

اثر اندازه‌بزرگ چندمرحله‌ای بر جذب اپتیکی پوشش‌های اندازه‌بزرگ سیاه آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴

سید حمید هاشمی ریزی و ابوالقاسم نور محمدی آبادچی*

گروه نانو فناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۹/۱۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱۱/۲۳)

چکیده- دستیابی به جذب اپتیکی نزدیک به یک جسم سیاه ایده‌آل که بتواند تمام طیف طول موج مرئی را جذب کند، بسیار مطلوب است. چنین ماده‌ای سبب افزایش بازده سلول‌های خورشیدی و افزایش کارایی تجهیزات کنترل دمای غیرفعال و انتقال گرما و نیز پوشش‌های تزئینی و محافظت در برابر نور خورشید خواهند شد. تولید پوشش‌های اندازه‌بزرگ سیاه به این منظور مطلوب است، زیرا پوشش‌هایی هستند که انعکاس نور از سطح آنها کم است. این پوشش‌ها را می‌توان از طریق اندازه‌بزرگ آلیاژهای آلومینیوم و سپس رنگ‌کاری پوشش‌های آندیک تولید کرد. در این پژوهش تأثیر تکرار اندازه‌بزرگ بر ضریب جذب آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به‌عنوان یک مدل بررسی شد. تمام پارامترهای مرحله رنگ‌کاری یکسان بودند تا صرفاً تأثیر مرحله اندازه‌بزرگ ارزیابی شود. پس از اندازه‌بزرگ تک-مرحله ضریب جذبی پوشش‌های حاصل برابر با ۰/۹۵۶ در ناحیه مرئی و ۰/۹۱۱ در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر بود درحالی که پس از اندازه‌بزرگ سه-مرحله ضرایب جذب آنها تا ۰/۹۸۲ در ناحیه مرئی و تا ۰/۹۶۶ در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر افزایش یافت. در نتیجه، پژوهش حاضر نشان می‌دهد که تکرار اندازه‌بزرگ سبب می‌شود جذب اپتیکی پوشش‌های اندازه‌بزرگ سیاه به جذب یک جسم سیاه ایده‌آل نزدیک شود.

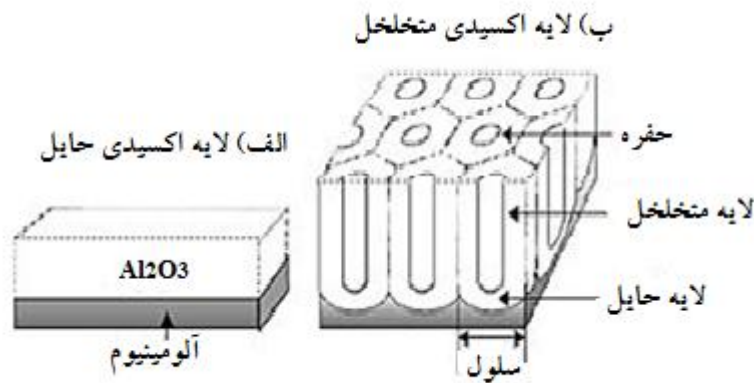
واژه‌های کلیدی: اندازه‌بزرگ، اندازه‌بزرگ سیاه، جسم سیاه، جذب خورشیدی.

۱- مقدمه

کنترل و انتقال گرما و پوشش‌های محافظت در برابر نور خورشید است. بازتاب نوری از یک سطح در تعیین میزان برهمکنش نور- ماده حیاتی است. ساده‌ترین مثال استفاده از سطح ضد انعکاس، سلول خورشیدی است که از یک پوشش با جذب بالای خورشیدی برای جذب مؤثرتر نور خورشید استفاده می‌کنند [۱].

جسم سیاه عبارت است از یک جسم ایده‌آل فیزیکی که تمامی تابش الکترومغناطیسی برخوردی را در هر فرکانس یا زاویه‌ای جذب می‌کند. جسم مورد نظر نور و انرژی دریافتی را نه بازتاب کرده و نه از خود عبور می‌دهد. جسم سیاه ایده‌آل دارای کاربردهای بالقوه فراوان در سلول‌های خورشیدی و تجهیزات

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



شکل ۱- الف) شماتیک از لایه اکسیدی نوع حایل (BTF) و ب) لایه اکسیدی نوع متخلخل (PTF)

می‌گویند. طول حفره‌ها نیز می‌تواند از چند صد نانومتر تا چند ده میکرومتر متغیر باشد. انتهای هر حفره شامل یک لایه نازک اکسید به ضخامت ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است که همان لایه سدکننده است. ساختار هندسی لایه اکسیدی متخلخل به صورت شماتیک 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 (شکل ۱) [۳].

از خصوصیات بسیار مهم و کاربردی لایه اکسیدی، امکان کنترل قطر و طول حفره‌ها توسط پارامترهای موجود در فرآیند آندایزینگ است. در فرآیند آندایزینگ، چهار پارامتر مهم و تأثیرگذار روی خواص لایه اکسیدی وجود دارد: ولتاژ آند (چگالی جریان)، زمان فرآیند آندایزینگ، ترکیب الکترولیت و دمای الکترولیت، این پارامترها فاصله بین حفرات، میزان نظم حفرات و سرعت رشد آنها را تعیین می‌کنند. قطر نانوحفرات به راحتی می‌تواند توسط نوع و غلظت الکترولیت و ولتاژ آندایزینگ کنترل شود [۴].

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ دارای خواصی از قبیل نسبت استحکام به وزن بالا و هدایت حرارتی بالا است که موجب کاربرد بسیار آن در صنایع مختلف شده و یک آلیاژ مدول در صنایع هوافضا شده است. اما به دلیل تغییرات دمایی شدید خارج از جو کارایی

