



اکسایش سطح آلومینیوم به منظور دستیابی به رنگ‌های درخشان و خواص فیزیکی - مکانیکی مناسب

سید مجتبی میرعابدینی^{۱*}، سیامک مرادیان^۲، مختار آرامی^۳

۱- دانشیار، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه رنگ و روکش‌های سطح، تهران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵-۱۱۵

۲- استاد، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- دانشیار، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی نساجی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۶/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۹/۲۸

چکیده

در این تحقیق، تشکیل لایه اکسید متخلخل و رنگ‌پذیر سطح آلومینیوم آلیاژی سری ۶۰۶۳ به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی (اکسایش الکتریکی آندی) مورد بررسی قرار گرفت. در روش شیمیایی تأثیر عوامل مختلف از قبیل: غلظت عامل اکسیدکننده، دما، pH، محلول و دمیدن گاز اکسیژن به محلول و در روش الکتریکی، تأثیر دما و زمان اکسایش الکتریکی آندی مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌های اکسید شده با مواد رنگزای مستقیم، رنگزای و سپس با لاک شفاف اکریلیک گرمانرم درزگیری شدند. خواص مکانیکی و شیمیایی نمونه‌های رنگزای و درزگیری شده بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر ضخامت لایه اکسید به روش شیمیایی در pH=13 دمای 30 °C و در حضور گاز اکسیژن به دست می‌آید و مناسب‌ترین خواص لایه اکسید از لحاظ ثبات فیزیکی و رنگ‌پذیری در pH=12 به دست آمد. ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به روش اکسایش الکتریکی آندی، بسیار بیشتر از ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به روش شیمیایی است. اما نمونه‌های تهیه شده به روش اکسید شیمیایی، خواص مکانیکی بالاتر مانند: انعطاف‌پذیری بهتر و رنگ یکنواخت‌تر و درخشان‌تری را نسبت به نمونه‌های اکسید آندی شده نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: آلومینیوم، اکسیداسیون شیمیایی، اکسایش الکتریکی آندی، رنگزای، درزگیری.

Surface Oxidation of Aluminium for Achievement of Brilliant Colors and Suitable Physico - Mechanical Properties

S. M. Mirabedini^{1*}, S. Moradian², M. Arami³

¹ Color & Surface Coatings Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

² Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-413, Tehran, Iran

³ Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-413, Tehran, Iran

Abstract

In this work, a dyeable porous Aluminium oxide layer on the 6063 aluminium alloy was prepared by a chemical or an electrochemical (anodizing) method. Different variables such as concentration oxidizing agent, temperature, pH of solution, oxygen purging in the chemical method and time and temperature in the anodizing methods were evaluated. Formed aluminium oxide layers were then dyed via direct dyestuff and sealed with thermoplastic acrylic clear coating. Physical and chemical properties of dyed and sealed prepared specimens were then studied by different techniques. Results revealed that maximum oxide layer thickness in chemical oxidizing method was achieved at pH=13, at 30 °C and in the presence of oxygen gas and the best physical fastness and dyeability were achieved at pH=12. Oxide film thickness in the anodizing method was found to be much thicker as compared with those prepared via chemical solution. However, chemically oxidized specimens revealed better mechanical properties such as flexibility, enhanced uniformity and brilliant colors. J. Color Sci. Tech. 3(2009), 157-167 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Aluminum, Chemical oxidation, Anodizing, Dyeing, Sealing.

۱- مقدمه

موجب تسریع سرعت تشکیل و انحلال لایه اکسیدی به وجود آمده می‌گردد. نوع آلیاژ فلز نیز بر روی لایه اکسید تأثیر می‌گذارد. هر قدر آلیاژ خلوص بیشتری داشته باشد، لایه تشکیل شده ضخیم‌تر و منظم‌تر می‌شود.

مطالعه لایه اکسید (شکل ۱) نشان می‌دهد که این لایه به صورت سلول‌های متراکم شش وجهی و با یک حفره مرکزی در مجاورت یکدیگر بر روی سطح فلز قرار گرفته‌اند و اندازه سلول‌ها به دما، ولتاژ فرآیند و نوع الکترولیت مصرفی وابسته است [۹-۲، ۷]. و با تغییر در شرایط فرآیند، می‌توان خواص فیزیکی و شیمیایی روکش از قبیل، مقاومت در برابر خراش، دانسیته، سختی، ترکیب شیمیایی و قابلیت رنگ‌پذیری را تغییر داد.

اکسیداسیون شیمیایی: لایه اکسید طبیعی از سطح آلومینیوم در برابر نفوذ اکسیژن و رطوبت جلوگیری می‌کند [۲]. این لایه نازک، مقاومت نسبتاً مناسبی در مقابل خوردگی در شرایط معمولی از خود نشان می‌دهد اما زمینه ضعیفی برای پوشش‌های پلیمری است [۱۳]. برای به دست آوردن ضخامت‌های بیشتر باید از محلول‌هایی که در آنها غلظت یون هیدروژن خیلی زیاد (محلول اسیدی) و یا خیلی کم (قلیایی) است، استفاده گردد. اختلاف در غلظت یون هیدروژن باعث می‌شود که نفوذپذیری بداخل لایه اکسیدی افزایش یابد.

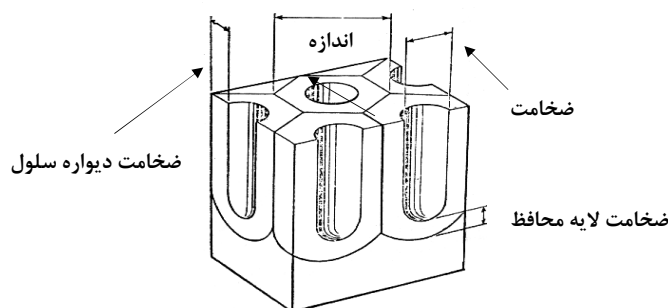
با انجام فرآیند شیمیایی، می‌توان اکسید متخلخل با ضخامت چند میکرون را بر روی سطح آلومینیوم ایجاد کرد [۴-۵]. لایه مصنوعی ایجاد شده، علاوه بر افزایش مقاومت در برابر خوردگی [۴-۵]، چسبندگی پوشش‌های پلیمری به سطح زیرآیند را نیز افزایش می‌دهد [۱۳]. ضخامت لایه اکسیدی تهیه شده به‌روش شیمیایی بسیار کمتر از ضخامت لایه تهیه شده به روش اکسایش الکتریکی آندی است [۱]. لایه‌های اکسید مصنوعی متخلخل و پرزدار هستند و قابلیت جذب و حبس فیزیکی مواد رنگزا را دارند [۲-۱].

یک محلول اکسید کننده شیمیایی معمولاً حاوی ترکیبات اکسیدکننده قوی مانند نمک‌های قلیایی سیانید برای تسریع در تشکیل اکسید، ماده تنظیم کننده pH یا بافر و شتاب دهنده‌های فرآیند اکسیداسیون می‌باشد.

