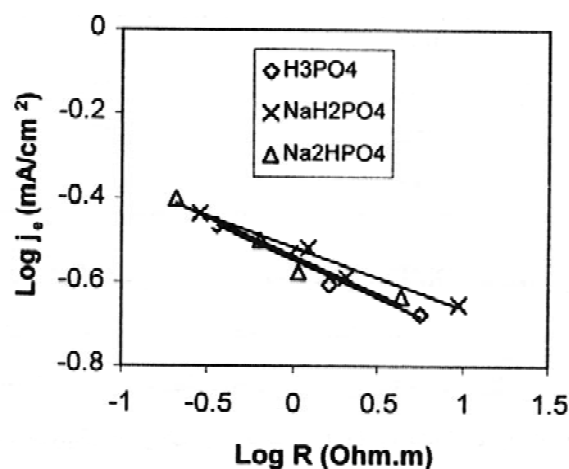
شکل ۶- منحنی تغییرات ولتاژ شکست نسبت به مقاومت محلولهای مورد آزمایش



شکل ۵- منحنی تغییرات ولتاژ شکست نسبت به مقاومت محلولهای مورد آزمایش



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی سطح تیتانیوم آندایز شده در محلول اسید فسفریک ۵/۰ مولار



شکل ۷- منحنی تغییرات دانسته جریان الکترونی نسبت به مقاومت محلولهای مورد آزمایش

می‌شود، مقدار  $\alpha$  با افزایش غلظت الکترولیت با احتمال اینکه نیروهای بین یونی شدید در غلظتهای بالاتر منتج به ضربه‌های کمتر می‌شوند کاهش می‌یابد.

با توجه به معادله اینویزو معادله (۹)، ولتاژ شکست ( $V_B$ ) تحت تأثیر پارامترهای  $J_0$ ،  $Z$ ،  $\alpha$ ،  $E$  و  $J_1$  بوده و نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که نسبت  $E/\alpha$  در محلولهای مورد

نسبت به مقاومت الکترولیت نشان داده و مطابق شکل، این تغییرات خطی است. مقادیر  $a_e$  و  $b_e$  ارائه شده در معادله (۳) برای محلولهای مورد آزمایش نیز در جدول (۳) آورده شده‌اند. مقادیر  $E$  و ضریب یونیزاسیون برخوردی ( $\alpha$ ) محاسبه شده از معادله (۷) در غلظتهای مختلف محلولهای مورد آزمایش در جدول (۴) آورده شده‌اند. همان‌طوری‌که در جدول (۴) ملاحظه

جدول ۳- ثوابت اندازه گیری شده در محلولهای مختلف

| محلول آندایزینگ       | $a_c(V)$ | $b_c(V)$ | $a_B(V)$ | $b_B(V)$ | $a_e$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $b_e$ |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------------------|-------|
| اسید فسفریک           | ۱۴۵/۸۹   | ۱۰۲/۴۹   | ۲۳۵      | ۱۴۱/۳    | ۰/۲۸۴                          | ۰/۱۸  |
| فسفات دی هیدروژن سدیم | ۱۰۸/۹    | ۱۰۵/۴    | ۲۰۳      | ۱۱۲/۲    | ۰/۳۰۲                          | ۰/۱۴  |
| فسفات هیدروژن دی سدیم | ۸۸/۴۷    | ۱۱۲/۲۳   | ۲۲۱      | ۱۵۲/۸    | ۰/۲۸۹                          | ۰/۱۸۲ |

جدول ۴- مقادیر میدان الکتریکی (E) و ضریب یونیزاسیون برخوردی (a) در محلولهای مختلف

