

اثر رنگدانه بر جذب و گسیل اپتیکی و مقاومت سایش پوشش‌های آندایزینگ سیاه:

مطالعه موردی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵

ابوالقاسم نور محمدی آبادچی^{۱*}، سید حمید هاشمی ریزی^۱ و مجتبی فرقانی^۲

۱- گروه نانو فناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

۲- پژوهشکده مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران، اصفهان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۴/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۱۲)

چکیده: تولید پوشش‌های سیاه ایده‌آل با جذب و گسیل اپتیکی و نیز مقاومت سایش مناسب برای بسیاری از کاربردها نظیر کاربردهای فضایی دارای اهمیت بسیار است. یک روش مناسب برای تولید این پوشش‌ها، آندایزینگ آلیاژهای آلومینیوم و رنگ‌کاری پوشش‌های آندی تولید شده به کمک رنگدانه‌های آلی یا معدنی سیاه می‌باشد. لازم است اثر پارامترهای فرآیندی بررسی و بهینه شود تا جذب و گسیل اپتیکی و نیز مقاومت سایش پوشش‌ها حداکثر شود. این مهم در پژوهش حاضر انجام شده است و اثر پارامترهای فرآیندی و نوع رنگدانه مورد بررسی قرار گرفته است تا جذب و گسیل اپتیکی و نیز مقاومت سایش پوشش حداکثر شود. برای اولین بار تأثیر نوع رنگدانه بر جذب و گسیل اپتیکی و مقاومت سایش پوشش مورد بررسی قرار گرفت و بر خلاف انتظار مشاهده شد که انتخاب نوع رنگدانه اثر قابل توجهی بر خواص اپتیکی و مکانیکی پوشش‌ها دارد. همچنین مشاهده شد که در پوشش‌های آندی حاوی رنگدانه‌های معدنی، با افزایش زمان آندایزینگ از ۱۵ دقیقه به ۴۵ دقیقه، ضریب جذب اپتیکی پوشش از ۰/۸۵ به ۰/۹۵ و ضریب گسیل اپتیکی از ۰/۸۲ به ۰/۹۱ افزایش و کاهش وزن در اثر سایش در آزمون پین بر دیسک از ۶ به ۲ میلی گرم کاهش یافت. در مقابل، در پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی بهبود کوچکی مشاهده شد و علی‌رغم افزایش زمان آندایزینگ، تغییرات مقادیر ضریب جذب و گسیل اپتیکی و کاهش وزن در اثر سایش ناچیز بود.

واژه‌های کلیدی: آندایزینگ سیاه، رنگدانه، جذب، گسیل، مقاومت سایش.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: abolghasem.nourmohammadi@gmail.com

The Effect of Pigment Material on the Optical Absorbance, Emittance, and Wear Resistance of Black Anodized Coatings: A Case Study on 7075 Aluminum Alloy

A. Nourmohammadi Abadchi^{1*}, S. H. Hashemi Rizi¹ and M. Forghani²

1- Department of Nanotechnology, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran

2- Materials and Energy Research Institute

ABSTRACT

Producing ideal black coatings with optical absorption and emission followed by desirable wear resistance is crucial for various applications such as space applications. A suitable method for producing these coatings is anodizing aluminum alloys followed by black dyeing the produced anodic coatings using black organic or inorganic pigments. It is necessary to investigate and optimize the effect of the process parameters to maximize the optical absorption, emission, and the wear resistance of the coatings. These issues have been addressed in this research, and the influence of process parameters and type of pigment has been studied to maximize the absorptivity, emissivity, and the wear resistance of the coatings. For the first time, the effect of pigment on the absorptivity, emissivity, and wear resistance of the coatings was investigated. Unexpectedly, it was observed that the type of pigment had a significant effect on the optical and mechanical properties of the coatings. It was also found that in the anodic coatings containing inorganic pigment, absorptivity increased from 0.85 to 0.95, the emissivity increased from 0.82 to 0.91, and weight loss value in pin-on-disk wear test decreased from 6 to 2 mg with increasing the anodizing time from 15 minutes to 45 minutes. In contrary, slight improvement was observed in the coatings containing organic pigments. Despite increasing the anodizing time in the latter case, the absorptivity, emissivity, and the weight loss during wear test changed insignificantly.

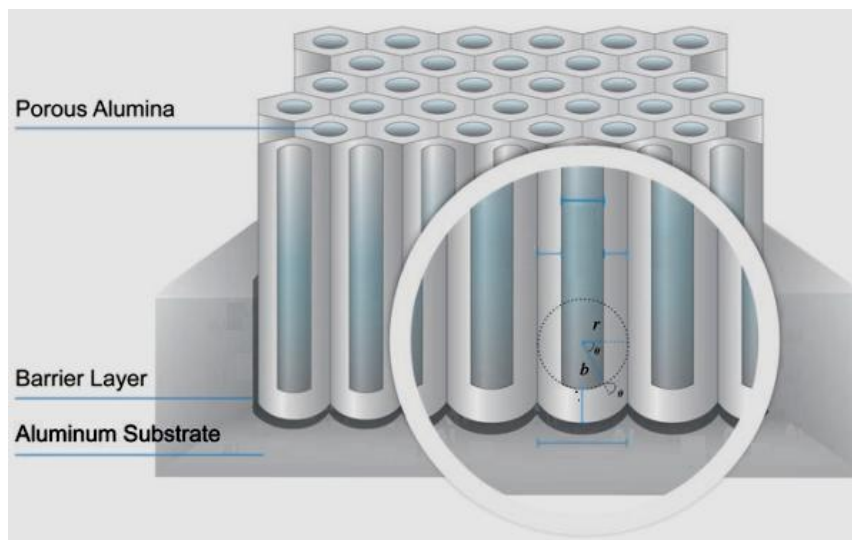
Keywords: Black anodizing, Pigment, Optical absorbance, Emittance, wear resistance.