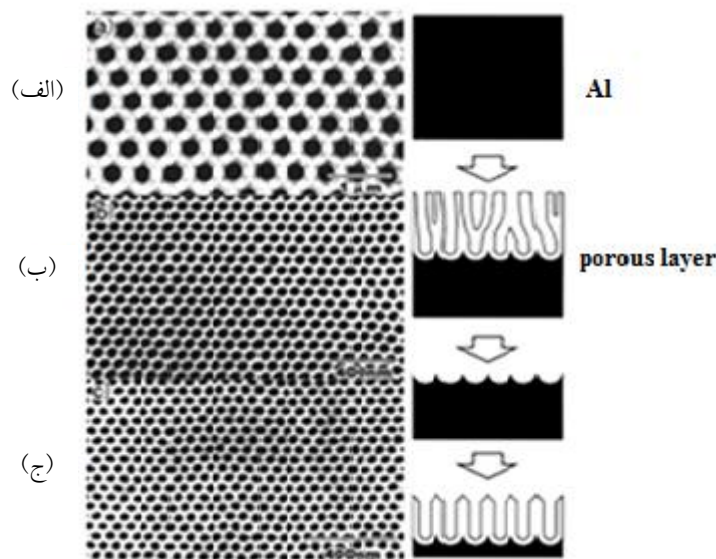
آلیاژهای آلومینیوم از دیدگاه ترکیب، خواص فیزیکی و مکانیکی دارای تنوع زیادی هستند و اغلب سبک و در اتمسفر معمولی نسبت به خوردگی مقاوم هستند که دلیل آن ایجاد لایه اکسید طبیعی در شرایط اتمسفری است که نسبت به خوردگی مقاوم است. از سوی دیگر آلیاژهای آلومینیوم اغلب از مقاومت به سایش پایینی برخوردارند که برای محافظت بیشتر آنها در برابر سایش به ویژه در محیط‌های خورنده، رنگی کردن، لعاب دادن و عملیات الکترولیتی مانند آندایزینگ قابل اجراست. آندایزینگ یک فرآیند الکتروشیمیایی است که طی آن یک لایه اکسید سخت، مقاوم در برابر خوردگی و سایش را روی آلومینیوم و آلیاژهای آن ایجاد می‌کند و همچنین موجب به دام افتادن رنگدانه‌ها می‌شود [۲].

لایه‌های اکسیدی تشکیل شده در فرآیند آندایزینگ به دو شکل نوع سدکننده^۱ و نوع متخلخل^۲ هستند. اگر آندایزینگ در یک الکترولیت خنثی یا با اسیدهای ضعیف (pH بین ۴ تا ۷) انجام شود، یک لایه اکسیدی تخت بدون حفره تشکیل می‌شود که دارای ضخامتی در حدود یک میکرومتر است. به این نوع لایه‌ها، لایه‌های نوع سدکننده می‌گویند. اگر آندایزینگ در یک محلول اسیدی با $pH < 4$ ، مانند اسید سولفوریک، اسید کرومیک و اسید فسفریک صورت گیرد، در سطح فلز یک لایه اکسید با حفره‌هایی به قطر ۵ تا ۵۰۰ نانومتر (بسته به ولتاژ آندایزینگ و pH الکترولیت) شکل می‌گیرد، که به آن لایه اکسیدی متخلخل

قطعه‌های الکترونیکی سامانه فضایی دچار اختلال می‌شود [۵]. از این رو لازم است به گونه‌ای مناسب دمای درون سامانه‌های فضایی کنترل شود. این امر به کمک تولید پوشش‌های آندایزینگ سیاه برای دستیابی به خواص نوری و حرارتی مناسب، انجام می‌گیرد. خواص نوری و حرارتی مطلوب شامل ضریب جذب^۴ مناسب برای جذب نور خورشید و نیز ضریب نشر^۵ مناسب برای نشر گرما به صورت امواج مادون قرمز است. انجام آندایزینگ سیاه ضریب جذب سطح آلومینیوم را بهبود می‌بخشد و ضریب نشر سطح آلومینیوم در محدوده مادون قرمز را افزایش می‌دهد که در نتیجه پایداری حرارتی 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 نوری-حرارتی سطوح خارجی آن کنترل می‌شود. پوشش‌های آندایزینگ سیاه نسبت ضریب جذب به نشر نزدیک به یک دارند که یک حفاظت کنترل حرارت را در برابر تغییرات دمایی ایجاد می‌کند. ضریب جذب بالا موجب جذب حرارت در هنگام کاهش دما و ضریب نشر بالا موجب دفع حرارت در اثر افزایش دما می‌شود. آندایزینگ سیاه خواص نوری-حرارتی مورد نیاز برای کاهش تغییرات دمایی در چرخه حرارتی و همین‌طور جلوگیری از فوق گرمایش و فوق سرمایش در تجهیزات فضایی را فراهم می‌سازد [۶]. پوشش‌های آندی سیاه به کمک فرآیند آندایزینگ و ترسیب رنگدانه‌های غیرآلی نظیر سولفید نیکل یا سولفید کبالت درون حفرات لایه اکسیدی تولید می‌شوند. پوشش‌های شفاف اکسیدی دارای نشر بالا و جذب خورشیدی کم هستند، اما به دلیل متخلخل بودن موجب جذب و به دام افتادن رنگدانه‌ها می‌شوند. به این ترتیب پوشش‌های آندایزینگ سیاه به دلیل مقاومت به خوردگی و سایش بالا و همین‌طور کاهش خطر آلوده شدن تجهیزات سامانه‌های فضایی به خصوص از طریق آزاد کردن گازهای ناخواسته، بسیار استفاده می‌شوند [۶].

به دلیل آنکه حفره‌ها در زمان‌های اولیه فرآیند آندایزینگ

به صورت اتفاقی شکل می‌گیرند میزان نظم چینش حفره‌ها در سطح ساختار بسیار کم است از این رو برای بهبود نظم حفره‌ها در سطح لایه آندی روش آندایزینگ دو مرحله‌ای توسط ماسودا^۶ و همکارانش ابداع شد، که روش مفیدی برای ایجاد نظم بیشتر در سطح لایه اکسیدی است [۷]؛ در این روش ابتدا یک لایه اکسید ضخیم تحت شرایط بهینه روی سطح آلومینیوم در یک زمان طولانی تشکیل می‌شود. بدین ترتیب کف حفره‌ها یک نظم ویژه پیدا می‌کند. سپس با استفاده از انحلال شیمیایی لایه اکسیدی را حل می‌کنند. در این مرحله آرایش کف حفره‌ها به آلومینیوم زیر لایه منتقل می‌شود و بستری با حفره‌های کم عمق (حدود ۲۰-۱۰ نانومتر) خواهیم داشت. سپس با تکرار آندایزینگ تحت شرایط بهینه، حفره‌ها از محل‌هایی از پیش تعیین شده شروع به رشد کرده و در یک زمان به نسبت کوتاه می‌توان به لایه آندی با حفره‌هایی منظم دست یافت (شکل ۲). همان‌گونه که اشاره شد پارامترهای آندایزینگ بر ساختار پوشش (ضخامت و تخلخل) تأثیرگذار است و این اثر موجب تغییر در خواص نوری-حرارتی سطح در فرآیند آندایزینگ سیاه می‌شود. به‌طور مثال افزایش ولتاژ منجر به افزایش ضخامت لایه سدشونده می‌شود و چون با افزایش ولتاژ، شدت جریان هم افزایش می‌یابد، قطر نانوحفرات آلومینیوم آندایز نیز افزایش پیدا می‌کند. بدین جهت رنگدانه‌های فیلم‌های آندی نانومتخلخل ایجاد شده در ولتاژهای بالا، موجب افزایش در میزان ضریب جذب شده است [۴ و ۸]. همین‌طور تأثیر مراحل آماده‌سازی سطح و مراحل رنگ‌آمیزی و آب‌بندی بر خواص مکانیکی پوشش بررسی شده است [۹]. همچنین لازم به ذکر است که تاکنون انجام آندایزینگ دو یا سه مرحله‌ای صرفاً برای بهبود خواص نشر بررسی شده است [۱۰]. بر اساس تحقیقات، آندایزینگ دو یا سه مرحله‌ای برای بهبود خواص جذب لایه‌های آندیک سیاه با نیکل سولفید بررسی نشده است. به این دلیل در پژوهش حاضر تأثیر تکرار آندایزینگ بر جذب اپتیکی پوشش‌های آندایزینگ سیاه آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ بررسی شد.