| محلول آندایزینگ       | غلظت محلول (مولار) | E(MV/m) | $10^4 a(1/cm)$ |
|-----------------------|--------------------|---------|----------------|
| اسید فسفریک           | ۰/۰۱               | ۷۷۶     | ۲/۲۷           |
|                       | ۰/۰۵               | ۷۳۱     | ۲/۱۴           |
|                       | ۰/۱                | ۶۵۵     | ۱/۹۲           |
|                       | ۰/۵                | ۵۵۹     | ۱/۶۳           |
| فسفات دی هیدروژن سدیم | ۰/۰۱               | ۷۶۰     | ۲/۱۸           |
|                       | ۰/۰۵               | ۷۰۴     | ۲/۰۲           |
|                       | ۰/۱                | ۶۳۳     | ۱/۸۲           |
|                       | ۰/۵                | ۵۴۳     | ۱/۵۶           |
| فسفات هیدروژن دی سدیم | ۰/۰۱               | ۷۲۰     | ۱/۹۷           |
|                       | ۰/۰۵               | ۶۷۴     | ۱/۸۵           |
|                       | ۰/۱                | ۶۱۳     | ۱/۶۸           |
|                       | ۰/۵                | ۵۲۸     | ۱/۴۵           |

دیفراکتوگرامهای تفرق اشعه ایکس (XRD) ضخیمترین لایه آندایز ایجاد شده در محلولهای اسید فسفریک، فسفات دی هیدروژن سدیم و فسفات هیدروژن دی سدیم با غلظت ۰/۱ مولار، هیچیک از پیکهای مربوط به  $TiO_2$  را نشان نمی دهند و فقط پیکهای مربوط به صفحات کریستالی (۰۱۰)، (۰۰۲)، (۰۱۱)، (۰۱۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) تیتانیم ملاحظه می شوند. علت عدم تفرق لایه های آندایز می تواند به دلایل زیر باشد:

الف) لایه آندایز نازک بوده و در نتیجه پیکهای تیتانیم به عنوان فلز پایه تفرق کرده اند.

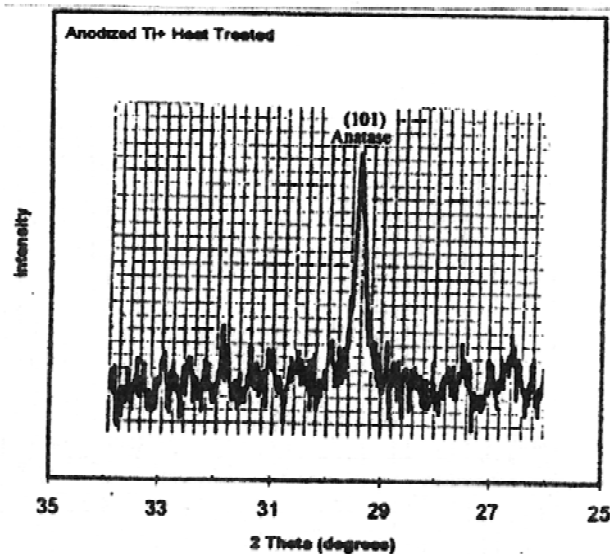
ب) لایه آندایز غیر کریستالی باشد.

پس از عملیات حرارتی نمونه ها در اتمسفر حاوی گاز آرگون در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، پیک مربوط به  $TiO_2$  (آنتاز) در زاویه  $2\theta = 29/5^\circ$  و پیک مربوط به  $TiO_2$

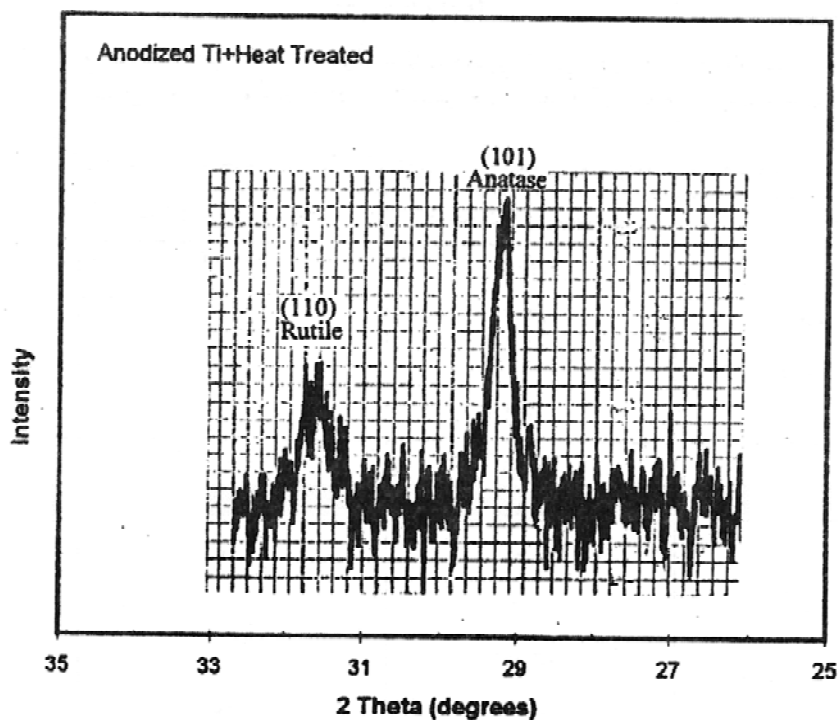
استفاده تغییر نمی کند (این نسبت برای محلولهای اسید فسفریک، فسفات دی هیدروژن سدیم و فسفات هیدروژن دی سدیم به ترتیب برابر ۲۸۷، ۳۲۷ و ۳۲۴ ولت اند). لذا می توان بیان کرد که افزایش جریان الکترونی اولیه، عامل اصلی کاهش ولتاژ شکست در اثر افزایش غلظت الکترولیت بوده است که با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان مطابقت دارد [۱۴].