۱- مقدمه

پوشش‌های آندایزینگ سیاه بر سطح برخی فلزات نظیر آلومینیوم قابل تولید می‌باشند. البته، آلومینیوم خالص که به اصطلاح آلیاژ سری ۱۰۰۰ یا ۱xxx آلومینیوم نامیده می‌شود به دلیل خواص مکانیکی ضعیف از جمله استحکام مکانیکی کم، از کاربرد سازه‌ای چندانی در صنعت برخوردار نیست و برای سازه عمدتاً از آلومینیوم به صورت آلیاژ با سایر فلزات که به اصطلاح آلیاژهای سری ۲۰۰۰ یا بالاتر می‌باشند استفاده می‌شود. انواع مختلفی از این آلیاژهای آلومینیوم وجود دارند که از دیدگاه ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی و خواص مکانیکی دارای تنوع فراوانی هستند (۱).

از میان انواع آلیاژهای آلومینیوم، آلیاژ ۷۰۷۵ به دلیل استحکام مکانیکی بالا که ناشی از عنصر روی و عملیات رسوب سختی است جایگاه ویژه‌ای در صنعت هوافضا دارد. از

مزایای این آلیاژ می‌توان به استحکام قابل مقایسه با بسیاری از فولادها، استحکام خستگی بالا اشاره کرد که در نتیجه به صورت گسترده‌ای برای ساخت اجزای استحکام بالا استفاده می‌شود. اغلب آلیاژهای آلومینیوم در اتمسفر معمولی نسبت به خوردگی از مقاومت مناسبی برخوردار هستند که دلیل آن ایجاد لایه اکسید طبیعی در شرایط اتمسفری است. اما آلیاژ ۷۰۷۵ به دلیل وجود درصد مس بالاتر نسبت به سایر آلیاژهای آلومینیوم (به جز سری ۲۰۰۰) از مقاومت به خوردگی کمتری برخوردار است. از سوی دیگر آلیاژهای آلومینیوم اغلب از مقاومت به سایش پایینی برخوردارند که با توجه به تنوع کاربرد این مواد یک معضل مهم علمی و فناوری است. برای محافظت بیشتر آلیاژهای آلومینیوم در برابر سایش به ویژه در محیط‌های خورنده، اعمال پوشش‌های مقاوم به سایش و خوردگی بر سطح خارجی آلومینیوم متداول شده است. چند روش متداول



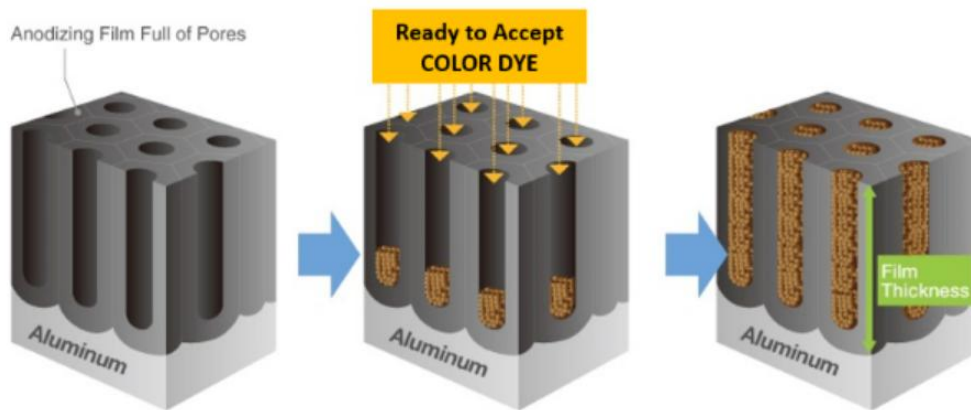
شکل ۱- شماتیکی از پوشش آلومینیوم اکسید نوع متخلخل بر روی سطح آلومینیوم شامل ساختار لانه زنبوری حفره‌ها (رنگ فیروزه‌ای)، لایه سدکننده (طوسی و مشکی) و زیرلایه (بستره) آلومینیوم و پارامترهای هندسی پوشش (۲).

آندایزینگ و pH الکترولیت) حاوی حفره‌هایی به قطر ۵ تا ۵۰۰ نانومتر شکل می‌گیرد. طول حفره‌های پوشش اکسیدی متخلخل ممکن است از چند صد نانومتر تا چند ده میکرومتر متغیر باشد. در انتهای هر حفره یک لایه نازک اکسیدی دارای ضخامت ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر شکل می‌گیرد که لایه سدکننده است (شکل ۱). ساختار هندسی پوشش اکسیدی متخلخل به صورت شماتیکی یک ساختار لانه زنبوری از آرایه‌های شش گوشه فشرده^۳ به صورت واحدهای آلومینای ستونی است که این واحدها تحت عنوان سلول تلقی می‌شوند، و هر یک از این سلول‌ها شامل حفره‌هایی در جهت مستقیم هستند.

پوشش‌های شفاف اکسیدی بر سطح آلومینیوم، نظیر پوشش‌های آندی سبب بهبود مقاومت آلومینیوم به خوردگی می‌شوند. اما این کافی نیست. زیرا این پوشش‌ها دارای گسیل بالا و جذب نور خورشید کم هستند و مناسب کاربردهای فضایی نیستند. در عین حال، به دلیل متخلخل بودن موجب جذب و به دام افتادن رنگدانه‌ها می‌شوند (شکل ۲). این یک مزیت ارزشمندی است زیرا علاوه بر احتمال سایش، به دلیل تغییرات دمایی شدید خارج از جو کارایی قطعه‌های الکترونیکی سامانه‌های فضایی دچار اختلال می‌شود (۵)، لذا باید به گونه‌ای

اعمال پوشش، رنگی کردن، لعاب دادن و عملیات الکترولیتی مانند آندایزینگ است. علاوه بر این امروزه فناوری‌های جدید نظیر اکسایش پلاسمای الکترولیتی (PEO)، سخت کاری با لیزر، پاشش گرمایی و ... معرفی شده‌اند که پوشش‌هایی با چسبندگی مناسب روی زیرلایه (بستره) تولید می‌کنند (۳). هریک از این تکنیک‌ها دارای مزایا و محدودیت‌های فنی و اقتصادی هستند و در موارد خاص از کاربردهای فراوانی برخوردار می‌باشند.