شکل ۲- فرایند آندایزینگ دو مرحله‌ای: الف) اسید فسفریک، ب) اسید اگزالیک و ج) اسید سولفوریک

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴

عنصر آلیاژی	Si	Fe	Cu	Mg	Mn
درصد عنصر	۰/۲۴۰	۰/۱۱۸	۴/۳۳۰	۲/۰۷۰	۰/۴۵۶
عنصر آلیاژی	Ca	Zn	S	Ti	Al
درصد عنصر	۰/۰۸۴	۰/۱۳۰	۰/۰۸۶	۰/۰۲۵	۹۲/۴۰

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۱- آماده‌سازی نمونه

آندایزینگ سیاه از ایجاد لایه 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.

نمونه‌های اولیه از ورق‌های آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ تهیه شد و برای آندایزینگ، نمونه‌ها به‌گونه‌ای برش داده شدند که ابعاد ۵۰×۲۰×۱ میلی‌متر از نمونه با محلول الکترولیت در تماس باشد. برای اطمینان از جنس آلیاژ، ترکیب آلیاژ با استفاده از روش فلورسانس اشعه ایکس^۸ بررسی شد که نتایج حاصل به‌صورت جدول (۱) گزارش شده است. نمونه‌های برش داده شده، توسط سمباده‌های ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ پرداخت‌کاری شدند تا

حتی‌الامکان خش‌های موجود روی سطح نمونه‌ها از بین برود سپس توسط دستگاه حمام فراصوت^۹ شستشو شدند تا ذرات ریز چسبیده به سطح، به‌صورت کامل جدا شوند.

مراحل آماده‌سازی سطح نمونه‌ها قبل از آندایزینگ بر اساس استاندارد فضایی اروپا^{۱۰} انجام گرفت که به‌ترتیب شامل مراحل زیر می‌شود. آماده‌سازی سطح باید بلافاصله قبل از آندایزینگ باشد:

۱- چربی‌زدایی در تری کلرواتیلن 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 [۱۱].

۲-۲- فرآیند آندایزینگ

در سیستم آندایزینگ قسمت‌هایی وجود دارد که هر یک وظیفه خاصی را به عهده دارد. قسمت‌های اصلی عبارتند از: دستگاه کنترل دما، منبع تغذیه الکتریکی، مخزن الکترولیت، کمپرسور هوا (پمپ همزن). به دلیل تأثیر پارامترهای مختلف روی کیفیت سطحی، خواص مکانیکی و یکنواختی پوشش، در پژوهش حاضر تلاش شده است که طراحی به گونه‌ای صورت گیرد که پارامترهای کنترل‌کننده نظیر دما، چگالی جریان و زمان آندایزینگ با دقت بالایی کنترل شود.

پارامتر تأثیرگذار دیگر، 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 شد. نمونه کار به عنوان آند در قطب مثبت و در جهت موازی با کاتد در سل الکتروشیمیایی قرار داده شد. کاتد از جنس فولاد زنگ نزن انتخاب شد. نمونه کار باید به گونه‌ای قرار گیرد که تماس الکتریکی خوبی داشته باشد 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 همین‌طور به حداقل رساندن اختلاف دمایی حمام در طول فرآیند از پمپ همزن هوا استفاده شد. برای آندایزینگ تک مرحله‌ای، چگالی جریان ۱/۷ آمپر بر دسی متر مربع، دمای الکترولیت 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد و زمان آندایزینگ ۵۰ دقیقه انتخاب شد. برای آندایزینگ دو مرحله‌ای ابتدا نمونه‌ای که تحت آماده‌سازی سطحی قرار گرفت با چگالی جریان ۳ آمپر بر دسی متر مربع و

دمای الکترولیت 25 ± 1 سانتی‌گراد و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در حمام اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر آندایزینگ شد. سپس با استفاده از انحلال شیمیایی توسط محلول متشکل از اسید کرمیک ۰/۲ مولار و اسید فسفریک ۰/۵ مولار لایه اکسید از بین برده شد و پس از آن چندین مرتبه شستشو نمونه در آلتراسونیک انجام شد تا از تمیز شدن سطح نمونه از ذرات چسبنده اطمینان حاصل شود. پس از آنکه لایه اکسیدی از بین رفت، مرحله دوم آندایزینگ، با پارامترهای مشابه آندایزینگ تک مرحله‌ای انجام شد. برای آندایزینگ سه مرحله پس از آنکه لایه اکسیدی مرحله اول حذف شد، بار دیگر با همان پارامترهای مرحله نخست، آندایزینگ انجام گرفت و پس از آن لایه اکسیدی شکل گرفته در مرحله دوم، توسط محلول اسید کرمیک ۰/۲ مولار و اسید فسفریک ۰/۵ مولار از بین رفت و بلافاصله چندین مرتبه شستشو در دستگاه فراصوت انجام گرفت. مرحله سوم آندایزینگ با پارامترهای مشابه آندایزینگ تک مرحله‌ای انجام شد (جدول ۲).

۲-۳- عملیات رنگ‌کاری و آب‌بندی

پس از اتمام فرآیند آندایزینگ و برای ارزیابی تأثیر پارامترهای آندایزینگ، نمونه‌ها را از حمام خارج و با آب مقطر شستشو داده و در جریان هوای سرد، خشک شدند. بین عملیات شستشو و رنگ‌کاری باید حداقل تأخیر وجود داشته باشد تا از کاهش ظرفیت جذب فیلم جلوگیری شود.