آلومینیوم و آلیاژهای آن، با دارا بودن وزن مخصوص کم، خواص ضد خوردگی مناسب، زیبایی ویژه و قابلیت ایجاد لایه اکسید متخلخل و رنگ‌پذیر بر سطح فلز، از دیر باز مورد توجه بوده‌اند [۱، ۲]. در سالیان اخیر روش‌های متعددی برای رنگ کردن فلزات، بویژه آلومینیوم، ابداع گردیده است که بین آنها روش‌هایی که در آنها از مواد رنگزای آلی برای ایجاد تنوع رنگی، ثبات‌های نوری بالاتر و همچنین حفظ جلای فلزی استفاده می‌شود، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۶-۱].

از سالیان قبل استفاده از جریان الکتریکی برای ایجاد لایه اکسید ساختگی بر روی سطح فلز تمیز (اکسایش الکتریکی آندی) شناخته شده است [۱۲-۷]. در کاربردهای صنعتی مانند روکش‌های عایق حرارتی و مقاوم در برابر خوردگی، روش اکسایش الکتریکی آندی یک روش غالب برای سطوح آلومینیومی می‌باشد. به دلیل هزینه سرمایه گذاری اولیه زیاد (تجهیزات) و محدودیت در اکسیداسیون اشیاء با شکل‌های هندسی خاص و کوچک مانند: پیچ و مهره، واشر، زینت آلات، زنجیر، روش اکسیداسیون شیمیایی برای تشکیل لایه مقاوم، و رنگ‌پذیر بر روی سطح آلومینیوم، بویژه برای قطعات کوچک و زیورآلات پیشنهاد می‌گردد [۵-۱، ۴].

در فرآیند اکسایش الکتریکی آندی، قطعه کار به عنوان آند (قطب منفی) و فلزاتی مانند سرب، گرافیت و یا آلومینیوم، به عنوان کاتد (قطب مثبت) به منبع تغذیه جریان الکتریسیته متصل می‌شوند. ضخامت لایه اکسید به طور مستقیم به چگالی و نوع جریان الکتریکی مستقیم یا متناوب (DC یا AC)، زمان و درجه حرارت فرآیند، ترکیب شیمیایی الکترولیت مصرفی و نهایتاً نوع آلیاژ آلومینیوم مصرفی بستگی دارد. با افزایش دانسیته (آمپر/سطح) و ولتاژ جریان، سرعت تولید گاز اکسیژن و در نتیجه سرعت تشکیل لایه اکسیدی افزایش می‌یابد [۴، ۲]. بعضی از الکترولیت‌ها، قدرت حل کردن لایه اکسیدی را دارند که در این حالت لایه تشکیل شده نرم، متخلخل و رنگ‌پذیر می‌شود. اگر الکترولیت قادر به حل کردن لایه اکسیدی نباشد، لایه تشکیل شده مقاوم و نفوذناپذیر می‌شود. فرآیند تشکیل و انحلال لایه اکسید، یک فرآیند تعادلی است و اکسیداسیون فلز تا رسیدن به لایه اکسید و نسبتاً ضخیم عایق ادامه پیدا می‌کند [۷]. افزایش حرارت



شکل ۱: نمودار میکروسکوپی لایه اکسید آندی تشکیل شده در الکترولیت اسید فسفریک [۲].

مختلف نیز می‌توان دست یافت. ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به روش شیمیایی معمولاً از حد چند میکرون فراتر نمی‌رود [۲]. برای جلوگیری از خروج مواد رنگزا از درون منافذ لایه اکسید و نیز برای افزایش خواص مقاومتی لایه، از لاک‌های پلیمری برای مسدود نمودن تخلخل‌های سطحی لایه استفاده می‌شود. لاک‌های پلیمری بر پایه رزین اکریلیک، دارای چسبندگی مناسب به لایه اکسید و قابلیت انعطاف‌پذیری خوبی هستند و به علاوه باعث افزایش براقت نمونه‌ها می‌شوند.

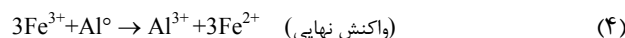
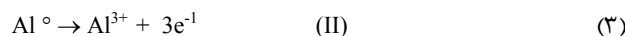
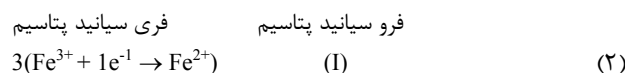
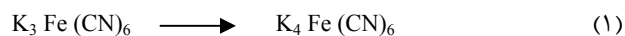
در این تحقیق، اکسیداسیون سطح آلومینیوم به روش‌های اکسایش الکتریکی آندی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و برخی خواص آنها با یکدیگر مقایسه شد. این خواص عبارتند از: تغییرات در ضخامت لایه اکسید، قابلیت رنگ‌پذیری با مواد رنگزای آلی، درزگیری لایه اکسید رنگرزی شده با لاک اکریلیک گرمانرم، مقاومت‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های تهیه شده، همچنین تأثیر pH و غلظت اکسید کننده بر روی خواص لایه اکسید شیمیایی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

۲- تجربی

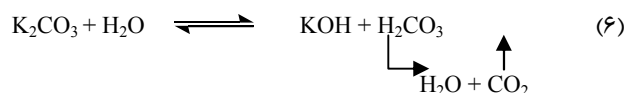
۲-۱- مواد

پروفیل‌های آلومینیومی با سطح مقطع ۳×۶ سانتی‌متر و ضخامت ۰٫۸ میلی‌متر، مخصوص ساخت درب و پنجره با آلیاژ ۶۰۶۳ از شرکت آلومینیوم پارس تهیه گردید. در جدول شماره ۱، آنالیز عنصری آلیاژ ۶۰۶۳، نشان داده شده است [۸]. مواد رنگزا از شرکت شیمیایی کلارینت (ساندوز) با نام تجاری Sanodal Dyes تهیه گردید. مشخصات مواد رنگزای مورد استفاده در جدول شماره ۲ آورده شده است. لاک پلیمری اکریلیک گرمانرم برای درزگیری لایه‌های اکسید از شرکت شیمیایی سیماب رزین و با ۶۰ درصد جامد رزین در حلال (MEK)، با منومر اولیه متیل اکریلیک اسید تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، از نوع آزمایشگاهی و با خلوص بالا بودند.

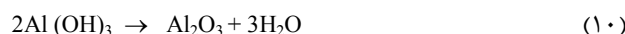
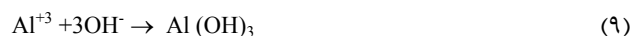
مکانیزم تشکیل لایه اکسید در فرآیند اکسایش شیمیایی را می‌توان به ترتیب زیر خلاصه نمود (معادلات ۱-۱۰) [۱۳]. در واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء یون‌های Fe^{+3} به یون Fe^{+2} و فلز Al^0 به یون Al^{3+} تبدیل می‌گردند.



یون‌های موجود در محلول اکسیداسیون عبارتند از:



با توجه به تمایل سطح آلومینیوم به یون‌های منفی، به علت غلظت بیشتر و کوچکی اندازه، یون‌های OH^{-} شانس بیشتری برای ترکیب با سطح فلز را دارند.



لایه اکسید، بی‌رنگ، متخلخل و رنگ‌پذیر است و با مواد رنگزای محلول در آب (معمولاً مواد رنگزای مستقیم) می‌توان لایه اکسید را رنگرزی نمود. با این فرآیند علاوه بر حفظ جلای فلزی، به فام‌های

جدول ۱: درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده آلومینیوم آلیاژی سری ۶۰۶۳ [۸].