آندایزینگ یک فرآیند الکتروشیمیایی است که طی آن یک پوشش اکسید سخت، مقاوم در برابر خوردگی و سایش را روی آلومینیوم و آلیاژهای آن ایجاد می‌کند (۴). پوشش‌های ضدسایش و ضدخوردگی که در فرآیند آندایزینگ بر سطح خارجی آلومینیوم تشکیل خواهند شد، دارای دو شکل (ساختار) نوع سدکننده^۱ و نوع متخلخل^۲ هستند که دسته اول در یک الکترولیت خنثی و یا حاوی اسیدهای ضعیف (pH بین ۴ تا ۷) انجام و یک لایه اکسیدی تخت بدون حفره تشکیل می‌گردد که ضخامتی نوعاً در حدود یک میکرومتر خواهد داشت. دسته دوم در یک الکترولیت اسیدی با $pH < 4$ ، مانند اسید کرومیک، اسید سولفوریک، اسید فسفریک و اسید اکسالیک تشکیل می‌شود که درون آن‌ها در سطح فلز لایه‌ای اکسیدی و (بسته به ولتاژ



شکل ۲- شماتیکی از پوشش آلومینیوم اکسید نوع متخلخل حاوی رنگدانه (۶).

کرد که شامل رنگدانه‌های آلی و رنگدانه‌های معدنی می‌باشند (۷). لازم به ذکر است که به دلیل تفاوت ماهیت شیمیایی و فیزیکی این دو دست رنگدانه استفاده از این دو تفاوت‌هایی را در کیفیت و دوام لایه رنگی^۶ ایجاد کند. این موضوع پیش از این توسط سایر محققان مورد بررسی قرار گرفته و مشاهده شده که دوام لایه رنگی مستقیماً با نوع رنگدانه مرتبط است و آلومینیوم اکسید حاوی رنگدانه‌های معدنی از دوام رنگ بالاتری برخوردارند (۸).

محققان حاضر پیش از این، تأثیر تکرار آندایزینگ بر ضریب جذب آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به عنوان یک مدل از آلیاژهای صنعت هوافضا را بررسی کرده‌اند (۹). آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ دارای کاربردهای فراوان در صنعت هوا و فضا می‌باشد. در پژوهش مذکور تمام پارامترهای مرحله رنگ‌کاری یکسان بودند تا صرفاً تأثیر تعداد مراحل آندایزینگ بر ضریب جذب ارزیابی شود. مشاهده شد که با تکرار آندایزینگ ضریب جذبی پوشش‌های حاصل تا ۰/۹۸۲ در ناحیه مرئی و ۰/۹۶۶ در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر افزایش یافت.

در ادامه پژوهش‌های قبلی و با بررسی‌های انجام شده و تحقیق در مقالات و پایگاه‌های معتبر علمی مشخص شد که هنوز تأثیر استفاده از رنگدانه‌های آلی و رنگدانه‌های معدنی بر خواص مکانیکی پوشش‌های آندایزینگ سیاه مطالعه نشده است. همچنین هنوز تأثیر استفاده از رنگدانه‌های آلی و

مناسب دمای درون سامانه‌های فضایی را کنترل کرد. این مهم را به کمک پوشش‌های آندایزینگ سیاه و دستیابی به خواص اپتیکی و گرمایی مناسب، انجام داد. خواص اپتیکی و گرمایی مطلوب شامل ضریب جذب^۴ مناسب برای جذب نور خورشید و نیز ضریب گسیل^۵ مناسب برای گسیل گرما به صورت امواج فروسرخ است. در نتیجه پایداری گرمایی نمونه بهبود می‌یابد. به دلیل خلأ بودن فضا، تعدیل دمایی سامانه‌های فضایی از طریق تابش و تبادل گرمایی از سطح خارجی آن با محیط اطراف صورت می‌گیرد و دمای سامانه در محیط فضا توسط خواص اپتیکی - گرمایی سطوح خارجی آن کنترل می‌شود. پوشش‌های آندایزینگ سیاه نسبت ضریب جذب به گسیل نزدیک به یک دارند که یک حفاظت کنترل دما را در برابر تغییرات دمایی ایجاد می‌کند. ضریب جذب بالا موجب جذب گرما در هنگام کاهش دما و ضریب گسیل بالا موجب دفع گرما در هنگام افزایش دما می‌شود. آندایزینگ سیاه خواص اپتیکی - گرمایی مورد نیاز برای کاهش تغییرات دمایی در چرخه گرمایی و همین‌طور جلوگیری از فوق گرمایش و فوق سرمایش در تجهیزات فضایی را فراهم می‌سازد (۶).

همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود برای رنگی کردن آلومینیوم لازم است رنگدانه را وارد حفرات لایه آلومینیوم اکسید متخلخل نمود. به‌طور کلی از دو دسته مواد به عنوان رنگدانه پس از فرایند آندایزینگ می‌توان به این منظور استفاده

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ (۱۰)

عنصر آلایژی	Si	Fe	Cu	Mg	Mn
درصد وزنی عناصر	۰/۴۰	۰/۵	۲/۱ - ۲/۹	۱/۲ - ۲/۰	۰/۳
عنصر آلایژی	V	Zn	Cr	Ti	Al
درصد وزنی عناصر	۰/۱۵	۵/۱ - ۶/۱	۰/۱۸ - ۰/۲۸	۰/۲	باقی مانده

آرایه‌های یکنواخت از حفرات، صیقل دادن سطح پیش از آندایزینگ ضروری بود. نمونه‌های برش داده شده، توسط سمباده‌های ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ پرداخت کاری شدند تا حتی‌الامکان خش‌های موجود روی سطح نمونه‌ها از بین برود سپس توسط دستگاه حمام فراصوت^۸ شستشو شدند تا ذرات ریز چسبیده به سطح، به صورت کامل جدا شوند.