تصویر میکروسکپ الکترونی سطح تیتانیم آندایز شده در محلول اسید فسفریک ۰/۵ مولار قبل از شکست الکتریکی لایه اکسید آندی در شکل (۸) نشان داده شده است. همان طوری که ملاحظه می شود، تخلخل لایه آندایز شده کم است و این موضوع با توجه به منحنیهای پتانسیل- زمان، شکلهای (۱) تا (۳) تأیید شده است.





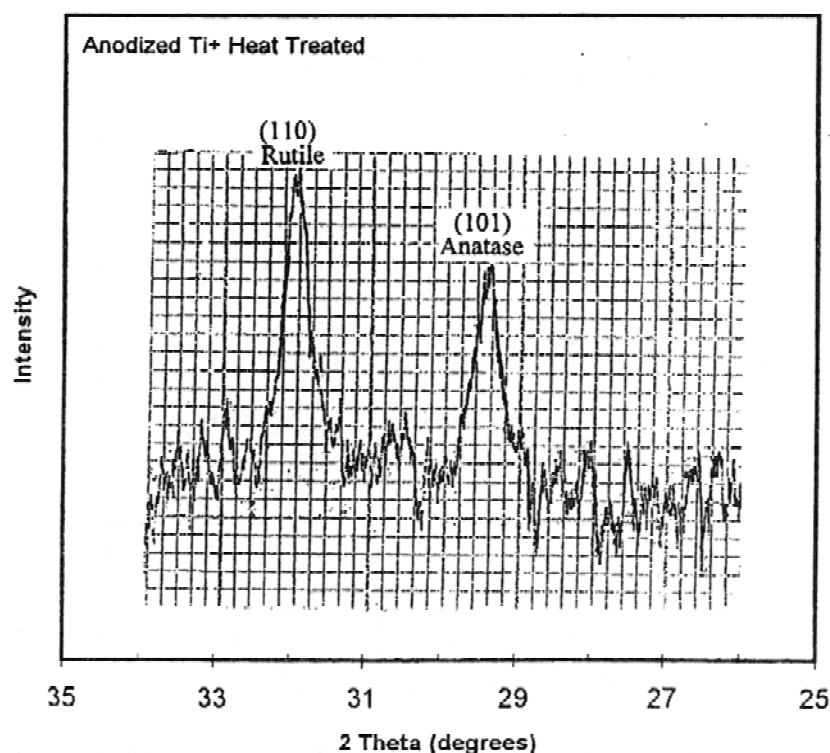
شکل ۹- دیفراکتوگرام تیتانیم آندایز شده در محلول اسید فسفریک ۰۱/۰ مولار پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر حاوی گاز آرگون به مدت یک ساعت



شکل ۱۰- دیفراکتوگرام تیتانیم آندایز شده در محلول فسفات دی هیدروژن سدیم ۰۰/۰۱ مولار پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر حاوی گاز آرگون به مدت یک ساعت

آمورف بوده است. دیفراکتوگرامهای تیتانیم آندایز شده در محلولهای مورد بررسی پس از عملیات حرارتی در شکلهای (۹) تا (۱۱) نشان داده شده‌اند.

