



آندایزینگ تیتانیم و بررسی عوامل موثر بر ضخامت و رنگ اکسید آن

ساره شکاری مکی آبادی نژاد و دکتر مجید رشیدی هویه و دکتر محمد گشتاسبی راد

دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان

چکیده - در این تحقیق آندایزینگ تیتانیم و لایه اکسیدی به وجود آمده روی سطح آن مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر اثرات تغییرات ولتاژ آندایزینگ بر لایه اکسید تیتانیم، تغییرات فاصله آند و کاتد، تغییرات زمانی اکسیداسیون و اثر غلظت اسید حمام آندایزینگ بر اکسیداسیون نیز بررسی شد. مشخصه‌یابی نمونه‌ها از طریق رنگ سنجی، طیف بازتابی و پراش اشعه ایکس انجام شد. با تغییر ولتاژ آندایزینگ، نمونه تغییر رنگ می‌دهد. این تنوع رنگی به علت تغییر ضخامت اکسید با تغییر ولتاژ است. تخمین ضخامت به کمک طیف بازتاب نشان می‌دهد که با تغییر ولتاژ از ۲۰ تا ۷۵ ولت ضخامت لایه اکسیدی از ۷۵ تا ۱۷۰ نانومتر تغییر می‌کند.

کلید واژه - آندایزینگ، ضریب شکست، طول موج، تیتانیم

Study of titanium anodizing and effective parameter on thickness and color of its oxide

Sareh Shekari Maki Abadi Nejad , Dr Majid Rashidi Houyeh & Dr Mohamad Goshtasbi Rad

University of Sistan & Baluchestan

Abstract- In this study, anodizing titanium oxide layer formed on it is studied. In addition to the effects on the layer of titanium oxide anodizing voltage changes, changes in the distance between the anode and the cathode, while oxidation and changes caused by the oxidation of acid anodizing bath has also been investigated Or by colorimetric reflectance spectroscopy and X-ray diffraction and the corresponding results have been discussed. The anodizing voltage, and the discolored titanium oxide indicated the oxide thickness is created. This thickness for v 20 to v 75 changed from nm 75 to nm 167 .

Keywords: Anodizing, refractive index, wavelength, TI

۱- مقدمه

دی اکسید تیتانیوم یک اکسید فلزی است که از مهمترین نیم رساناهای نوع n به شمار می رود. می توان آن را یک نیم رسانا با گاف پهن به حساب آورد [۱]. این ماده حداقل دارای هشت ساختار است. چهار ساختار آن پلی مورف طبیعی و چهار ساختار دیگر آن در آزمایشگاه و در فشار بالا به دست می آیند. در میان آن ها روتایل، آناتاز و بروکیت مهمترین آن ها هستند [۲]. هر ساختار ویژگی فیزیکی متفاوتی دارد که به کاربردهای متفاوت شان منتهی می شود. از این ماده به دلیل خنثی بودن، پایداری مکانیکی بالا، ویژگی های نوری، الکتریکی، عدم فرسایش و خوردگی به عنوان یک فوتوکاتالیست مطلوب برای تصفیه آب و هوا به کار گرفته می شود.

به مجموعه عملیاتی که با تشکیل یک لایه نازک اکسیدی روی قطعات تیتانیومی که باعث افزایش سفتی، مقاومت در برابر خوردگی، ایجاد نمای تزئینی و تغییر برخی از خصوصیات فیزیکی آن ها می گردد آندایزینگ اطلاق می شود [۳].

مکانیزم کلی آندایزینگ بدین صورت است که جریان مستقیم برق از مایع الکترولیت مناسبی که در آن تیتانیوم آند بوده و کاتد آن زغال یا پلاتین است عبور می کند. وقتی که در یک حمام اسید سولفوریک جریان برقرار می شود، اسید سولفوریک شروع به تجزیه می کند در اثر این فعل و انفعالات در قطب منفی (کاتد) هیدروژن ایجاد می گردد و به موازات یون های اکسیژن و سولفات (آنیون ها) توسط قطب مثبت (آند) که تیتانیم به آن متصل است، جذب می گردد. شارژ الکتریکی در داخل سیستم فوق باعث می گردد که یون های مثبت تیتانیوم (کاتیون ها) به سمت کاتد هدایت شوند و در همان حال در سطح آند کاتیون ها تیتانیوم با آنیون های اکسیژن ترکیب شده و تشکیل اکسید تیتانیوم را می دهند. مقداری از یون های تیتانیوم نیز قادر به ترکیب با اکسیژن نبوده و به صورت نا محلول در الکترولیت باقی می ماند [۴].