آماده‌سازی سطح باید بلافاصله قبل از آندایزینگ باشد. مراحل آماده‌سازی سطح نمونه‌ها قبل از آندایزینگ به ترتیب شامل مراحل زیر بود: (۱) چربی‌زدایی در تری‌کلرواتیلن به مدت ۳۰ دقیقه (۲) اچ در محلول آبی تری‌سدیم فسفات ۱۲/۵ گرم بر لیتر و کربنات سدیم ۶/۲ گرم بر لیتر در دمای 93 ± 2 درجه سانتی‌گراد و زمان غوطه‌وری ۵ دقیقه، سپس شستشو با آب. (۳) دوده‌زدایی به مدت ۳ دقیقه در محلول آبی اسید نیتریک ۵۰ درصد حجمی در دمای محیط و پس از آن شستشو با آب. (۴) حذف کلیه مواد باقی‌مانده از مراحل قبل از روی سطح نمونه با شستشو توسط فراصوت. (۵) بازرسی چشمی قطعه جهت بررسی عدم وجود بقایا یا ذرات. در صورت یافتن باقیمانده یا ذرات، بار دیگر از روش شستشو فراصوت استفاده می‌شود. (۶) شستشو کامل در آب مقطر.

۲-۲- فرآیند آندایزینگ

پارامترهای تأثیرگذار، نوع و غلظت الکترولیت مورد استفاده است که در این پژوهش از حمام اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر استفاده شد و در طول فرآیند برای نمونه‌های مختلف ثابت بود. جهت اعمال جریان مستقیم، از یک منبع تغذیه جریان مستقیم ۳۰ ولت و با حداکثر توان ۵ آمپر استفاده

رنگدانه‌های معدنی بر ضرایب جذب و گسیل پوشش‌های آندایزینگ سیاه به‌طور دقیق مطالعه نشده است. به این دلیل، در اینجا به‌عنوان یک مطالعه موردی، اثر پارامترهای آندایزینگ و رنگدانه برای پوشش‌های آندایزینگ سیاه آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بررسی و تحلیل شده است. همچنین برای دستیابی به خواص اپتیکی و مکانیکی یک جسم سیاه ایده‌آل، اثر زمان آندایزینگ و رنگدانه بر جذب و گسیل اپتیکی و مقاومت سایش پوشش‌های آندایزینگ سیاه آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بررسی و تحلیل شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه

آندایزینگ سیاه از ایجاد پوشش اکسیدی شروع می‌شود که شامل تهیه نمونه مناسب، تمیز کردن فیزیکی و شیمیایی سطح (چربی‌زدایی و اچ کردن^۷) و فرآیند آندایزینگ است و پس از آندایزینگ مرحله رنگی‌کاری و آب‌بندی است.

ترکیب آلیاژ ۷۰۷۵ به‌صورت جدول (۱) گزارش شده است. نمونه‌های اولیه از ورق‌های این آلیاژ تهیه شدند و برای آندایزینگ، نمونه‌ها به‌گونه‌ای برش داده شدند که ابعاد $100 \times 25 \times 1$ میلی‌متر از نمونه با محلول الکترولیت در تماس باشد. سطح نمونه‌های تهیه شده دارای زبری و پستی و بلندی‌های بسیار بود که ناشی از شرایط تولید آلومینیوم است. درحالی‌که، آندایزینگ در حقیقت خود یک نوع عملیات الکتروشیمیایی سطح است که فوق‌العاده به زبری سطح حساس است. از این رو هر چه سطح یکنواخت‌تر باشد، آرایه حفرات حاصل منظم‌تر خواهد بود. به همین دلیل، جهت دستیابی به

جدول ۲- شرایط آندایزینگ آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ در حمام اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر

کد پوشش ها (رنگدانه آلی)	کد پوشش ها (رنگدانه معدنی)	چگالی جریان (آمپر بر دسی متر مربع)	دمای الکترولیت (درجه سانتی گراد)	زمان آندایزینگ (دقیقه)
O.t.15	I.t.15	۲/۵	۲۳	۱۵
O.t.30	I.t.30	۲/۵	۲۳	۳۰
O.t.45	I.t.45	۲/۵	۲۳	۴۵

شد. نمونه کار به عنوان آند در قطب مثبت و در جهت موازی با کاتد در سل الکتروشیمیایی قرار داده شد. کاتد از جنس استیل ضدزنگ انتخاب شد. نمونه ها به الکترود کار آویخته شدند و به گونه ای قرار گرفتند که تماس الکتریکی خوبی داشته باشند و این اتصال در طول فرآیند حفظ شود. آندایزینگ با چگالی جریان ثابت آغاز شد و در طول فرآیند افزایش اختلاف پتانسیل مشاهده شد. جهت یکنواختی ترکیب شیمیایی الکترولیت و همین طور به حداقل رساندن اختلاف دمایی حمام در طول فرآیند از پمپ همزن^۹ هوا استفاده شد. برای آندایزینگ، چگالی جریان ۲/۵ آمپر بر دسی مترمربع، دمای الکترولیت 23 ± 1 درجه سانتی گراد و زمان آندایزینگ متفاوت (۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه) استفاده شد (جدول ۲).

۳-۲- رنگ کاری با رنگدانه آلی

پس از اتمام فرآیند آندایزینگ و برای ارزیابی تأثیر پارامترهای آندایزینگ، نمونه ها از حمام خارج و با آب مقطر شستشو داده و در جریان هوای سرد، خشک شدند. بین عملیات شستشو و رنگ کاری باید حداقل تأخیر وجود داشته باشد تا از کاهش جذب رنگ توسط لایه حاصل از آندایزینگ جلوگیری شود. برای مقایسه اثر رنگدانه، در این بخش، یک رنگدانه آلی استاندارد فرآیند آندایزینگ سیاه با مشخصات شناخته شده با کد تجاری SANODAL مورد استفاده قرار گرفت که مشخصات کامل این رنگدانه در پتنت های شرکت Clariant سوئیس گزارش شده است (۱۱ و ۱۲). غلظت حمام رنگ ۱۵ درصد وزنی بود و نمونه ها به مدت ۱۵ دقیقه در محلول رنگدانه با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. پس از اتمام