(روتیل) در زاویه  $2\theta = 32/1$  ظاهر شده‌اند که نشان‌دهنده کریستالیزاسیون ساختار در اثر عملیات حرارتی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که لایه آندایز ایجاد شده دارای ساختاری



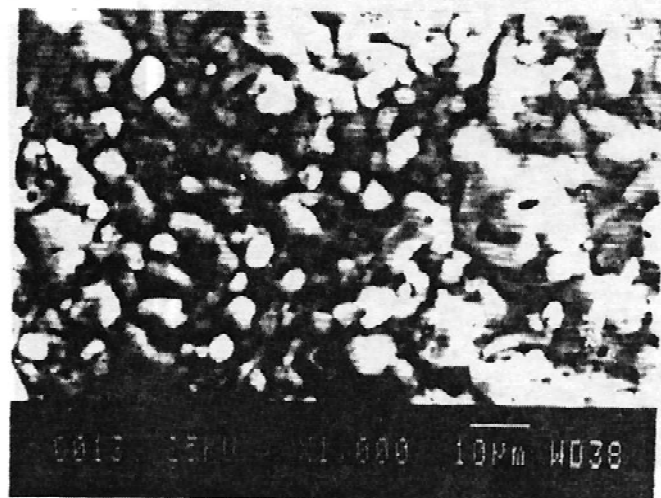
شکل ۱۱- دیفراکتوگرام تیتانیم آندایز شده در محلول فسفات هیدروژن دی سدیم ۰/۰۱ مولار پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر حاوی گاز آرگون به مدت یک ساعت

جدول ۵- ضخامت و رنگ لایه‌های آندایز شده در محلولهای پایه فسفات

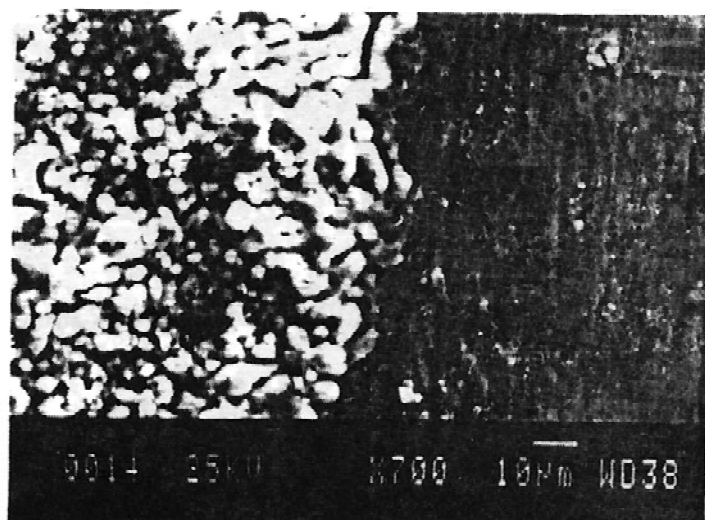
| محلول آندایز رنگ      | غلظت محلول (مولار) | ضخامت لایه (میکرون) | رنگ لایه            |
|-----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| اسید فسفریک           | ۰/۰۱               | ۰/۳۰۱               | صورتی               |
|                       | ۰/۰۵               | ۰/۲۰۲               | صورتی کم رنگ        |
|                       | ۰/۱                | ۰/۱۷                | زرد متمایل به صورتی |
|                       | ۰/۵                | ۰/۱۰۲               | سبز متمایل به زرد   |
| فسفات دی هیدروژن سدیم | ۰/۰۱               | ۰/۲۸۹               | صورتی               |
|                       | ۰/۰۵               | ۰/۱۹۱               | سبز پر رنگ          |
|                       | ۰/۱                | ۰/۱۶۸               | بنفش                |
|                       | ۰/۵                | ۰/۰۹                | زرد متمایل به صورتی |
| فسفات هیدروژن دی سدیم | ۰/۰۱               | ۰/۲۸۶               | سبز تیره            |
|                       | ۰/۰۵               | ۰/۱۸۹               | سبز روشن            |
|                       | ۰/۱                | ۰/۱۶۷               | صورتی               |
|                       | ۰/۵                | ۰/۰۸                | زرد طلایی           |