برای تشکیل فاز سیاه سولفیدی و رنگ‌کاری سیاه و رسوب دهی نیکل سولفید در حفرات لایه اکسیدی، دو حمام شامل: الف) ۵۰ گرم بر لیتر نیکل استات آزمایشگاهی محلول در آب مقطر و ب) آمونیوم سولفید غلیظ استفاده شد. نمونه آندایز شده به مدت ۳ دقیقه در محلول نیکل استات با دمای ۲ \pm ۲۵ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شد. سپس برای از بین بردن اضافی محلول نیکل استات از روی سطح، قطعه با آب مقطر شستشو شد. بلافاصله نمونه در محلول آمونیوم سولفید به مدت ۳ دقیقه غوطه‌ور و پس از آن بار دیگر با آب مقطر شستشو شد.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۴۰، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

جدول ۲- شرایط آندایزینگ آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ در حمام اسید سولفوریک با غلظت ۱۵° گرم بر لیتر

نام و شماره نمونه	تعداد مراحل آندایزینگ	چگالی جریان (آمپر بر دسی متر مربع)	دمای الکترولیت (درجه سانتی‌گراد)	زمان آندایزینگ (دقیقه)
A1	تک مرحله	۱/۷	۲۵	۵۰
A2	دو مرحله	۳:۱	۲۵	۱۲۰
A3	سه مرحله	۱/۷:۲	۲۵	۵۰
		۳:۱	۲۵	۱۲۰
		۳:۲	۲۵	۱۲۰
		۱/۷:۳	۲۵	۵۰

جدول ۳- جذب اپتیکی نمونه‌های آندایزینگ سیاه با تعداد دفعات مختلف آندایزینگ

نام نمونه	درصد جذب در ناحیه مرئی	درصد جذب در دامنه ۲۲۰-۲۲۰۰ نانومتر
A1	۹۵/۶۸۸	۹۱/۱۷۰
A2	۹۶/۵۳۶	۹۳/۹۸۳
A3	۹۸/۲۵۷	۹۶/۶۴۷

برای آنکه نمونه به صورت کامل و عمیق سیاه شود، مراحل فوق ۳ تا ۵ بار تکرار شد. نمونه‌ها پس از رنگ‌کاری، در آب مقطر در حال جوش به مدت ۲۵ دقیقه غوطه‌ور و آب‌بندی شدند.

اختصاص داده شده است. آنالیز آشکارساز اشعه ایکس از سطح مقطع نمونه گرفته شده و داده‌ها توسط نرم افزار Inca EDX Software, Oxford Instruments ثبت و استخراج شده‌اند.

۲-۴- آزمون‌ها

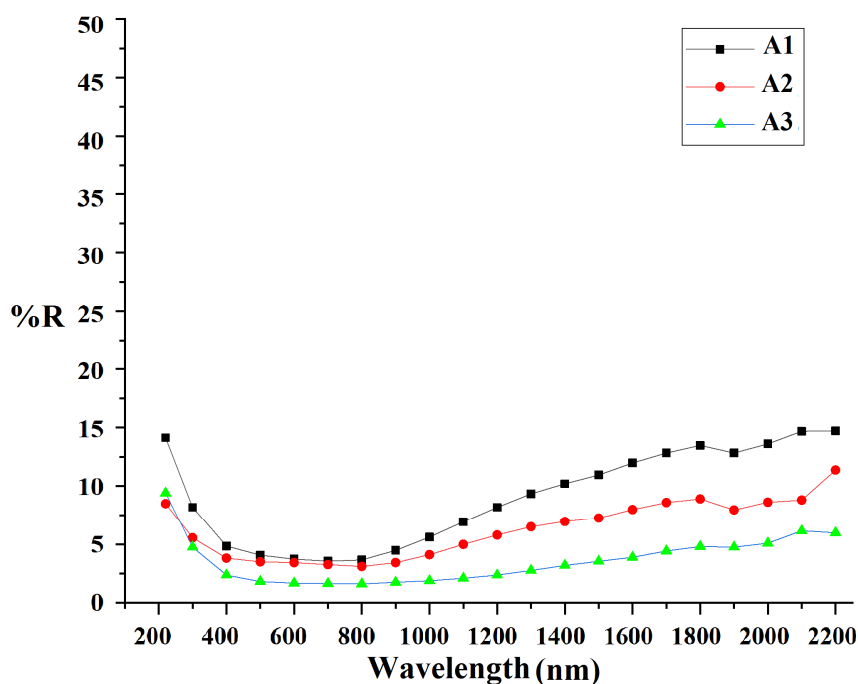
برای به دست آوردن میزان جذب پوشش از آزمون ماورای بنفش- مرئی (UV-Vis)^{۱۱} انعکاسی مدل V-670، ساخت کشور ژاپن و دامنه طول موج آزمون از ۲۰۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر استفاده شد.

سطح مقطع نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^{۱۲} مدل Philips XL30 در دو حالت الکترون برگشتی و ثانویه مورد بررسی قرار گرفت. نمونه در نیتروژن مایع قرار داده شد و پس از ۱۰ دقیقه خارج شد و نمونه ترد شده با استفاده از اعمال نیرو شکسته شد. این کار به دلیل جلوگیری از تغییر فرم پلاستیک در ناحیه سطح مقطع و همین‌طور جلوگیری از تغییر پوشش در آن ناحیه انجام شد. برای هر آنالیز آشکارساز اشعه ایکس بر اساس توزیع انرژی (EDX)^{۱۳} زمان ۹۰ ثانیه شمارش

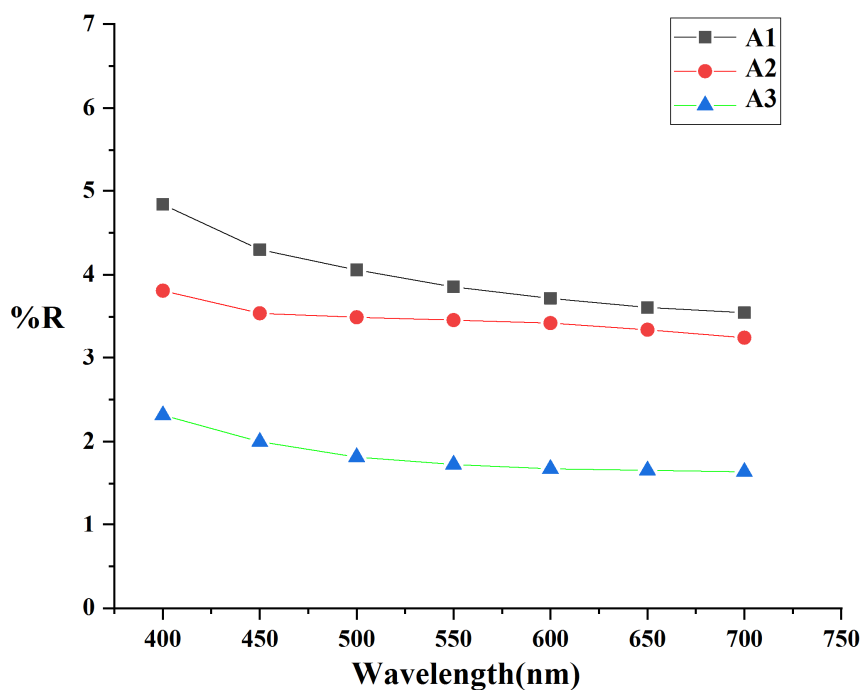
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ضریب جذب