هر فرآیند رنگ کاری و برای تثبیت مکانیکی ستون رنگ، نمونه های رنگ کاری شده با رنگدانه های آلی پس از رنگ کاری، در آب مقطر نزدیک به دمای جوش (۹۰ درجه) به مدت ۲۵ دقیقه غوطه ور و آب بندی شدند. آب بندی آخرین مرحله ای است که پس از فرآیند آندایزینگ و رنگ کاری به منظور تقویت محافظت در برابر خوردگی و تثبیت رنگ انجام می شود. اساس همه روش هایی که با آن آب بندی انجام می شود بستن دهانه حفرات یا حفاظت از نانورنگدانه هایی است که درون حفرات جای گرفته اند. بدون انجام فرآیند آب بندی، تخلخل های لایه اکسیدی همچنان باز می ماند و لایه متخلخل کماکان خاصیت جاذب خود را حفظ می کند و آلودگی های سطحی، مخصوصاً مایعات را به درون خود می مکد. در اثر غوطه ور بودن نمونه آندایز رنگی درون آب نزدیک به دمای جوش، آب به درون پوشش اکسید آلومینیوم نفوذ و سبب هیدراته شدن اکسید آلومینیوم می شود که پس از خشک شدن یک لایه هیدراته بر سطح پوشش ایجاد می کند (۱۳).

۴-۲- رنگ کاری با ترکیبات معدنی

برای ارزیابی اثر رنگدانه بر جذب و گسیل اپتیکی و مقاومت سایش پوشش های آندایزینگ سیاه آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ و مقایسه رنگدانه های آلی و معدنی، در بخش دوم رنگ کاری با استفاده از ترکیبات معدنی (کبالت سولفید) نیز صورت گرفت. به این منظور نمونه ها با همان پارامترهای آندایزینگ تولید شدند و پس از اتمام فرآیند آندایزینگ، نمونه ها به همان روش از حمام خارج و با آب مقطر شستشو داده و در جریان هوای سرد، خشک شدند.

۲-۵-۲- آزمون گسیل اپتیکی

آزمون گسیل اپتیکی نمونه‌ها به منظور ارزیابی و مقایسه ضریب گسیل کل پوشش‌های سیاه مختلف انجام گردید. برای به دست آوردن ضریب گسیل کل پوشش‌های آندی سیاه تولید شده، میزان گسیل اپتیکی در محدوده طیف فروسرخ متوسط و دور^{۱۱} و بر مبنای تست استاندارد ASTM Standard E408 اندازه‌گیری شد (۱۵). به این منظور مجموع گسیل نمونه‌ها در دامنه طول موج زیر ۳ میکرومتر تا بالاتر از طول موج ۳۵ میکرومتر به کمک طیف‌سنج انعکاسی (بخش ۲-۵-۱) اندازه‌گیری و انتگرال آن گزارش شد.

طیف‌سنج انعکاسی مورد استفاده در آزمون جذب و گسیل اپتیکی، دستگاه Spectrophotometer-AZ Technology با مدل tesa 2000 بود.

۲-۵-۳- آزمون مقاومت سایش

برای به دست آوردن مقاومت سایش پوشش‌های آندی سیاه تولید شده، مقاومت سایش پوشش به روش "پین بر دیسک"^{۱۲} و بر مبنای تست استاندارد ASTM Standard G99 اندازه‌گیری شد (۱۰). آزمون پین بر دیسک با نیروی اعمالی ۱ نیوتن و یکسان بر سطح تمام نمونه‌ها و در دمای محیط انجام گرفت تا مقادیر کاهش وزن نمونه‌ها صرفاً ناشی از مشخصات پوشش باشند. تمام نمونه‌ها با ساچمه ساینده از جنس آلومینا و سرعت یکسان ۶۰ دور بر دقیقه چرخانده شدند و بین مسافت یکسان ۲۵۰ متر را طی کرد تا دایره‌های سایشی به شعاع یکسان ایجاد شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و تحلیل نتایج ضریب جذب اپتیکی

ضریب جذب اپتیکی پوشش‌هایی که در شرایط آندایزینگ متفاوت تهیه شدند و دارای کیفیت رنگی مطلوب بودند، بررسی شد (شکل ۳ و جدول ۳).

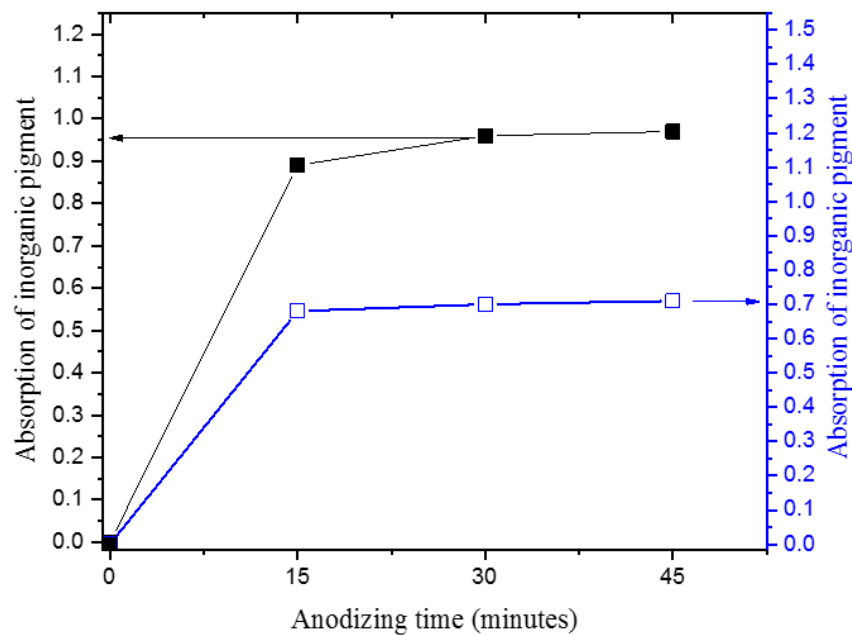
همان‌طور که نتایج ثبت شده در جدول (۳) و شکل (۳)