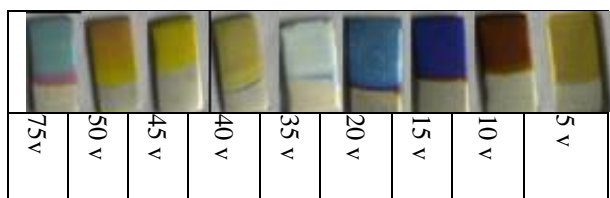
در این صورت بر سطح تیتانیوم لایه نازکی از اکسید ایجاد می گردد که ضخامت آن به عوامل گوناگونی بستگی دارد. تیتانیوم در شرایط معمولی نیز اکسید می شود بطوری که در مجاورت هوا و به طور معمول لایه ای از اکسید به ضخامت $0/01$ میکرون و به صورت ناهموار بر روی سطوح قطعات تیتانیومی تشکیل می گردد که از سطح فلز

محافظت می کند. برتری و مزیت اکسید ایجاد شده در روش آندایزینگ نسبت به شرایط طبیعی مقاومت بیشتر آن در مقابل خوردگی است. همچنین لایه ای که به این شکل اکسید می شود بسیار صاف و هموار است. لایه به وجود آمده اکسید تیتانیوم عایق می باشد و می تواند در مقابل ولتاژهایی از چند تا چندین هزار ولت به عنوان عایق عمل کند که کیفیت و کمیت آن به ضخامت لایه اکسیدی بستگی دارد [۵].

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- تهیه نمونه

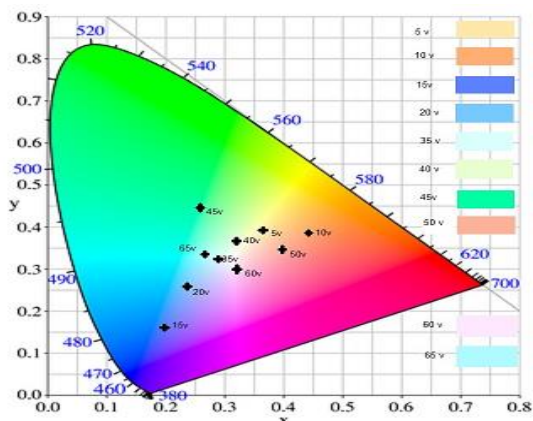
برای آماده سازی سطح به منظور آندایزینگ، تیتانیوم صنعتی با خلوص 98% را به قطعات $(0/5 \times 1/5 \text{ cm}^2)$ تقسیم کرده سپس به صورت جداگانه قطعات به وسیله برگه های سمباده از شماره ۸۰-۵۰۰۰ صیقل داده شدند. لازم به ذکر است که با افزایش شماره سمباده، دانه های سمباده کوچک تر می شوند و در نتیجه سطح مورد نظر صیقلی تر می شود. قطعات پس از چربی زدایی با استون و همچنین اسیدشویی به کمک محلول اسید نیتریک (۴۷٪) و اسید هیدروفلوراید (۳٪)، برای فرایند آندایزینگ آماده شدند. محلول مورد استفاده برای حمام آندایزینگ شامل اسید سولفوریک 98% با مولاریته $1/5$ بود. لایه اکسید ایجاد شده در این روش به عوامل مختلفی از جمله ولتاژ اعمالی، فاصله آند و کاتد، زمان آندایزینگ همچنین به PH محلول وابسته است. آزمایش های انجام شده نشان می دهد که ولتاژ اعمالی در فرایند آندایزینگ بیشترین اثر را دارد. بدین ترتیب نمونه های مختلفی با تغییر ولتاژ آندایزینگ تهیه شد که تصویر نمونه ها در شکل ۱ آمده است.



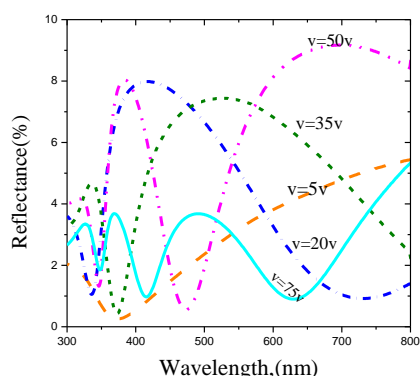
شکل (۱) نمونه های تهیه شده آندایزینگ تیتانیوم

۳- نتایج و تجزیه و تحلیل

برای بررسی سطوح اکسید شده از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد که نتایج نمودار (۱) مربوط به آن است. قله‌های به دست آمده با XRD برای دو ولتاژ ۱۵ و ۳۵ با قله‌های تیتانیوم تطابق دارد و این به این معناست که لایه اکسید به وجود آمده ساختار آمورف دارد.



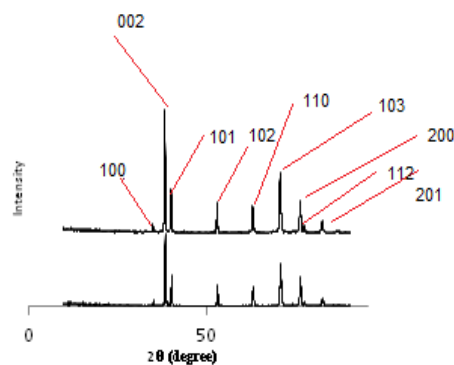
نمودار (۲) طیف مربوط به رنگ‌سنجی اکسیدهای تیتانیوم



نمودار (۳) طیف بازتابی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از روش آندایزینگ با اعمال ولتاژهای مختلف.