همان‌طوری که ملاحظه می‌شود، ساختار لایه شکسته شده با ساختار لایه آندایز شده در محلول اسید فسفریک، شکل (۸)، متفاوت است. تصویر میکروسکوپی الکترونی لایه تخریب شده

تصویر میکروسکوپی الکترونی لایه آندایز ایجاد شده در محلول فسفات هیدروژن دی سدیم ۰/۵ مولار که تحت شکست الکتریکی قرار گرفته، در شکل (۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی لایه آندایز (ایجاد شده در محلول فسفات هیدروژن دی سدیم ۰/۵ مولار) شکسته شده



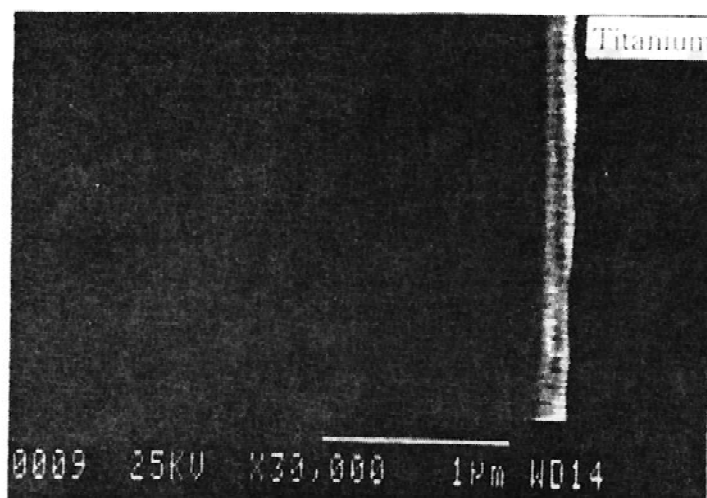
شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی لایه تخریب و تخریب نشده در محلول فسفات هیدروژن دی سدیم ۰/۵ مولار

شکل (۱۴)، تصویر میکروسکوپی الکترونی مقطع عرضی لایه آندایز ایجاد شده در محلول اسید فسفریک ۰/۵ مولار را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، لایه آندایز ایجاد شده نسبتاً یکنواخت است.

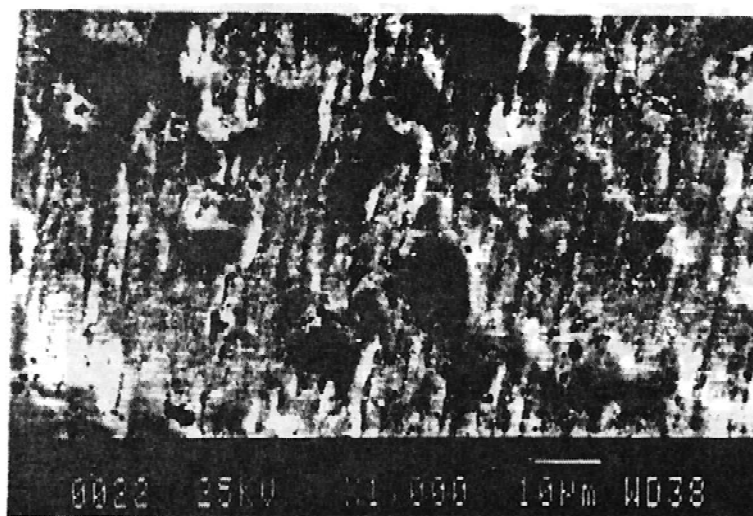
شکل (۱۵)، تصویر میکروسکوپی الکترونی لایه آندایز ایجاد شده در محلول فسفات هیدروژن دی سدیم ۰/۵ مولار را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر شکلهای (۱۴)

و لایه تخریب نشده در شکل (۱۳) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، تخریب شدن لایه‌ها باعث تغییر ساختار آنها شده است.