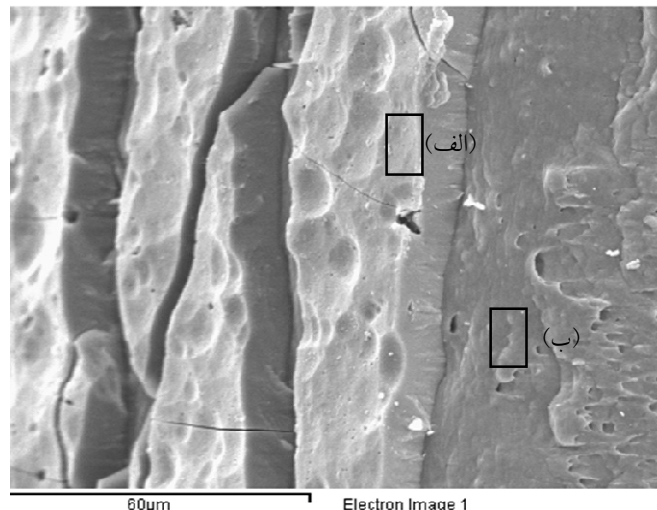
لایه‌های آندی سیاه شامل رنگ‌های غیرآلی، طبق استاندارد باید دارای ضریب جذب بیشتر از ۰/۹۳ باشند [۱۱]. بنابراین ضریب جذب نمونه‌هایی که با تعداد مراحل آندایزینگ متفاوت تهیه شدند و دارای کیفیت رنگی مطلوب بودند، بررسی شد. همان‌طور که نتایج ثبت شده در جدول (۳) و شکل (۳) نشان می‌دهد، با افزایش تعداد مراحل آندایزینگ جذب اپتیکی در ناحیه مرئی و در ناحیه ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر افزایش یافت. در شکل (۴) مشاهده می‌شود با افزایش تعداد آندایزینگ، میزان انعکاس در ناحیه مرئی به کمتر از نصف کاهش می‌یابد. این افزایش جذب در اثر تکرار آندایزینگ می‌تواند به دلیل منظم‌تر شدن حفرات لایه اکسیدی باشد.



شکل ۳- نمودار درصد انعکاس بر حسب طول موج (نمونه A1 آندایزینگ سیاه با تک مرحله آندایزینگ، نمونه A2 آندایزینگ سیاه با دو مرحله آندایزینگ، نمونه A3 آندایزینگ سیاه با سه مرحله آندایزینگ).



شکل ۴- نمودار درصد انعکاس بر حسب طول موج در ناحیه مرئی (نمونه A1 آندایزینگ سیاه با تک مرحله آندایزینگ، نمونه A2 آندایزینگ سیاه با دو مرحله آندایزینگ، نمونه A3 آندایزینگ سیاه با سه مرحله آندایزینگ).



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح نمونه A3 آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ رنگ‌کاری شده با نیکل سولفید با سه مرحله آندایزینگ در الکترولیت اسید سولفوریک

سولفید با سه مرحله آندایزینگ در الکترولیت اسید سولفوریک نشان داده شده است. در فرایند رنگ‌کاری اندازه حفرات تشکیل شده، روی مقدار ترسیب نیکل سولفید در داخل حفرات تأثیرگذار است. ساختار سطح پس از رنگ‌کاری سیاه به علت ترسیب نیکل سولفید در داخل حفرات لایه اکسیدی، واضح نیست اما حفرات پر شده تا حدودی قابل مشاهده هستند. ترک‌های موجود در سطح پوشش به واسطه شکستن نمونه و مشاهده سطح مقطع رخ داده است. لازم به ذکر است تولید آرایه‌های ششگوشی و منظم در آندایزینگ به خلوص آلومینیوم وابسته است. این آرایه‌ها معمولاً بر آلومینیوم کاملاً خالص مشاهده می‌شوند و حتی بر آلیاژهای نسبتاً خالص سری ۱۰۰۰ با خلوص بالاتر از ۹۹/۵ درصد نیز به سختی تولید می‌شوند که در مراجع به این نکته اشاره شده است [۱۳].

وجود ناخالصی سبب رسوب در مسیر آندایزینگ شده و رشد آرایه‌های ششگوشی و منظم را مختل می‌کند. در پژوهش حاضر آلیاژهای ۲۰۲۴ با کاربرد هوافضا مدنظر بوده است و بررسی آندایزینگ آلومینیوم با خلوص بالا مد نظر نیست. اساساً آلیاژهای سری ۲۰۰۰ به دلیل درصد مس قابل توجه از نظر حفرات و ریزساختار پس از آندایزینگ بسیار نامنظم و دارای تخلخل و اسفنج مانند هستند [۱۴].

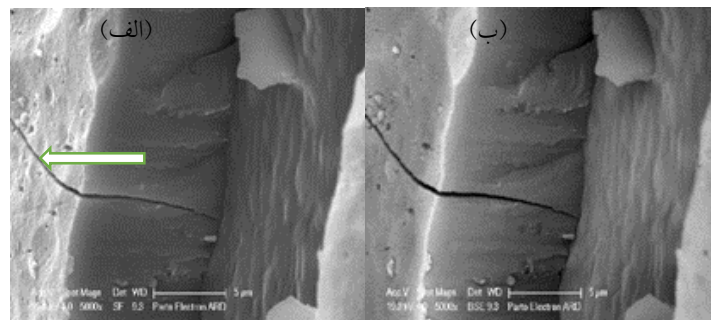
این افزایش نظم در حفرات لایه اکسیدی باعث ترسیب بهتر نیکل سولفید درون حفرات می‌شود.

همان‌گونه که در بخش بعد تشریح خواهد شد آلیاژهای ۲۰۲۴ دارای کاربرد هوافضا و از آلیاژهای سری ۲۰۰۰ هستند که به دلیل درصد مس قابل توجه از نظر حفرات و ریزساختار پس از آندایزینگ بسیار نامنظم و دارای تخلخل و اسفنج مانند است و در نتیجه در شرایط تولید مشابه دارای جذب اپتیکی کمتری نسبت به دیگر آلیاژهای دارای کاربرد هوافضا هستند. این موضوع در مراجع مختلف پیش از این گزارش شده است [۱۰ و ۱۲].