عناصر	منیزیم	آهن	سیلیسیوم	مس	منگنز	روی	تیتانیوم	کروم	آلومینیوم
درصد فراوانی	۰٫۴۵ - ۰٫۹	۰٫۳۵	۰٫۲ - ۰٫۶	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱	۹۷٫۶ - ۹۸٫۶

جدول ۲: مشخصات مواد رنگزای مورد استفاده.

ردیف	نام تجاری	غلظت (گرم بر لیتر)	pH حمام رنگرزی*	فام	ثبات نوری
۱	Yellow 3GL	۳	۵,۵ ± ۰,۵	لیمویی	>۸
۲	Red B3LW	۵	۵,۵ ± ۰,۵	قرمز	>۸
۳	Blue 2LW	**۳	۵,۵ ± ۰,۵	آبی متوسط	۶-۷

* pH حمام رنگرزی با افزودن ترکیباتی مانند اسید فرمیک و یا استات آمونیوم تنظیم گردید.

** علاوه بر ماده رنگزا، باید یک مقدار اضافی از استات آمونیوم به حمام رنگرزی اضافه گردد.

۲-۲- روش کار

تجهیزات

روی مقدار کاهش وزن فلز: پس از شستشو با شوینده و چربی‌زدایی با حلال، نمونه‌ها در یک حمام حکاکی شیمیایی با مشخصات قید شده در جدول ۳، ردیف الف، قرار گرفت.

ب: بررسی اثر دما بر روی کاهش وزن فلز در حمام حکاکی شیمیایی: پس از شستشو و چربی‌گیری، نمونه‌ها در حمام حکاکی شیمیایی، با مشخصات قید شده در جدول ۳، ردیف ب، قرار گرفت. هرکدام از آزمون‌های فوق ۳ بار تکرار گردید.

هموارسازی^۱ سطح

برای زدودن رسوبات لجنی شکل سطحی حاصل از عملیات حکاکی شیمیایی (هیدرواکسید آلومینیوم) و همچنین خنثی‌سازی محلول سود باقیمانده بر روی سطح نمونه‌ها، از محلول اسید نیتریک استفاده گردید. نمونه‌های حک شیمیایی شده پس از آبکشی، در محلول ۲۰٪ حجمی اسید نیتریک به مدت ۲ دقیقه و در دمای محیط قرار داده شد و سپس با آب مقطر آبکشی شدند.

اکسیداسیون سطح

الف: اکسایش الکتریکی آندی سطح آلومینیوم: پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، فرآیند اکسایش الکتریکی آندی در یک مخزن از جنس پلی پروپیلن مجهز به یک همزن مکانیکی انجام گرفت. از محلول ۱۶۰ g/lit اسید سولفوریک در دمای محیط (۲۱-۱۹ °C) به عنوان الکترولیت استفاده شد. نمونه آمایش شده به قطب منفی و یک صفحه آلومینیومی به قطب مثبت متصل گردید. دانسیته جریان ۱,۵ mA/cm² و ولتاژ عبوری از نمونه‌ها ۱۷-۱۵ ولت تنظیم شد. برای یکنواختی بهتر و تسریع اکسایش از یک پمپ جهت دمیدن هوا به داخل الکترولیت استفاده گردید. اکسایش الکتریکی آندی نمونه‌ها در شرایط دمایی و زمانی مختلف با سه بار تکرار صحیح انجام گرفت.

- 1- Chemical Etching
- 2- Desmutting

برای ایجاد جریان مستقیم (DC) از دستگاه یکسو کننده جریان الکتروسیسته مدل ۸۳۰۳ ساخت صنایع الکترونیک استفاده گردید. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Cambridge S360 متصل به دستگاه تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس (EDX) برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و ساختار لایه اکسید استفاده شد. برای اندازه‌گیری ضخامت لایه اکسید از دستگاه ضخامت‌سنج Elcometer مدل ۳۴۵ استفاده شد. ضخامت لایه‌های اکسید تهیه شده توسط دستگاه ضخامت‌سنج Elcometer 345 با دقت ۰,۱ میکرون، اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری محورهای رنگی با استفاده از دستگاه کالریمتر از شرکت Hunter Lab مدل Mini Scan XE Plus صورت گرفت. ثبات نوری نمونه‌ها با قرار گرفتن ۱۰۰ ساعت تحت تابش پرتوهای فرابنفش UV (۳۴۰ nm) در دستگاه Weather O meter از شرکت Q-Panel مدل QUV-Spray انجام گرفت.

شستشو و چربی‌زدایی

الف - شستشو با شوینده: پس از برش پروفیل‌های آلومینیومی به ابعاد ۵۰×۱۰۰ میلی‌متر، شستشوی سطح نمونه‌ها با ماده شوینده غیریونی در دمای ۵۰ °C بمدت ۱۰ دقیقه انجام گردید.

ب - شستشوی حلالی: پاک کردن سطح از آلودگی‌های سنگین و چرب توسط حلال پرکلرواتیلن به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط و به‌روش غوطه‌وری در داخل محفظه بسته (هود) انجام گرفت.

حکاکی شیمیایی^۱ سطح

برای به دست آوردن شرایط بهینه حکاکی شیمیایی آزمایشات زیر انجام شد.

الف: بررسی تأثیر غلظت سود سوزآور در حمام حکاکی شیمیایی بر

جدول ۳: مشخصات حمام‌های حکاکی شیمیایی.

ردیف	غلظت سود سوزآور (g/lit)	دما (°C)	زمان (دقیقه)
الف	متغیر (۱۲۰- صفر)	۵۰	۵
ب	۵۰	متغیر (۹۰- صفر)	۵

جدول ۴: غلظت و شرایط حمام اکسایش شیمیایی در pH های مختلف.

ردیف	pH حمام	غلظت مواد (g/lit)
۱	اکسایش	فرو سیانید پتاسیم
۲	۱۰	۸۰
۳	۱۲	۸۰
۴	۱۳	متغیر (۱۲۰- صفر)
	۱۴	۸۰
		هیدروژن دی سدیم فسفات
		۴۰
		کربنات پتاسیم
		۳۰
		سود سوزآور
		-

جدول ۵: مشخصات حمام رنگرزی.

فام‌های تیره	فام‌های روشن	غلظت ماده رنگزا (g/lit)
۵-۱۰	۲-۵	۴۰
۶۰±۲	۵۰±۲	دما (°C)
۲۰	۱۵	زمان غوطه‌وری (دقیقه)

بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های اکسید به دست آمده به روش‌های مختلف

ریخت‌شناسی سطح و بررسی ساختار لایه‌های اکسید تهیه شده به روش‌های الکترونیکی و شیمیایی با تکنیک میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به EDX انجام شد. برای این منظور از نمونه‌های اکسید آندی قبل و بعد از درزگیری با آب جوش، و نمونه‌های اکسید شیمیایی در pH های ۱۰، ۱۲ و ۱۳ قبل از رنگرزی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه گردید.