لازم به ذکر است که برخلاف رنگدانه‌های آلی، ایجاد رنگ سیاه پایدار به کمک رنگدانه‌های معدنی زمان بر است که یک محدودیت مهم فرآیند آندایزینگ سیاه به کمک این رنگدانه‌ها به‌شمار می‌آید. برای تشکیل فاز سیاه سولفیدی و رنگ‌کاری سیاه و رسوب دهی کبالت سولفید در حفرات پوشش اکسیدی، سه حمام که شامل موارد زیر بود تهیه شد: الف) حمام ۲۰۰ گرم بر لیتر کبالت استات (۴ آبه) محلول در آب یون‌زدایی شده با دمای 45 ± 2 درجه سانتی‌گراد. ب) آمونیوم سولفید ۲۰ درصد وزنی با دمای 24 ± 2 درجه سانتی‌گراد. ج) محلول ۵ گرم بر لیتر نیکل استات و ۵ گرم بر لیتر اسید بوریک در حال جوش که برای آب‌بندی مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول (بین ۵/۵ تا ۵/۸) با افزودن آب یا اسید بوریک کنترل شد. نمونه پس از فرآیند آندایزینگ و شستشو، به مدت ۱۵ دقیقه در محلول استات کبالت با دمای 45 ± 2 درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شد. سپس نمونه کار با آب یون‌زدایی شده شستشو شد تا محلول اضافی استات کبالت حذف گردد. بلافاصله پس از آن نمونه کار در محلول هیدروسولفید آمونیوم با دمای 24 ± 2 درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شد تا به‌صورت عمیق رنگی‌کاری سیاه حاصل شود. این کار بین ۵ تا ۱۵ دقیقه طول کشید. بلافاصله پس از آن، نمونه با غوطه‌ور شدن در محلول نیکل استات و اسید بوریک در حال جوش به مدت ۲۵ دقیقه آب‌بندی شد.

۲-۵-۲- آزمون‌ها

۲-۵-۱- آزمون جذب نور^{۱۰}

برای به دست آوردن میزان جذب متوسط پوشش‌های آندایزینگ سیاه تولید شده، طیف‌سنجی انعکاسی در محدوده طیف الکترومغناطیسی فرابنفش - مرئی - فروسرخ نزدیک (UV-Vis- Near IR) و بر مبنای تست استاندارد ASTM Standard E903 انجام گرفت (۱۴). به این منظور طیف انعکاسی نمونه در دامنه طول موج ۲۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر به کمک یک طیف‌سنج انعکاسی اندازه‌گیری، متوسط‌گیری و گزارش شد.



شکل ۳- نمودار ضریب جذب اپتیکی متوسط پوشش‌های آندایزینگ سیاه حاوی رنگدانه‌های معدنی (نمودار چپ) و آلی (نمودار راست) تولید شده با زمان مختلف آندایزینگ (دارای ضخامت پوشش مختلف).

جدول ۳- ضریب جذب اپتیکی متوسط پوشش‌های آندایزینگ سیاه با ضخامت مختلف (زمان مختلف آندایزینگ)

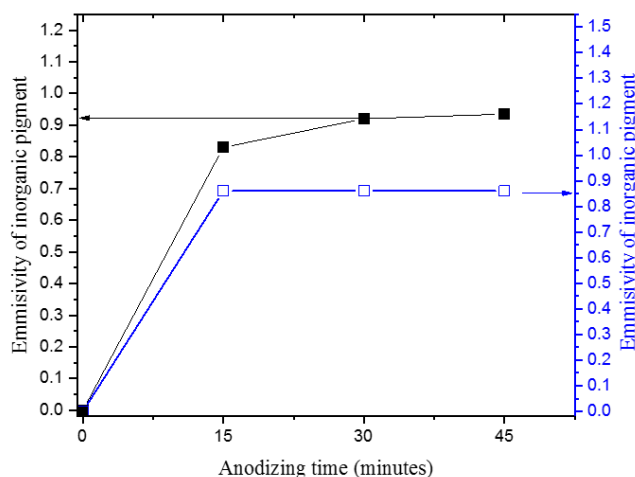
کد پوشش‌ها (رنگدانه آلی)	درصد جذب در دامنه ۲۵۰-۲۵۰۰ نانومتر	کد پوشش‌ها (رنگدانه معدنی)	درصد جذب در دامنه ۲۵۰-۲۵۰۰ نانومتر
O.t.15	۰/۶۷	I.t.15	۰/۸۸
O.t.30	۰/۶۹	I.t.30	۰/۹۳
O.t.45	۰/۷۱	I.t.45	۰/۹۵

اپتیکی پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی تغییرات کوچکی را نشان می‌دهد و می‌توان گفت تقریباً ثابت است.

۲-۳- بررسی و تحلیل نتایج ضریب گسیل اپتیکی

ضریب گسیل اپتیکی پوشش‌هایی که در شرایط آندایزینگ متفاوت تهیه شدند بررسی شد (شکل ۴ و جدول ۴). همان‌طور که نتایج ثبت شده در شکل (۴) و جدول (۴) نشان می‌دهند، با افزایش زمان آندایزینگ تفاوت قابل توجهی در میزان ضریب گسیل اپتیکی مجموع در دامنه زیر ۳ تا بالای ۳۵ میکرومتر میان پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی و رنگدانه آلی مشاهده

نشان می‌دهد، با افزایش زمان آندایزینگ تفاوت قابل توجهی در میزان ضریب جذب اپتیکی در ناحیه ۲۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر میان پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی و رنگدانه آلی مشاهده می‌شود. با افزایش زمان و در نتیجه ضخامت پوشش، ضریب جذب اپتیکی پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی به‌طور مؤثر افزایش یافت. این افزایش جذب در اثر افزایش زمان آندایزینگ می‌تواند به دلیل طویل شدن حفرات پوشش اکسیدی باشد. این افزایش طول حفرات پوشش اکسیدی باعث ترسیب میزان کبالت سولفید بیشتر درون حفرات می‌شود. اما برخلاف آن، با افزایش زمان و در نتیجه ضخامت پوشش، ضریب جذب



شکل ۴- نمودار گسیل اپتیکی کل پوشش‌های آندایزینگ سیاه حاوی رنگدانه‌های معدنی (نمودار چپ) و آلی (نمودار راست) تولید شده با زمان مختلف آندایزینگ (دارای ضخامت پوشش مختلف).