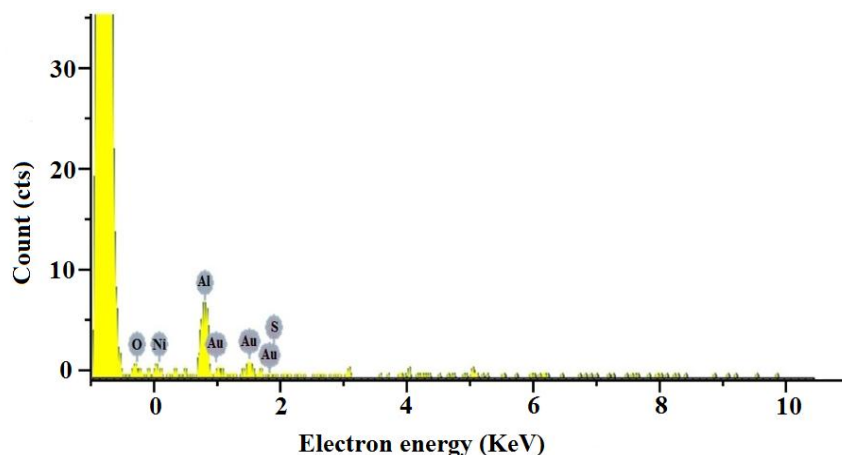
لازم به ذکر است در برخی کاربردها نظیر خنک کننده‌ها جذب اپتیکی کم مطلوب است اما برای کاربرد هوافضا جذب نزدیک به جسم سیاه ایده‌آل نیاز است. همان‌گونه که در بخش بعد تشریح خواهد شد برای کاهش این چالش با تکرار آندایزینگ، لایه‌های آندی از آلیاژ ۲۰۲۴ با جذب اپتیکی بهبود یافته تولید شده است [۱۲].

۲-۳- بررسی تصاویر SEM

در شکل (۵)، تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح مقطع نمونه آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ رنگ‌کاری شده با نیکل



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح مقطع نمونه A3 آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ رنگ کاری شده با نیکل سولفید و آندایزینگ سه مرحله‌ای در الکترولیت اسید سولفوریک: الف) الکترون برگشتی و ب) الکترون ثانویه

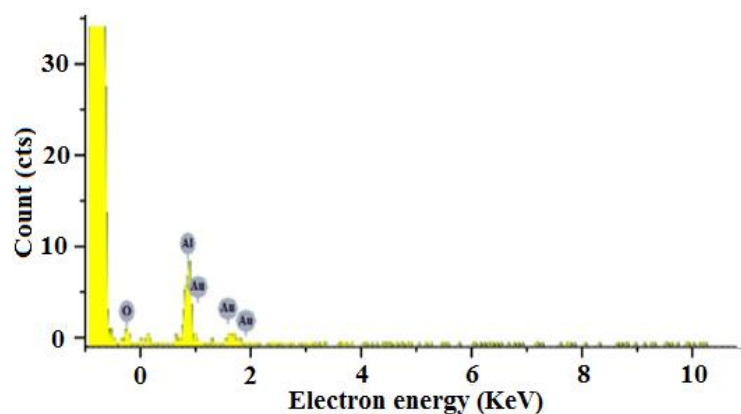


شکل ۷- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از محدوده مشخص شده: الف) در شکل (۴) از سطح مقطع لایه اکسیدی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ رنگ کاری شده با نیکل سولفید و آندایزینگ سه مرحله‌ای در الکترولیت اسید سولفوریک

سنگین تشکیل شده باشد در تصویر الکترونی برگشتی روشن‌تر دیده می‌شود که تمایز عدد اتمی (Z) نامیده می‌شود [۱۵]. از این رو، ناحیه روشن‌تر می‌تواند ناشی از وجود نیکل و گوگرد در سطح در مقایسه با عمق لایه آندی باشد.

در شکل (۵)، روی لایه اکسیدی آلومینیوم رنگ کاری شده با نیکل سولفید ناحیه (الف) مشخص شده است. از آزمون پراش انرژی پرتو ایکس ناحیه مشخص شده می‌توان آنالیز کمی و کیفی مربوط به ترکیب شیمیایی پوشش ایجاد شده را تعیین کرد و از آنالیز کیفی، عناصر شیمیایی آن را مشخص کرد. در طیف پراش انرژی پرتو ایکس لایه اکسیدی رنگ کاری شده، چندین قله مشخص شده است (شکل ۷) که نشان‌دهنده عناصر آلومینیوم، اکسیژن، نیکل و گوگرد است.

فازهای مختلف بین فلزی در آلیاژهای ریخته‌گری شکل می‌گیرد. این فازهای بین فلزی در طول آندایزینگ آلومینیوم رفتار انحلال متفاوتی دارند. Al_2Cu (فاز θ) ترجیحاً در مقایسه با آلومینیوم پایه در حین آندایزینگ با سرعت بسیار سریع حل می‌شود و کانال‌های عمیق درون آلومینیوم پایه ایجاد می‌کند و باعث نامنظم شدن ساختار لایه اکسیدی می‌شود. در حالی که در پژوهش حاضر با تکرار آندایزینگ، لایه‌های آندی از آلیاژ ۲۰۲۴ با نواقص ساختاری کم تولید شده است. تمایز سطحی و سطح روشن در تصویر الکترون برگشتی شکل (۶) نشان‌دهنده لایه سطحی از جنس متفاوت است که با پیکان سفید مشخص شده است در حالی که این کنتراست تصویر در تصویر الکترونی ثانویه شکل (۶) مشاهده نمی‌شود. ناحیه‌ای که از اتم‌های



شکل ۸- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از محدوده مشخص شده (ب) در شکل (۴) از سطح مقطع لایه اکسیدی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ رنگ کاری شده با نیکل سولفید و آندایزینگ سه مرحله‌ای در الکترولیت اسید سولفوریک

۴- نتیجه گیری

- ۱- تکرار فرآیند آندایزینگ تا سه مرحله موجب افزایش جذب اپتیکی در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر می‌شود.
- ۲- با وجود ثابت بودن پارامترهای آندایزینگ، مشاهده شد با استفاده از یک رنگ ثابت و با پارامترهای یکسان آندایزینگ با افزایش تعداد آندایزینگ تا ۳ مرحله میزان انعکاس از سطح، کمتر از نصف شد و از میزان ۸/۹ درصد به میزان ۳/۴ درصد در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر، کاهش می‌یابد.
- ۳- ضریب جذب پوشش آندایزینگ سیاه از ۰/۹۵۶ در ناحیه مرئی و ۰/۹۱۱ در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر در فرآیند آندایزینگ تک مرحله‌ای به ۰/۹۸۲ در ناحیه مرئی و ۰/۹۶۶ در دامنه طول موج ۲۲۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر در فرآیند آندایزینگ سه مرحله‌ای رسید که با استفاده از ترسیب نانورنگدانه‌های نیکل سولفید و آندایزینگ در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با چگالی جریان $1/7 \text{ (A/dm}^2\text{)}$ در زمان ۵۰ دقیقه انجام شد.
- ۴- در پژوهش حاضر با تکرار آندایزینگ ساختار حفرات و قابلیت پوشش‌گیری آلیاژ 2024 و در نتیجه آن جذب اپتیکی به‌خوبی بهبود یافته است.
- ۵- مشاهده شد که تکرار آندایزینگ سبب نزدیک شدن جذب اپتیکی پوشش‌های آندایزینگ سیاه به یک جسم سیاه ایده‌آل خواهد شد.