بررسی خواص لایه‌های اکسید

خواص نوری، شیمیایی و مکانیکی لایه اکسید قبل و بعد از درزگیری انجام گردید. آزمون‌های تعیین ثبات نوری، سختی، مقاومت در برابر حلال، و مقاومت در برابر خمش بر روی نمونه‌های اکسید شده (قبل و بعد از رنگرزی و درزگیری) انجام گرفت. در جدول ۶، آزمون‌های نوری، مکانیکی و شیمیایی همراه با شماره استانداردهای مربوطه آنها آورده شده است.

ب: اکسایش شیمیایی سطح آلومینیوم: پس از آماده سازی نمونه‌ها، اکسیداسیون نمونه‌ها در یک مخزن شیشه‌ای انجام گرفت. مشخصات الکترولیت مورد استفاده و شرایط انجام آزمون در جدول ۴ آورده شده است. زمان اکسایش بین صفر تا ۶۰ دقیقه و دمای حمام بین صفر تا ۹۰°C منظور گردید. برای یکنواختی بیشتر و تسریع عمل اکسایش از یک پمپ جهت دمیدن هوا به داخل الکترولیت استفاده گردید. برای بررسی اثر گاز اکسیژن بر روی ضخامت لایه اکسید، در یک مورد، به جای هوا، گاز اکسیژن به داخل حمام دمیده شد. همچنین اثر پاشش محلول الکترولیت بر روی نمونه‌های آماده‌سازی شده بررسی گردید. اکسیداسیون شیمیایی نمونه‌ها در شرایط مختلف با سه تکرار صحیح صورت گرفت و میانگین نتایج ثبت شد.

رنگرزی و درزگیری نمونه‌های اکسید شده

پس از اکسیداسیون به روش‌های الکترونیکی (اکسایش الکترونیکی آندی) و شیمیایی، نمونه‌ها با آب سرد آبکشی و سپس رنگرزی آنها در محلول مواد رنگزای آلی انجام گرفت. در جدول ۵ مشخصات حمام رنگرزی آورده شده است.

پس از رنگرزی، نمونه‌ها با آب سرد شستشو شدند. نمونه‌های اکسایش الکترونیکی آندی شده در آب جوش با حرارت ۹۰°C به مدت ۱۵ دقیقه و نمونه‌های اکسید شیمیایی شده در محلول ۵۰ درصد حجمی لاک اکریلیک گرم‌انرم هوا خشک به روش غوطه‌وری درزگیری شدند. با احتساب درصد جامد لاک، ضخامت لایه روکش در حدود ۴-۵ میکرون تعیین شد.

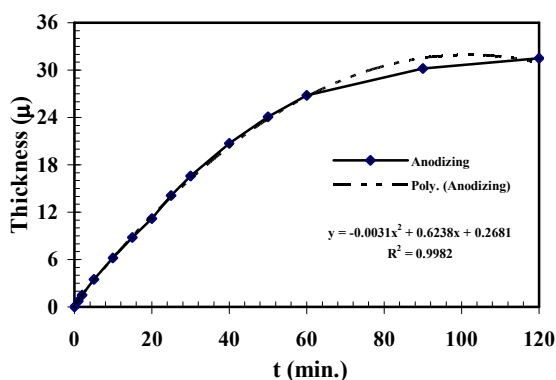
جدول ۶: آزمون‌های بررسی خواص نمونه های اکسید شده.

ردیف	نام آزمون	استاندارد
۱	ثبات نوری	ISO Blue Scale
۲	سختی پاندولی	ASTM D 4366
۳	مقاومت در برابر خوردگی (آزمون مه نمک)	ASTM B 117
۴	مقاومت در برابر ضربه	ASTM D 2794
۵	مقاومت در برابر اسید	ASTM D 3260
۶	مقاومت در برابر قلیا	ASTM D 1647
۷	استحکام چسبندگی (Cross cut)	ASTM D 3359

حمام حکاکی بالاتر باشد، سرعت حل شدن لایه‌های اکسید و لایه‌های سطحی فلز بیشتر و در نتیجه کاهش وزن فلز بیشتر می‌شود. با توجه به منحنی نشان داده شده در شکل ۲ می‌توان نتیجه گرفت که در غلظت ۶۰-۵۰ گرم در لیتر از سودسوزآور و دمای ۸۰ °C بیشترین میزان کاهش وزن فلز و حکاکی سطح، انجام می‌گیرد. اما بعثت شدت بالای حکاکی، زبری و کدرشدن سطح، ترجیحا عملیات حکاکی در درجه حرارت ۵۰ °C انجام می‌گیرد [۱۶-۱۴].

۳-۲- اکسایش الکتریکی آندی سطح

در شکل ۳ نمودار تغییرات ضخامت لایه اکسید در مقابل زمان اکسایش الکتریکی آندی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ضخامت لایه اکسید در ۴۵ دقیقه اول به صورت خطی افزایش می‌یابد. با افزایش در زمان اکسایش الکتریکی آندی، به خاطر کاهش خاصیت رسانایی لایه اکسید [۲]، ضخامت لایه با سرعت کمتری زیاد می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که رابطه زمان اکسایش الکتریکی آندی و ضخامت لایه اکسید از یک معادله درجه ۲ پیروی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که ضخامت لایه اکسید با انحراف معیار ۱,۵ میکرون حداکثر تا ۳۲ میکرون افزایش می‌یابد.



شکل ۳: اثر زمان بر ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به روش اکسایش الکتریکی آندی.

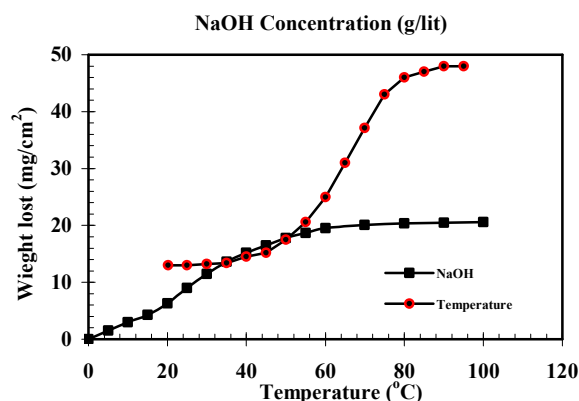
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آماده سازی (شستشو و مراحل قبل از اکسیداسیون)

هر قدر میزان ناخالصی آلیاژ آلومینیوم بیشتر باشد نیاز به دقت بیشتری در عملیات آماده‌سازی می‌باشد. در شستشوی حلالی از ترکیبات کلردار استفاده می‌گردد. زیرا این حلال‌ها علاوه بر خاصیت حل‌کنندگی قوی، آتش‌گیر هم نیستند.