جدول ۴- مقادیر گسیل اپتیکی کل پوشش‌های آندایزینگ سیاه با ضخامت مختلف (زمان مختلف آندایزینگ)

کد پوشش‌ها (رنگدانه آلی)	گسیل مجموع در دامنه زیر ۳ تا بالای ۳۵ میکرومتر	کد پوشش‌ها (رنگدانه معدنی)	گسیل مجموع در دامنه زیر ۳ تا بالای ۳۵ میکرومتر
O.t.15	۰/۸۶	I.t.15	۰/۸۲
O.t.30	۰/۸۵	I.t.30	۰/۹۰
O.t.45	۰/۸۵	I.t.45	۰/۹۱

می‌شود. در پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی، با افزایش زمان و در نتیجه ضخامت پوشش، ضریب جذب اپتیکی پوشش حاوی رنگدانه به‌طور مؤثری افزایش یافت. این افزایش جذب در اثر افزایش زمان آندایزینگ می‌تواند به دلیل طویل شدن حفرات پوشش اکسیدی باشد. این افزایش طول حفرات پوشش اکسیدی باعث ترسیب میزان نیکل سولفید بیشتر درون حفرات می‌شود. اما برخلاف آن، با افزایش زمان و در نتیجه ضخامت پوشش، ضریب جذب اپتیکی پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی عملاً ثابت است.

۳-۳- بررسی مقاومت سایش

مقاومت سایش پوشش‌هایی که در شرایط آندایزینگ متفاوت تهیه شدند، بررسی شد (شکل ۵ و جدول ۵). همان‌طور که

نتایج ثبت شده در شکل (۵) و جدول (۵) نشان می‌دهند، با افزایش زمان آندایزینگ تفاوت قابل توجهی در میزان کاهش وزن ناشی از سایش در تست "پین بر روی دیسک" میان پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی و رنگدانه آلی مشاهده می‌شود. در پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی، با افزایش زمان و در نتیجه ضخامت پوشش، مقاومت سایش نمونه‌ها به‌طور چشمگیری افزایش یافت که در نتیجه میزان کاهش وزن نمونه‌ها به‌طور چشمگیری کاهش یافت. این افزایش جذب در اثر افزایش زمان آندایزینگ می‌تواند به دلیل طویل شدن حفرات پوشش اکسیدی باشد زیرا پوشش آلومینیوم اکسید دارای مقاومت سایش بیشتری از فلز آلومینیوم است. اما در عین حال، افزایش طول حفرات پوشش اکسیدی باعث ترسیب میزان نیکل سولفید بیشتر درون حفرات می‌شود. نتایج این پژوهش

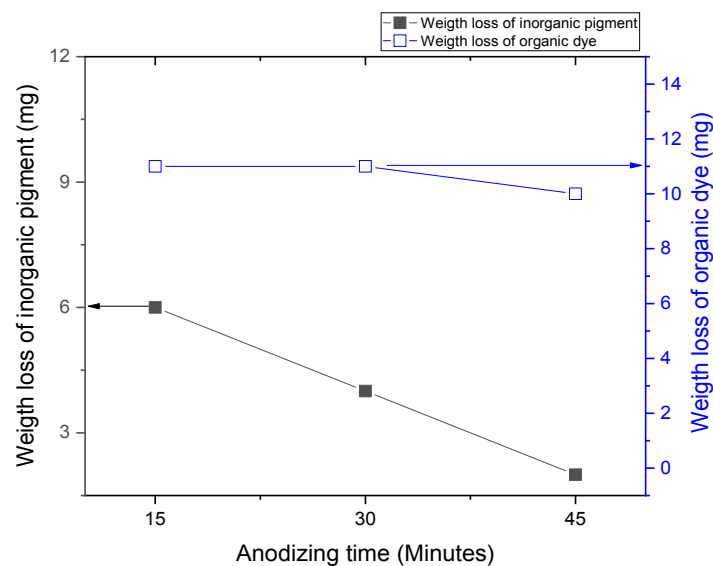
جدول ۵- نتایج تست سایش پوشش‌های آندایزینگ سیاه با ضخامت مختلف (زمان مختلف آندایزینگ)

کد پوشش (رنگدانه آلی)	کاهش وزن در اثر سایش (mg)	تصویر نمونه پس از تست	کد پوشش (رنگدانه معدنی)	کاهش وزن در اثر سایش (mg)	تصویر نمونه پس از تست
O.t.15	۹		I.t.15	۶	
O.t.30	۱۱		I.t.30	۴	
O.t.45	۱۱		I.t.45	۲	

با رنگدانه‌های معدنی مشاهده می‌شود و در بازه بزرگی از زمان آندایزینگ مقاومت سایش پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی تقریباً ثابت است.

نتایج این پژوهش به وضوح نشان می‌دهند که برای رسیدن به جسم سیاه ایده‌آل و دستیابی به خواص اپتیکی و مکانیکی استاندارد در پوشش‌های آندایزینگ سیاه، هم شرایط آندایزینگ

نشان‌دهنده تأثیر مهم نفوذ رنگدانه در بهبود مقاومت سایش نمونه است. اما شرایط پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی متفاوت است. گرچه با افزایش زمان و در نتیجه افزایش ضخامت پوشش، مقاومت سایش پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی نیز افزایش یافت که در نتیجه میزان کاهش وزن این پوشش‌ها کاهش یافت اما تفاوت زیادی میان این گروه



شکل ۵- نمودار تست سایش پوشش‌های آندایزینگ سیاه با ضخامت پوشش آندیک مختلف حاوی رنگدانه‌های معدنی (نمودار چپ) و آلی (نمودار راست).