ضخامت و رنگ لایه‌های آندایز ایجاد شده در محلولهای مختلف در جدول (۵) آورده شده‌اند. همان‌طوری‌که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت محلول، ضخامت لایه‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۱۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی مقطع عرضی لایه آندایز ایجاد شده در محلول اسید فسفریک ۰/۰۵ مولار



شکل ۱۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی لایه آندایز ایجاد شده (در محلول فسفات هیدروژن دی سدیم ۰/۵ مولار) پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر حاوی گاز آرگون به مدت یک ساعت

رنگ آنها نیز تغییر می‌کند. ولتاژ شکست الکتریکی لایه‌های آندایز شده بستگی به نوع و غلظت محلول‌داشته و با افزایش غلظت، ولتاژ شکست الکتریکی لایه‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به مدل اینوپیزو، ضریب یونیزاسیون‌برخوردی ( $\alpha$ )، پارامتری موثر در تغییر مقدار ولتاژ شکست در مقایسه با افزایش غلظت الکترولیت نیست. افزایش جریان الکترونی اولیه ( $J_0$ ) که در اثر

و (۱۵) تغییر ساختار از حالت آمورف به کریستالی را نشان می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

لایه‌های آندایز ایجاد شده، فشرده و دارای ساختار آمورف بوده و ضخامت آنها با افزایش غلظت محلولها کاهش یافته و

آندایزینگ، قبل از رسیدن به ولتاژ شکست است.

افزایش غلظت محلول صورت می‌گیرد، پارامتری مؤثر در کاهش ولتاژ شکست لایه است. همچنین، مناسبترین زمان

## واژه نامه

- |                                 |                                           |                      |
|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------------|
| 1. x-ray diffraction            | 4. threshold energy for impact ionization | 6. interionic forces |
| 2. scanning electron microscopy |                                           |                      |
| 3. auger electron spectroscopy  | 5. recombination constant                 |                      |

## مراجع

1. Mizushima, W., "A Study of the Formation of Anodic Oxide Films on Titanium" *Journal of Electrochemical Society*, Vol 138, pp. 825-829, 1991
2. Kalra, K.C., Singh, K.C., and Singh, M., "Electrical Breakdown of Anodic Films on Ti in Aqueous Electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 371, pp. 73-78, 1997.
3. Johansen, H.A., Adams, G.B., Rysselberghe, P. V., "Anodic Oxidation of Al, Cr, Hf, Nb, Ti, Ta, V and Zr at very low Current Densities", *Journal of Electrochemical Society* Vol. 137, pp. 339-346, 1993.
4. Pouilleau, J. Devilliers, D. Garrido, F., Durand-Vidal, S., Mahe, E., "Structure and Composition of Passive Ti Oxide Films" *Material Science and Engineering B47*, pp 235-243, 1997.
5. SAE Specification AMS 2488C, "Anodic Treatment, Titanium and Titanium Alloys", pp. 4-10, 1994.
6. Healy, K. E., Ducheyne, P., "Calcium Phosphate Naturally Formed on Titanium in Electrolyte Solution", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 26, pp. 319-338, 1992
7. ASM Handbook, "Corrosion", Vol.13, 8<sup>th</sup> Edition, pp. 390-395, 1990.
8. Goossens, "Anodic Oxidation of Titanium in  $H_2SO_4$ ", *Surface Science*, Vol. 737, pp. 390-398, 2000.
9. Pan, J., Thierry D. and C. Leygraf, "Electrochemical and XPS Studies of Titanium for Biomaterial Applications with Respect to the Effect of Hydrogen Peroxide", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 28, pp. 113-122, 1994.
10. Hugot-Le, A., Goff, L., "Structure of very thin  $TiO_2$  Films Studied by Raman Spectroscopy with Interference Enhancement", *Thin Solid Films*, 142, pp. 193-197, 1996.
11. Thomas, N.T., Nobe, K., "The Electrochemical Behaviour of Titanium, Effect of pH and Chloride Ions", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 139, pp. 1450-1456, 1992
12. Arsov, L. D., Kormann, C., Plieth, W., "Electrical Breakdown of Anodic Films at high Voltage.", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 138, pp. 2964-2970, 1991.
13. Kinard, L., united state Patent, No. 5, 837, 121, "Method for Anodizing Valve Metal", pp. 5-9, 1999.
14. Kalra K.C., Singh K.C., Singh, M., "Dielectric Measurements and Effect of Added Chloride Ions-studies of Anodic Oxide Films Formed on Titanium in Electrolytes", *Journal of Electrochemical Society India*, Vol. 44, pp. 31-36, 1995.