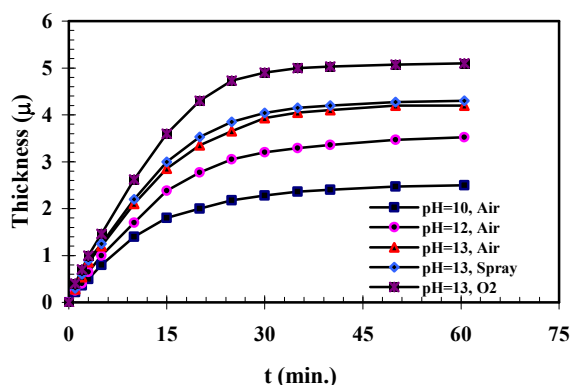
در حکاکی شیمیایی با افزایش ناخالصی آلیاژ (بخصوص سیلیسیوم) رسوب لجنی شکل تشکیل شده بر روی سطح فلز ضخیم‌تر و زدودن آن نیز مشکل‌تر می‌شود. به این منظور برای برداشتن این لایه، از ۱-۳ درصد اسید فلوریدریک در حمام اسید نیتریک استفاده می‌شود [۲]. آلیاژهای حاوی درصد بالایی از مس و منیزیم، در مقابل محلول حکاکی مقاومت بیشتری دارند بنابراین برای برداشتن کامل لایه اکسید اولیه، زمان حکاکی شیمیایی گاهی اوقات به حدود ۳۰ دقیقه نیز می‌رسد. در شکل ۲ نمودار تغییرات کاهش وزن نمونه‌ها در مقابل تغییرات غلظت سود سوزآور و درجه حرارت در حمام حکاکی شیمیایی نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که هر قدر غلظت سود بیشتر و درجه حرارت

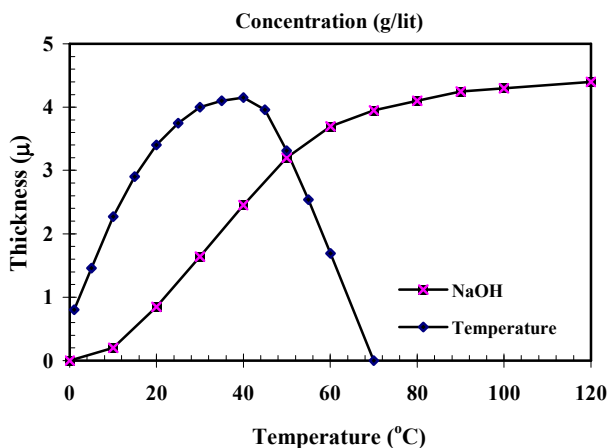


شکل ۴: اثر غلظت سود سوزآور و درجه حرارت محلول حکاکی شیمیایی بر میزان حلالیت لایه اکسید طبیعی و لایه‌های سطحی فلز.

افزایش ضخامت و کاهش رسانایی لایه، از میزان نفوذ یون آلومینیوم به سطح لایه اکسید کاسته شده و فرآیند اکسیداسیون کند می‌شود. با افزایش بیشتر ضخامت، شانس رسیدن یون فلز به سطح لایه تقریباً از بین رفته و رشد لایه اکسید متوقف می‌شود. در جدول ۷ نتایج تعیین ضخامت لایه اکسید در pH های مختلف آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حداکثر ضخامت لایه اکسید در pH برابر با ۱۳ و تحت گاز اکسیژن و با انحراف معیار ± 0.2 میکرون به دست می‌آید.



شکل ۴: اثرات غلظت ماده اکسیدان و درجه حرارت حمام اکسیدان بر ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به روش شیمیایی.



شکل ۵: اثرات pH حمام اکسیدان، حضور گاز اکسیژن در حمام و اسپری محلول اکسیدان بر ضخامت لایه اکسید.

جدول ۷: ضخامت لایه اکسید در pH های مختلف.

ردیف	شرایط اکسیداسیون	pH	ضخامت لایه اکسید (میکرون)
۱	شرایط معمول اکسایش	۱۰	۲,۵
۲	شرایط معمول اکسایش	۱۲	۳,۲
۳	شرایط معمول اکسایش	۱۳	۴,۲
۴	اسپری محلول اکسیدان	۱۳	۴,۳
۵	حضور گاز اکسیژن	۱۳	۵,۱

پس از گذشت حدود ۲ ساعت، و با افزایش غلظت آلومینیوم حل شده در الکترولیت، کاهش هدایت الکتریکی لایه اکسید، مسدود شدن منافذ و نهایتاً حل شدن لایه اکسید در الکترولیت (اسید)، ضخامت لایه اکسید کاهش پیدا می‌کند [۲]. الکترولیت حمام اکسایش الکتریکی آندی باید توسط جریان هوا هم زده شود، زیرا جریان هوا علاوه بر تسریع در یکنواختی محلول، موجب جدایش حباب‌های ریز هوای چسبیده به سطح قطعه شده و تبادل حرارتی در الکترولیت را بهتر می‌نماید. فرآیند اکسایش الکتریکی آندی یک فرآیند گرمازاست، بنابراین باید با استفاده از سیستم‌های خنک کننده و کنترل کننده، دمای حمام الکترولیت را در یک مقدار ثابت نگه داشت. با افزایش دما سرعت رشد لایه و همچنین پرزداری لایه و خلل و خرج لایه افزایش پیدا می‌کند و بدین ترتیب قشر اکسید نرم خواهد شد. در دمای بالاتر لایه اکسید به صورت بی‌شکل تغییر می‌کند [۹].

۳-۳-۳- اکسیداسیون شیمیایی

در شکل‌های ۴ و ۵، نمودارهای تغییرات ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به روش شیمیایی در مقابل تغییرات pH، اثر گاز اکسیژن در حمام اکسیداسیون و اسپری محتویات حمام بر روی نمونه‌ها، اثرات غلظت ماده اکسید کننده و دمای حمام اکسیداسیون بر روی ضخامت لایه اکسید نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر pH، درجه حرارت و نوع ماده اکسیدان، سرعت تشکیل لایه و ضخامت لایه تغییر می‌کند. با افزایش pH، زمان رسیدن به ضخامت حداکثر کاهش پیدا می‌کند، بطوری که در pH=۱۰، این زمان حدود ۴۵ دقیقه و در pH=۱۳ این زمان حدود ۲۵ دقیقه خواهد بود. در pH=۱۴ سرعت اکسایش سطح سریع‌تر از pH های کمتر می‌شود، ولی از سوی دیگر سرعت انحلال اکسید در حمام نیز افزایش می‌یابد. لذا لایه اکسید عملاً بر روی سطح فلز تشکیل نمی‌شود.

شکل ۵ نشان می‌دهد که حداکثر ضخامت لایه در pH=۱۳ و در حضور گاز اکسیژن حاصل می‌شود. علاوه بر این حضور گاز اکسیژن در حمام علاوه بر افزایش ضخامت لایه اکسید، باعث می‌شود که سختی لایه نیز افزایش پیدا کند [۹-۴]. آزمایشات تأثیر دما بر روی ضخامت لایه اکسید در pH=۱۳ نشان می‌دهد (شکل ۵) که افزایش ضخامت لایه اکسید تا درجه حرارت ۴۰ درجه سانتیگراد تقریباً خطی است، ولی در دماهای بالاتر، سرعت انحلال لایه اکسید در حمام اکسیدان نیز افزایش بیشتری پیدا می‌کند و در نتیجه کاهش ضخامت لایه اکسید را به همراه خواهد داشت. در حقیقت، در سطح آلومینیوم یک فرآیند رقابتی بین حلالیت و تشکیل لایه اکسید در جریان می‌باشد.