کمک رنگدانه آلی می‌توان به سرعت انجام این نوع رنگ‌کاری اشاره کرد. درحالی‌که رنگ‌کاری پوشش آلومینیوم اکسید آندی به کمک رنگدانه‌های معدنی زمان بر و نیازمند چندین مرحله رنگ‌کاری و تثبیت رنگ است که بخش تجربی به مراحل هر دو اشاره شد. اما تاکنون به محدودیت‌های مهم رنگ‌کاری پوشش آلومینیوم آندی به کمک رنگدانه آلی کمتر اشاره شده است و صرفاً ضعف این رنگدانه‌ها در کیفیت و دوام لایه رنگی مورد بررسی قرار گرفته است. درحالی‌که در پژوهش حاضر مشاهده شد که:

۱- با افزایش زمان آندایزینگ، ضریب جذب اپتیکی متوسط پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی (پس از رنگ‌کاری) به‌طور مؤثر افزایش یافت که ناشی از افزایش ضخامت و طول حفرات پوشش است.

۲- اما با افزایش زمان آندایزینگ، ضریب جذب اپتیکی متوسط پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی (پس از رنگ‌کاری) تغییرات کوچکی را نشان می‌دهد و می‌توان گفت تقریباً ثابت است.

۳- با افزایش زمان آندایزینگ، ضریب گسیل اپتیکی کل

و هم نوع رنگدانه باید با دقت انتخاب شوند. همچنین (تا آنجا که اطلاع داریم برای اولین بار) مشاهده شد که افزایش ضخامت و طول حفرات پوشش نمی‌تواند سبب بهبود جذب و گسیل اپتیکی و مقاومت سایش پوشش‌های آندایزینگ سیاه پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی بشود. دلیل این یافته را می‌توان به ماهیت این رنگدانه‌ها مرتبط دانست. رنگدانه‌های آلی در حقیقت کمپلکس‌های آلی-معدنی می‌باشند. به همین دلیل، به نظر می‌رسد این مواد از توانایی پرکردن کامل حفرات پوشش‌های آندی برخوردار نیستند. اما رنگدانه‌های معدنی که ترکیبات یونی می‌باشند از توانایی پرکردن کامل حفرات پوشش‌های آندی برخوردارند. در نتیجه افزایش ضخامت و طول حفرات پوشش سبب بهبود مؤثر جذب و گسیل اپتیکی و مقاومت سایش پوشش‌های آندایزینگ سیاه پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی می‌شود. تحقیقات تکمیلی برای ارائه شواهد بیشتر در این ارتباط در آینده انجام و گزارش خواهد گردید.

۴- نتیجه‌گیری

از مزیت‌های مهم رنگ‌کاری پوشش آلومینیوم اکسید آندی به

حاوی رنگدانه‌های آلی (پس از رنگ‌کاری) تغییرات بسیار کمتری را نشان می‌دهد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه اصفهان و پژوهشکده مواد و انرژی اصفهان برای حمایت‌های مالی و معنوی از این پژوهش قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی (پس از رنگ‌کاری) به‌طور مؤثر افزایش یافت که ناشی از افزایش ضخامت و طول حفرات پوشش است.

۴- اما با افزایش زمان آندایزینگ، ضریب گسیل اپتیکی کل پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های آلی (پس از رنگ‌کاری) عملاً ثابت است.

۵- با افزایش زمان آندایزینگ، مقاومت سایش پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های معدنی (پس از رنگ‌کاری) به‌طور مؤثر افزایش یافت که ناشی از افزایش ضخامت و طول حفرات پوشش است.

۶- اما با افزایش زمان آندایزینگ، مقاومت سایش پوشش‌های

واژه‌نامه

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| 1. barrier type films (BTF) | 7. etching |
| 2. porous type films (PTF) | 8. ultrasonic |
| 3. hexagonal closed packed | 9. agitation |
| 4. solar absorptance (α_s) | 10. UV-Visible spectroscopy |
| 5. normal emittance (ϵ_n) | 11. mid- and far-IR |
| 6. fade-resistance etching | 12. pin on disk |

مراجع

- daSilva Mattos W, Rivolta B, Totten G, Meekisho L, deCampos Franceschini Canale L. Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys. First Edition. Taylor and Francis; 2018.
- Kromet International Inc. What is Anodizing? [Internet]. Canada: N1R 7K1; 2023. Available from: <http://www.kromet.com/anodizing.html>.
- Sharifi H, Aliofkhaezai M, Darband GB, Shrestha S. A review on adhesion strength of peo coatings by scratch test method. Surface Review and Letters. 2018 Apr 25;25(03):1830004.
- Mondolfo LF. Aluminum alloys: structure and properties. Elsevier; 2013 Sep 24.
- Sharma AK. Surface engineering for thermal control of spacecraft. Surface engineering. 2005 Jun 1;21(3): 249-53.
- Runge JM. The metallurgy of anodizing aluminum. Cham: Springer International Publishing; 2018.
- Ebrahimi F, Yazdi SS, Najafabadi MH, Ashrafizadeh F. Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorptance of black electroless nickel-phosphorus coating. Thin Solid Films. 2015 Oct 1;592:88-93.
- Poinern GE, Ali N, Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. Materials. 2011 Feb 25;4(3):487-526.
- Hashemi Rizi SH, Nourmohammadi Abadchi A, Effect of multi-step anodizing methods on the optical absorption of black coatings on 2024 aluminum alloy. Scientific research journal of advanced materials in engineering. 2022;40(4):15-28. (In persian)
- Methods AT. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus1. Wear. 2011;5:1-5.
- Körte K, inventor; Clariant Finance BVI Ltd, assignee. 1: 2 chromium complex dyes, the production and use thereof. United States patent US 6,210,448. 2001 Apr 3.
- Bloxsome N. FOCUS ON CLARIANT. Aluminium International Today. 2019;32(1):51-2.
- Suzuki Y, Kawahara K, Kikuchi T, Suzuki RO, Natsui S. Corrosion-resistant porous alumina formed via anodizing aluminum in etidronic acid and its pore-sealing behavior in boiling water. Journal of The Electrochemical Society. 2019 Jul 2;166(12):C261.

14. ASTM E. 903-96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, reapproved. 2007., <https://www.astm.org/e0903-20.html>.
15. ASTM E408-13. Standard Test Methods for Total

Normal Emittance of Surfaces Using Inspection-Meter Techniques. West Conshohocken, PA: American Society for Testing Materials., <https://www.astm.org/e0408-13r19.html>.