پیک‌های آلومینیوم و اکسیژن نشان‌دهنده وجود ترکیب اکسید آلومینیوم است و پیک نیکل و گوگرد نشان‌دهنده پوشش نیکل سولفید ترسیب شده در حفرات لایه اکسیدی است. البته گوگرد می‌تواند به دلیل آندایزینگ در الکترولیت اسید سولفوریک نیز باشد که ناشی از مشارکت یون‌های سولفات موجود در اسید سولفوریک است. شکل (۸)، مربوط به آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس لایه اکسیدی آلومینیوم رنگ کاری شده با نیکل سولفید است که در تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی شکل (۵)، محدوده آنالیز (ب) مشخص شده است. با توجه به نتایج به دست آمده و پیک‌های آلومینیوم و اکسیژن، مشخص شد ناحیه مورد نظر لایه اکسیدی را در سطح مقطع نمونه نشان می‌دهد.

آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس روی مقطع نمونه‌ها انجام می‌گیرد تا ترکیب شیمیایی داخل فیلم و مخصوصاً بررسی مواد راسب و موقعیت قرارگیری رنگدانه‌ها را مشخص کند. مشاهده نیکل و گوگرد در آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس لایه سطحی نشان‌دهنده ترکیب متفاوت و وجود رنگدانه نیکل سولفید در لایه سطحی رنگ شده است (شکل ۷) درحالی که عدم وجود نیکل و گوگرد در آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس سطح مقطع (شکل ۸) نشان‌دهنده ترکیب اکسید آلومینیوم در لایه آندایز شده است.

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.

واژه‌نامه

1. barrier Type Films
2. porous type films (PTF)
3. hexagonal closed packed
4. solar absorptance (α_s)
5. normal emittance (ϵ_n)
6. Masuda
7. etching
8. X-ray fluorescence (XRF)
9. ultrasonic
10. european cooperation for space standardization
11. UV-visible spectroscopy
12. scanning electron microscope
13. energy dispersive x-ray spectroscopy

مراجع

1. Chattopadhyay, S., Huang, Y.F., Jen, Y.J., Ganguly, A., Chen, K.H. and Chen, L.C., "Anti-Reflecting and Photonic Nanostructures", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 69, No. 1-3, pp. 1-35, 2010.
2. Mondolfo, Lucio F., Aluminum alloys: structure and properties, London; Butterworths, 1976.
3. Garcia-Vergara, S., Skeldon, P., Thompson, G., Habakaki, H., "Tracer Studies of Anodic Films Formed on Aluminium in Malonic and Oxalic Acids", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 5, pp. 1534-1542, 2007.
4. Abd El-Hameed, A.M., Abdel-Aziz, Y.A. and El-Tokhy, F.S., "Anodic Coating Characteristics of Different Aluminum Alloys for Spacecraft Materials Applications", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 8, No. 2, pp. 197-208, 2017.
5. Uma Rani, R., Sharma, A.K., Mayanna, S.M., Bhojraj, H. and Bhandari, D.R., "Surface Engineering for Thermal Control of Spacecraft", *Surface engineering*, Vol. 21, No. 3, pp. 249-253, 2005.
6. Goueffon, Y., Arurault, L., Mabru, C., Tonon, C. and Guigue, P., "Black Anodic Coatings for Space Applications: Study of the Process Parameters, Characteristics and Mechanical Properties", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, No. 11, pp. 5145-5151, 2009.
7. Masuda, H., Fukuda, K., "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", *science*, Vol. 268, No. 5216, pp. 1466-1468, 1995.
8. Kumar, S., Malhotra, L., Chopra, K., "Nickel Pigmented Anodized Aluminium as Solar Selective Absorbers", *Solar energy materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 439-452, 1983.
9. Goueffon, Y., Arurault, L., Fontorbes, S., Mabru, C., Tonon, C. and Guigue, P., "Chemical Characteristics, Mechanical and Thermo-Optical properties of Black Anodic Films Prepared on 7175 Aluminium Alloy for Space Applications", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 120, No. 2-3, pp. 636-642, 2010.
10. Zhang, Z., Collins, M., Lau, E., Botting, C., Bahrami, M., "The Role of Anodization in Naturally Cooled Heat Sinks for Power Electronic Devices", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 142, No. 5, pp. 052901, 2020.
11. ESA ECSSQ7003 A, *Blackanodizing of Metals with Inorganic Dyes*, <http://www.ecss.nl> (update of the PSS01703) April 2006.
12. Sharma, A.K., Bhojaraj, H., Narayanamurthy, H. and MOHIDEEN, J., "Integral Black Anodizing on Aluminium Alloys", *Journal of Spacecraft Technology*, Vol. 2, No. 2, pp. 35-43, 1992.
13. Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J. and Jaskuła, M., "Porous Anodic Alumina Formed by Anodization of Aluminum Alloy (AA1050) and High Purity Aluminum", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 14, pp. 4377-4386, 2010.
14. Paz Martínez-Viademonte, M., Abrahimi, S.T., Hack, T., Burchardt, M., Terryn, H., "A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection", *Coatings*, Vol. 10, No. 11 pp. 1106, 2020.

EFFECT OF MULTI-STEP ANODIZING METHODS ON THE OPTICAL ABSORPTION OF BLACK COATINGS ON 2024 ALUMINUM ALLOY

S. H. Hashemi Rizi and A. Nourmohammadi Abadchi*

Department of Nanotechnology, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, 8174673441, Isfahan, Iran

(Received: 6 December 2021; Accepted: 12 February 2022)

ABSTRACT

Development of materials with the ideal black body absorption spectrum are of great interest. Such materials could improve the efficiency of solar cells, and passive cooling and heat transfer systems as well as the protective and decorative coatings. Fabricating black anodizing coatings is promising for this purpose because they exhibit low light reflection from the surface. Such coatings can be produced through successive anodizing and black coating of aluminum alloys. In this study, the effect of anodizing repetition on the absorption coefficient of the black anodizing coatings on 2024 aluminum alloy was investigated, as model. All the parameters were fixed in the black coloring stage to evaluate the influence of the anodizing steps. After a one-step anodizing, the black coatings showed an absorption coefficient of 0.956 in the visible region and 0.911 in the of 220 to 2200 nm wavelength range, while their absorption coefficient increased after a three-step anodizing up to 0.982 in the visible region and up to 0.966 in the 220 to 2200 nm wavelength range. This indicates that anodizing repetition helps the optical absorption of black anodizing coatings to approach the optical absorption of an ideal black body.

Keywords: Black body, Anodizing, Black anodizing, Solar absorption.