با افزایش زمان اکسیداسیون، سرعت افزایش ضخامت لایه اکسید کاهش می‌یابد به طوری که در زمان‌های بیش از ۳۰ دقیقه سرعت بسیار کند و در زمان حدود ۴۰ دقیقه، رشد لایه متوقف می‌شود. با

۳-۴- رنگریزی لایه اکسید

رنگریزی لایه اکسیدی به روش غوطه‌وری و در غلظت ۱۰-۲ گرم در لیتر از مواد رنگزا و در دمای °C ۶۰-۵۰ انجام گرفت. آزمایشات نشان دادند که تغییر در زمان رنگریزی هیچ تأثیری در ضخامت لایه اکسیدی ندارد. حتی با افزایش زمان رنگریزی، استحکام لایه نیز ممکن است کاهش یابد. زمان لازم برای حداکثر جذب مواد رنگزا برای رنگ‌های روشن ۲۰-۱۵ دقیقه و برای رنگ‌های تیره حداکثر ۳۰ دقیقه می‌باشد. افزایش دمای حمام رنگریزی باعث مسدود شدن تعدادی از منافذ لایه اکسید قبل از نفوذ مواد رنگزا به داخل آنها می‌شود [۲] و این مسأله باعث کاهش قدرت جذب مواد رنگزا توسط لایه اکسید می‌شود. غلظت مواد رنگزا برای رنگریزی قطعات اکسید شده در هر روش یکسان است، اما به دلیل سختی کمتر و پرزداری بیشتر اکسید ایجاد شده به روش شیمیایی، رنگریزی لایه اکسید در دمای کمتر انجام می‌گیرد. معمولاً رنگریزی لایه اکسید شیمیایی در دمای °C ۵۰-۴۰ انجام می‌گیرد. نتایج نشان داد که یکنواختی فرآیند رنگریزی لایه اکسید آندی به دلیل تخلخل‌های ریز، به سختی به دست می‌آید.

اکسیدهای شیمیایی رنگریزی شده در شرایط یکسان، در مقایسه با اکسیدهای آندی، دارای فام یکسان ولی عمق رنگی کمتری هستند. اندازه‌گیری و مقایسه مختصات رنگی نمونه‌های رنگریزی شده نشان می‌دهد که فاکتور روشنایی، L^* نمونه‌های اکسید شیمیایی در غلظت‌های مشابه حمام، از ۳ الی ۱۲ واحد برای فام روشن تا تیره کمتر از نمونه‌های اکسید آندی است. این در حالی است که تغییرات در مقادیر دو مشخصه دیگر a^* و b^* چندان محسوس نیست.

۳-۵- درزگیری لایه اکسید

برای درزگیری نمونه‌های اکسید شیمیایی رنگریزی شده، نمی‌توان از آب جوش استفاده کرد. زیرا به علت کم بودن ضخامت و ضعف بودن لایه اکسید، در هنگام درزگیری با آب جوش، علاوه بر برگشت مواد رنگزا به داخل حمام، تخریب لایه اکسید نیز صورت می‌گیرد. برای درزگیری لایه اکسیدهای شیمیایی، استفاده از لاک‌های آلی و برای درزگیری اکسیدهای آندی مورد مصرف در موارد تزئینی و معمولی، استفاده از آب جوش توصیه می‌شود [۲]. در فرآیند درزگیری اکسید آندی با آب جوش، کمپلکس فلزی آلومینیوم با یون (OH^-) آب، در دهانه سلول تشکیل و موجب بسته شدن منافذ اکسید و حبس فیزیکی شدن ماده رنگزا در درون منافذ می‌گردد [۲]. برای کاربردهای صنعتی، استفاده از ترکیبات دی کرومات سدیم روش متداولی می‌باشد. این ترکیبات علاوه بر مسدود کردن منافذ لایه اکسید، باعث تقویت و افزایش مقاومت آن در برابر خوردگی نیز می‌شوند. به دلیل مسایل زیست محیطی کاربرد ترکیبات دارای کروم در بسیاری از کشورها محدود شده است [۱۴-۱۳].

۳-۶- خواص فیزیکی و شیمیایی لایه اکسید ایجاد شده

در جدول ۸ خواص مکانیکی، نوری و شیمیایی لایه‌های اکسید ایجاد شده و تاثیر رنگریزی و درزگیری لایه اکسید بر آنها نشان داده شده است. ضخامت لایه اکسید آندی و اکسید شیمیایی در pH های ۱۰، ۱۲ و ۱۳ به ترتیب برابر بود با: $۳۲ \pm ۱,۵$ ، $۲,۵ \pm ۰,۲$ و $۳,۲ \pm ۰,۲$. چنانچه در جدول نیز مشاهده می‌شود، لایه اکسید آندی رنگریزی شده نسبت به لایه اکسید شیمیایی ثبات نوری بهتری از خود نشان می‌دهند که این خصوصیات ناشی از دو عامل اصلی ضخامت بیشتر (چند برابر) و همچنین مقاومت بهتر لایه اکسید آندی در مقایسه با لاک اکریلیکی می‌باشد. برای اندازه‌گیری تغییرات در ثبات نوری از معیار تغییرات رنگ (ΔE) استفاده گردید. ارزیابی نتایج به ترتیب زیر انجام گردید:

$$\Delta E < 0,5: \text{ ثبات نوری عالی و خوب}$$

$$\Delta E > 0,5: \text{ ثبات نوری خوب}$$

$$\Delta E > 1,0: \text{ ثبات نوری متوسط}$$

$$\Delta E > 2,0: \text{ ثبات نوری ضعیف}$$

نتایج اندازه‌گیری سختی و سایر خواص فیزیکی و مکانیکی نشان می‌دهد که نمونه‌های اکسید آندی سخت‌تر و دارای چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی بهتر در مقایسه با نمونه‌های اکسید شیمیایی می‌باشند. در مقابل مقاومت در برابر ضربه نمونه‌های اکسید آندی به دلیل ماهیت بلوری و فشردگی لایه در مقایسه با نمونه‌های اکسید شیمیایی کمتر است. همچنین مقایسه نتایج آزمون‌های مختلف بر روی نمونه‌های اکسید شیمیایی نشان می‌دهد که با افزایش pH به دلیل افزایش سرعت واکنش، لایه تشکیل شده، متخلخل‌تر، ضعیف‌تر و دارای سختی کمتر و خواص فیزیکی و مکانیکی ضعیف‌تر می‌باشد. (تغییر در تخلخل لایه اکسید در بررسی‌های میکروسکوپی آورده شده است). نتایج نشان می‌دهد که استفاده از لاک ترموپلاست اکریلیکی، ثبات نوری را به علت ایجاد یک لایه محافظ در برابر پرتوهای فرابنفش UV بهبود می‌دهد. همچنین نتایج اندازه‌گیری نشان می‌دهد که سطوح اکسید شیمیایی شده، مقاومت کمتری نسبت به سطوح اکسید آندی شده از خود نشان می‌دهند. اما زمانی که لایه اکسید شیمیایی با یک پلیمر مناسب روکش می‌شود، خواص به طور محسوس بهبود می‌یابد.