به ترتیب طول موج λ_1 ، λ_2 و $n_f(\lambda_1)$ و $n_f(\lambda_2)$ قله/کمینه اول، طول موج قله/کمینه دوم و ضریب شکست و ضریب شکست لایه در طول موج λ_1 لایه در طول موج هستند. محاسبات نشان می‌دهد که با تغییر ولتاژ λ_2 آندایزینگ از ۲۰ تا ۷۵ ولت، ضخامت لایه از ۷۵ تا ۱۷۰ نانومتر تغییر می‌کند.

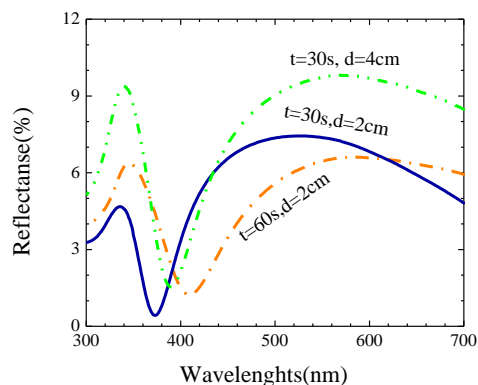
به منظور بررسی اثر زمان آندایزینگ و همچنین فاصله آند و کاتد بر نمونه‌های ایجاد شده، نمونه‌هایی با تغییر زمان از ۳۰ s تا ۶۰ s، فاصله از ۲ cm تا ۴ cm در ولتاژ ۳۵ ولت تهیه شد. طیف بازتاب این نمونه‌ها در نمودار ۴ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با تغییر این دو پارامتر، تغییرات قابل توجهی در طیف بازتابی اتفاق نمی‌افتد.



نمودار (۱) مقایسه طیف XRD اکسید تیتانیوم در ولتاژ ۳۵ ولت و ۱۵ ولت

برای بررسی رنگ نمونه‌های تهیه شده از دستگاه رنگ سنج گونیوفوتومتر باز پخشی استفاده شد و واقع در Institut of Nanosciences of Paris استفاده شد. مختصات رنگ‌سنجی در سیستم استاندارد CIE نمونه‌ها در نمودار ۲ آمده است. این تنوع رنگی به علت تغییر ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده در فرایند آندایزینگ با تغییر ولتاژ اعمالی است. به منظور بررسی این خواص طیف بازتابی نمونه‌ها به کمک طیف‌سنج CARY اندازه‌گیری شد. نتایج در نمودار ۳ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش ولتاژ آندایزینگ، قله تداخلی به وجود می‌آید و به سمت طول موج‌های کمتر پیش می‌رود که بیانگر افزایش ضخامت لایه نازک اکسید ایجاد شده می‌باشد. لازم به ذکر است که با افزایش ضخامت تعداد قله‌های به وجود آمده در طیف بازتابی افزایش می‌یابد. با توجه به شرط تداخل ضخامت لایه اکسید را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2[\lambda_1 n_f(\lambda_2) - \lambda_2 n_f(\lambda_1)] \quad (1)$$



نمودار ۴) مقایسه قله‌های تداخلي مربوط به تغييرات فاصله آند و کاتد و تغييرات زمانی آندایزینگ

۴- نتیجه گیری

نمونه‌های مختلفی با تغییر ولتاژ، تغییر فاصله، تغییر زمان رنگ‌های متنوعی ایجاد شد. به علت تشکیل لایه نازک اکسید تیتانیوم روی سطح فلز می‌باشد. تخمین ضخامت لایه اکسید ایجاد شده به کمک طیف بازتابی، نشان می‌دهد که ضخامت لایه هنگامی که ولتاژ اعمالی از ۲۰ تا ۷۵ ولت تغییر می‌کند، از ۷۵ تا ۱۷۰ نانومتر تغییر می‌کند.

1-Carp ,O., Huisman, C.L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide , Progress in *Solid State Chemistry*, Vol. 32, pp. 33-177, 2004.

2-Razmjou ,A., The Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Surface Chemistry, Structure and Fouling Performance of Polymeric Membranes, **PHD Thesis**, The University of New South Wales., ۲۰۱۲

3-Birch,J,R.;Burleigh,T.D.,Oxides formed on titanium by polishing, Etching, Anodizing, or thermal oxidizing, pp1233, Dec2000.

4-Ali Karambakhsh, Abdollah Afshar,Shahram Ghahramani, and Pejman Malekinejad.Pure Commercial Titanium Cr Anodizing and Corrosion Resistance, **Journal of Materials, Engineering and Performance**, 2010. ,6;

5-A.K.Sherma, Thermal Systems Division,ISRO Satellite center, Vimanapura post, Banglore, **Thin solide films**, pp 208 ,1992.