1. INTRODUCTION

A black body is an ideal physical body that can absorb all the incident electromagnetic radiation at any frequency or angle. The object does not reflect the received light and does not let it pass through. An ideal black body has many potential applications in solar cells, passive cooling and heat transfer systems, and protective coatings against the sunlight [1].

Black anodic coatings are produced through the anodizing process and the subsequent precipitation of the organic or inorganic pigments, including nickel sulfide or cobalt sulfide, inside the pores of the produced porous anodic oxide layers. Black anodizing improves the absorption coefficient of the aluminum surface and increases the emission coefficient of the aluminum surface in the infrared range. It is well-known that anodizing parameters such as temperature, applied voltage, time, and electrolyte concentration affect the nanostructure of the grown anodic pores and change the pore order, pore diameter, and the thickness of the anodic layer [2]. In this study, the

influence of the anodizing regime in the reflectance of the obtained oxide layers has been investigated, after black coloring.

layer thickness [2]. In this study, the influence of the anodizing regime in the reflectance of the obtained oxide layers has been investigated, after black coloring.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Surface preparation

The 2024 aluminum alloy samples were surface-treated before anodizing. First, the 2024 aluminum alloy samples were polished. The samples were then cleaned according to the following procedure: 1. Degreasing in trichloroethylene for 30 minutes. 2. Etching in a solution of: Trisodium phosphate 12,5 (g/l) and Sodium carbonate 6,2 (g/l). 3. Deoxidizing for 3 minutes at room temperature in a 50 vol.% solution of nitric acid in water. 4. Removal of all residues before anodizing by scrubbing or ultrasonic cleaning. 5. Rinsing in deionized or distilled water. Notably, the cleaning treatments shall immediately precede anodizing to avoid rapid

*: abolghasem.nourmohammadi@gmail.com

Table 1. The parameters selected for anodizing 2024 aluminum alloy in a 150 g/l sulfuric acid bath

Sample name	Number of anodizing steps	Anodizing time (min)	Electrolyte temperature (°C)	Current density (A/dm ²)
A1	One	50	25	1.7
A2	Two	120	25	3
		50	25	1.7
A3	Three	120	25	3
		120	25	3
		50	25	1.7

contamination or oxidation of the treated aluminum surface. The temperature of the etchant bath was held at 93 ± 2 °C and the immersion time was fixed at 5 minutes in the second cleaning stage.

2.2. Anodizing process

The anodizing bath was a 150 g/l sulfuric acid solution in deionized or distilled water. The anodizing bath temperature was kept constant at 25 ± 1 °C. Air agitation of the electrolyte should be sufficient to keep the specimen to electrolyte temperature tolerance inside the whole bath below ± 0.5 °C. For the first anodizing step, a fixed current density and anodizing time of 1.7 A/dm² and 50 minutes were selected, respectively. The parameters of the second and the third anodizing steps were selected according to the Table 1. A 0.2 M chromic acid and a 0.5 phosphoric acid were respectively used to remove the oxide layer between the anodizing steps.

2.3. Dyeing and sealing process

Two dyeing solutions were prepared which were consisted of a 50 g/l reagent-grade nickel acetate solution in deionized water and a 25 wt.% ammonium hydrosulphide solution. The temperature of both solutions was fixed at 25 ± 2 °C. The anodized samples were immersed in the nickel acetate solution at 25 ± 2 °C for 3 min. The dyed samples were then rinsed in deionized water to remove the excess nickel acetate solution, and immediately immersed in ammonium hydrosulphide for 3 min. The colored samples were subsequently rinsed again in deionized water. The mentioned procedures were repeated until the surface of the aluminum parts seemed deep black, which happened after 3 to 5 dips. The final dyed parts were sealed through immersion in boiling deionized water for 25 min. Reflective UV- Vis-NIR-DRS test was used to obtain the

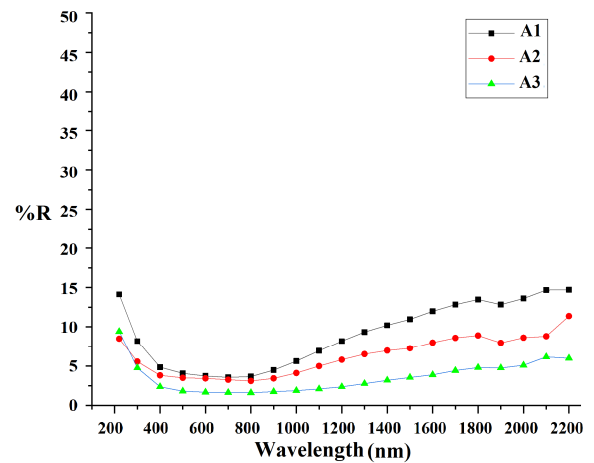


Figure 1. Reflectance of the produced black anodizing coatings on 2024 aluminum versus light wavelength; the samples are colored after different anodizing regimes: one-step anodizing (sample A1), two-step anodizing (sample A2), and three-step anodizing (sample A3).

absorption rate of the coating. The wavelength range was from 200 to 2200 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this study, all parameters were fixed in the black coloring stage to evaluate the influence of the anodizing steps on the reflectance of the produced black anodizing coatings. Moreover, all analyzed samples had similar visual coloring quality. Then, the reflectance of the samples with the different anodizing steps was measured after similar dyeing procedures. According to Figure 1, the optical absorption in both the visible region and the 220 to 2200 nm wavelength range was improved with increasing the anodizing steps. This could be due to more regular growth of the oxide layer pores. An ordered pore arrangement inside the aluminum oxide layer resulted in better deposition of nickel sulfide inside the pores.

4. CONCLUSION

The influence of the anodizing regime in the reflectance of the black anodizing coatings on 2024 aluminum was investigated, as model. It was found that repeating the anodizing stage can change the light reflectance in a wide range. The absorption coefficient of black colored samples increased from 0.956 in the visible region and 0.911 in the 220-2200 nm wavelength range after a one-step anodizing process to 0.982 in the visible region and 0.966 in 220-2200 nm wavelength range after a three-step anodizing process. It was observed in this study that light reflection from the surface can be minimized through black dyeing and multiple-step anodizing. It is concluded that multiple-step anodizing helps the optical absorption of black anodizing coatings to approach the optical absorption of an ideal black body.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the support provided by

Isfahan University and Materials and Energy Research Institute for this research.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interest for this paper.

REFERENCES

1. Chattopadhyay, S., Huang, Y. F., Jen, Y. J., Ganguly, A., Chen, K. H., & Chen, L. C., "Anti-Reflecting and Photonic Nanostructures", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 69, No. 1-3, pp. 1-35, 2010.
2. Goueffon, Y., Arurault, L., Mabru, C., Tonon, C., & Guigue, P., "Black Anodic Coatings for Space Applications: Study of the Process Parameters, Characteristics and Mechanical Properties", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, No. 11, pp. 5145-5151, 2009.