نتایج نشان می‌دهد که سختی نمونه‌های اکسید آندی بسیار بیشتر از نمونه‌های اکسید شیمیایی می‌باشد. چنانچه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز نشان داده شده است (قسمت ۳-۷)، نمونه‌های اکسید آندی، فشردتر بوده و دارای ماهیت کریستالی می‌باشند. به همین دلیل، اکسید آندی از انعطاف‌پذیری کم و مقاومت ضعیف در برابر ضربه برخوردار می‌باشد.

جدول ۸: خواص مکانیکی، نوری و شیمیایی لایه‌های اکسید ایجاد شده و تأثیر رنگ‌رزی بر آنها.

خواص مکانیکی	اکسید آندی									اکسید شیمیایی		
	قبل از رنگ‌رزی			بعد از رنگ‌رزی			قبل از رنگ‌رزی			بعد از رنگ‌رزی		
	پH=۱۳	پH=۱۲	پH=۱۰	پH=۱۳	پH=۱۲	پH=۱۰	پH=۱۳	پH=۱۲	پH=۱۰	پH=۱۳	پH=۱۲	پH=۱۰
ثبات نوری	Yellow 3GL	-	خوب	عالی	-	خوب	عالی	-	خوب	متوسط	-	خوب
	Red B3LW	-	خوب	عالی	-	خوب	متوسط	-	خوب	ضعیف	-	خوب
	Blue 2LW	-	خوب	عالی	-	خوب	متوسط	-	خوب	متوسط	-	خوب
سختی پاندولی (ثانیه)	۱۲۱	۱۰۸	۱۴۳	۸۵	۶۳	۱۱۷	۷۱	۵۴	۱۱۶	۵۵	۴۳	۱۱۷
مقاومت در برابر ۱۰۰ ساعت آزمون مه نمک	بدون تغییر	بدون تغییر	بدون تغییر	خوب	متوسط	بدون تغییر	متوسط	ضعیف	بدون تغییر	متوسط	ضعیف	بدون تغییر
مقاومت در برابر ضربه مستقیم (in.lb)	۱۶	۱۴	۱۷	۱۸	۱۶	۱۹	۱۸	۱۷	۲۰	۱۶	۱۴	۱۹
مقاومت در برابر اسید (HCl ۰/۱ N)	خوب	خوب	عالی	خوب	متوسط	عالی	متوسط	متوسط	خوب	متوسط	ضعیف	خوب
مقاومت در برابر قلیا (NaOH ۰/۱ N)	خوب	خوب	خوب	متوسط	ضعیف	عالی	ضعیف	ضعیف	خوب	ضعیف	ضعیف	خوب
استحکام چسبندگی (ASTM D3359)	5B	5B	5B	5B	4B	5B	4B	3B	4B	3B	1B	2B

۷-۳- ریخت‌شناسی سطح پس از اکسایش

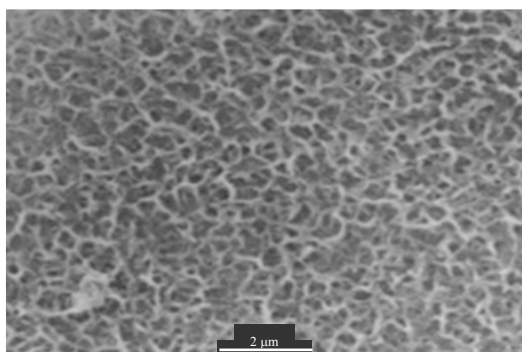
شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی لایه اکسید آندی را قبل و بعد از درزگیری با آب جوش نشان می‌دهد. عدم یکنواختی سلول‌های تشکیل شده می‌تواند در نتیجه تغییرات در عوامل مؤثر بر سیستم نظیر دما، ولتاژ و دانسیته جریان باشد [۲]. در شکل ۶- ب لایه اکسید آندی را پس از درزگیری با آب جوش نشان می‌دهد. تغییر در ریخت‌شناسی سیستم در نتیجه ایجاد کمپلکس‌های فلزی با آب می‌باشد [۲]. همچنین به علت سختی زیاد و انعطاف‌پذیری کم اکسید آندی احتمال ترک خوردن و شکست در لایه اکسید وجود دارد (شکل ۶- ب).

تأثیر pH حمام اکسیداسیون بر روی ساختار لایه اسید به وجود آمده در اکسیداسیون شیمیایی در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش pH حمام اکسیداسیون شکاف‌هایی با قطر تقریبی ۱۰۰ نانومتر تا ۱ میکرون بر روی سطح لایه اسید ایجاد می‌شود و نیز میزان تخلخل لایه اکسید و حالت ظاهری ترک گل خشک^۱ بیشتر می‌شود. شایان ذکر است حالت گل خشک از مشخصه‌های ساختاری اکسیدهای شیمیایی بر روی سطح آلومینیوم است. زیرا فرآیند رشد

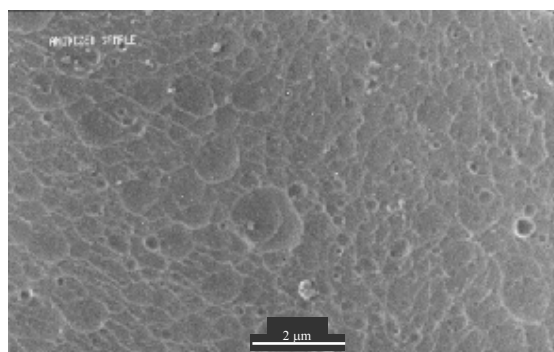
لایه اکسید بر اساس نفوذ الکترولیت به داخل لایه و رسیدن به سطح آلومینیوم تعریف می‌شود. هر قدر pH الکترولیت بیشتر شود، حلالیت محلول و نفوذ آن به داخل لایه بیشتر شده و موجب افزایش ضخامت، افزایش تخلخل و افت خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود.

تجزیه عنصری EDX در مکان‌های مختلف وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، آهن و سیلیسیوم را در ترکیب مشخص می‌کند. مساحت سطح زیر پیک‌های مربوط به عناصر آهن و سیلیس بسیار کمتر از عنصرهای آلومینیوم و اکسیژن می‌باشد. در نواحی نزدیک به سطح فلز، درصد آلومینیوم موجود در ترکیب بیشتر می‌شود. شکل ۷- د، تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شده از مقطع عرضی نمونه اکسید شیمیایی شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در pH برابر با ۱۳ را نشان می‌دهد. همانطوری که از تصویر مشاهده می‌شود ضخامت لایه اکسید در حدود ۲،۵ میکرون می‌باشد. همچنین تصویر فوق نمایانگر این نکته است که ترک‌های موجود در لایه اکسید به دلیل نفوذ الکترولیت تا سطح فلز ادامه دارد. بررسی‌های آنالیز عنصری نمونه نشان داده شده در شکل ۶- ب، حاکی از افزایش غلظت اکسیژن در لایه اکسید سطحی می‌باشد که این افزایش غلظت اکسیژن را به افزایش کمپلکس‌های هیدروکسیل در نتیجه درزگیری می‌توان نسبت داد.

1- Mud cracking

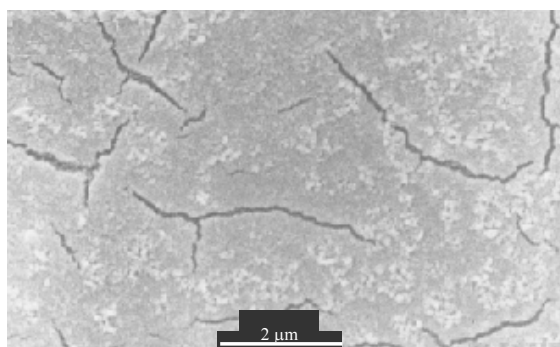


ب: اکسید آندی بعد از درزگیری با آب جوش

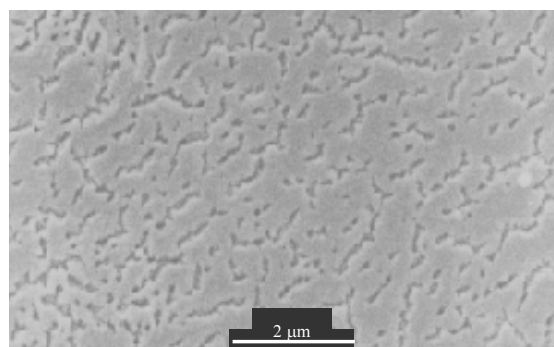


الف: اکسید آندی قبل از درزگیری با آب جوش

شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی لایه اکسید آندی قبل و بعد از درزگیری با آب جوش. الف: اکسید آندی در الکترولیت ۱۶۰ g/lit اسید سولفوریک، (۱۹-۲۱ ° C)، دانسیته جریان ۱,۵ mA/cm²، ولتاژ ۱۷-۱۵ V، زمان ۲۰ دقیقه. ب: نمونه اکسید آندی بعد از ۳۰ دقیقه درزگیری با آب جوش، بزرگنمایی تصاویر ۱۰۰۰ برابر.



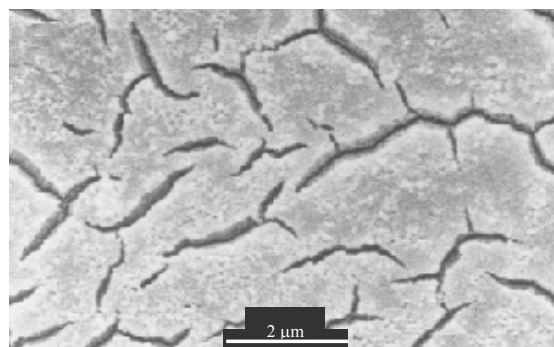
ب: اکسید شیمیایی در pH=۱۲



الف: اکسید شیمیایی در pH=۱۰



د: مقطع عرضی نمونه اکسید شیمیایی شده در pH=۱۳



ج: اکسید شیمیایی در pH=۱۳

شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی لایه اکسید ایجاد شده به روش شیمیایی، شرایط اکسیداسیون مطابق با جدول ۴، زمان اکسایش: ۳۰ دقیقه، درجه حرارت حمام اکسایش ۲۵ درجه، الف، ب و ج: اکسایش در pHهای مختلف د: مقطع عرضی لایه اکسید در pH=۱۳، بزرگ نمایی تصاویر ۱۰۰۰ برابر.

بیشتر و خواص فیزیکی و مکانیکی ضعیف‌تر می‌شود. حداکثر ضخامت لایه اکسید به روش اکسیداسیون شیمیایی در $\text{pH}=13$ ، دمای 30°C و در حضور گاز اکسیژن و مناسب‌ترین خواص لایه اکسید از لحاظ ثبات فیزیکی و رنگ‌پذیری در $\text{pH}=12$ بدست آمد. نمونه‌های اکسید شیمیایی درزگیری شده با لاک اکریلیکی، پس از رنگ‌رزی، دارای انعطاف‌پذیری بهتر و فام رنگی یکنواخت‌تری نسبت به نمونه‌های اکسید آندی شده بودند.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تحقیق را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:
ایجاد لایه اکسید به روش شیمیایی در مقایسه با روش آندی یک روش نسبتاً ساده می‌باشد. ضخامت لایه اکسید آندی، چندین برابر ضخامت لایه اکسید شیمیایی است. در روش اکسید شیمیایی با افزایش pH و دما، به دلیل افزایش سرعت واکنش اکسایش، حلالیت و نفوذ بیشتر الکتروولیت به درون لایه، ضخامت لایه بیشتر، تخلخل

۵- مراجع

1. K. N. Srinivan, N. V. Shanmugam, M. Selvam, S. John, Chemical oxidation of aluminium for producing brilliant colors. *Bull. Electrochem.* 3(1987), 419-421.
2. S. Wernick, P. G. Sheasby, R. Pinner, The surface treatment & finishing of aluminium & its alloys, 6th Ed., vols. 1 and 2. Finishing Pub. Ltd. 2001.
3. B. S. Tuttle, J. Ozolins, Oxide coatings on Al alloys, U.S. Pat. 3985 585, 1976.
4. V. F. Henley, Anodic oxidation of aluminium and its alloy, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982.
5. Y. Liu, A. M. Arenas, S. G. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, K. Shimizu, H. Habazaki, Ageing effects in the growth of chromate conversion coatings on aluminium. *Corrosion Sci.* 47(2005), 145-150.
6. R. G. King, Surface treatment and finishing of aluminium, Pergamon Press, Oxford, New York, 1988.
7. A. W. Brace, D. G. Sheasby, The technology of aluminum anodizing, 2nd Edition, Technicopy, Stone house, UK. 1979.
8. K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, G. C. Wood, The mechanism of porous anodic oxide growth on aluminium. International conference on recent advances in surface engineering of light metals, Sendai, Japan, 1991.
9. G. Alcala, P. Skeldon, G. E. Thompson, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu, Anodic oxidation of aluminium alloys. in Proceeding of the 2nd Inter. Symp. On Alum. Surf. Sci. Tech. UMIST, UK, (2000), 485-490.
10. Y. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, Anodic film growth on an Al-21at.%Mg alloy. *Corrosion Sci.* 44(2002), 1133-1142.
11. T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaeer, H. Terryn, Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surf. Sci. Tech.* 201(2007), 7310-7317.
12. A. Belwalkar, E. Grasing, W. Van Geertruyden, Z. Huang, W. Z. Misiolek, Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *J. Memb. Sci.* 319(2008), 192-198.
13. S. M. Mirabedini, The role of interfacial layer on the performance of powder coated aluminum alloy, PhD thesis, University of Manchester, UK, 2000.
14. X. Zhou, G. E. Thompson, G. Potts, Effect of surface treatment on adhesion and durability of polymer-aluminium bond, in Proceeding of the 2nd Inter. Symp. On Alum. Surf. and Sci. Technol., UMIST, UK., (2000), 437-441.
15. M. Tabrizi, S. B. Lyon, G. E. Thompson, J. M. Ferguson, The long term corrosion of aluminium in alkaline media. *Corrosion Sci.* 32(1991), 733-742.
16. M. A. Paez, X. Zhou, M. Saez, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. H. Zagel, The effect of current density on anodic film growth on Al-Cu-Alloy. in Proceeding of the 2nd Inter. Symp. On Alum. Surf. Sci. Tech. UMIST, UK, (2000), 181-185.