

การเปรียบเทียบโครงสร้างรูพรุนของอลูมิเนียมออกไซด์ด้วยการอโนไดซ์ ในระบบกรดเดี่ยวและกรดผสม

Comparison of Aluminium Oxide Pore Structure with Anodizing in Single Acid and Mixed Acid Systems

สถาพร คำหอม*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี วิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรังสิต จังหวัดปทุมธานี 12000

E-mail: sataporn.k@rsu.ac.th

Sataporn Komhom*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Rangsit University,

Pathum Thani 12000, Thailand

E-mail: sataporn.k@rsu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างรูพรุนของอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) บนพื้นผิวอลูมิเนียมอัลลอย ทำการอโนไดซ์เป็นเวลา 25 นาที และความต่างศักย์ 24 โวลต์ โดยแบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 เปรียบเทียบการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดเดี่ยวและกรดผสม ที่อุณหภูมิ $20^{\circ}C$ ส่วนที่ 2 เปรียบเทียบอุณหภูมิในการอโนไดซ์เท่ากับ 10, 20, 30 และ $40^{\circ}C$ โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดผสมระหว่างกรดซิตริกและกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 0.166 กรัมต่อมิลลิลิตร และส่วนที่ 3 เปรียบเทียบอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสมเท่ากับ 0.166, 0.332, 0.664, 0.996, 1.328 และ 1.660 กรัมต่อมิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ $40^{\circ}C$ การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FE-SEM) และ Laser Scanning Microscope (LSM) ผลปรากฏว่าในกรณีของการใช้กรดเดี่ยวเป็นกรดซิตริกหรือกรดผสมที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 0.166 กรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้การใช้อุณหภูมิไม่เกิน $30^{\circ}C$ จะให้ลักษณะโครงสร้างรูพรุนของอลูมิเนียมออกไซด์ที่มีการเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบและพบลักษณะของโครงสร้างที่ถูกทำลายน้อย

คำสำคัญ: โครงสร้างรูพรุน; อลูมิเนียมออกไซด์; อโนไดซ์; สารละลายอิเล็กโทรไลต์; กรดผสม

Abstract

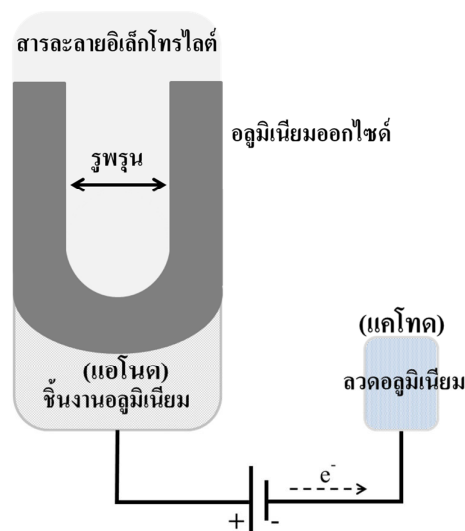
This research studies the aluminium oxide (Al_2O_3) pore structure on the surface of aluminium alloy. Aluminium alloys was anodized under constant anodizing potential 24 V for 25 min. The experiment was divided into 3 parts as follows; the part 1 was the comparison of using electrolyte solution as a single acid and mixed acid at 20°C. In the part 2, the anodizing temperatures of 10, 20, 30 and 40°C were compared by using an electrolyte solution as a mixed acid of citric acid and sulfuric acid at a mass-volume ratio of 0.166 g/ml. In the part 3, the mass-volume ratios of mixed acid to 0.166, 0.332, 0.664, 0.996, 1.328 and 1.660 g/ml at temperature of 40°C were studied. Analysis with Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and Laser Scanning Microscope (LSM), it is clear that the anodized structure of aluminium oxide has irregular arranged small units and destruction characteristic is rare when the anodizing conducted of single acid as citric acid or mixed acid with mass-volume ratio equal to 0.166 g/ml at temperature not over 30°C.

Keywords: Pore structure; Aluminium oxide; Anodized; Electrolyte solution; Mixed acid

1. บทนำ

การนำวัสดุต่างๆไปใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพจำเป็นต้องมีความเข้าใจในเรื่องของปฏิกิริยาพื้นผิว จุดประสงค์ส่วนใหญ่เพื่อป้องกันความเสียหายที่จะเกิดขึ้นบนพื้นผิว แม้แต่ในวัสดุที่เป็นเหล็กกล้าก็ยังประสบปัญหาเรื่องการกัดกร่อนเมื่อนำไปใช้งานในบรรยากาศที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [1] ดังนั้นศาสตร์ทางด้านพื้นผิวจึงได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง การป้องกันโดยการปรับเปลี่ยนสภาพพื้นผิวเป็นแนวทางหนึ่งที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย หนึ่งในหลายวิธีการที่ได้มีการศึกษา คือ การใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เพื่อเป็นการสร้างชั้นออกไซด์บนชิ้นงานนั้นๆ ในกรณีของการสร้างชั้นออกไซด์ของอะลูมิเนียม (Al_2O_3) แบบเคลือบผิวหรือแบบรูพรุนเล็กๆที่มีการจัดตัวแบบเมตริกซ์หกเหลี่ยมบนผิวและภายในเนื้อผิวของอะลูมิเนียมหรืออะลูมิเนียมอัลลอย เรียกว่า กระบวนการทำโนไดซ์ของอะลูมิเนียม ลักษณะผิวที่ได้จะมีความต้าน และเป็นฉนวนไฟฟ้า โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิว เช่น ความแข็ง (Hardness) ความต้านทานการกัดกร่อน (Corrosion resistance) ความทนต่อการเสียดสี (Wear resistance) อีกทั้งยังสามารถชุบสีได้ตามต้องการ เพื่อการนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวางมากยิ่งขึ้น [2-3] ในทางเทอร์โมไดนามิกส์หลังจากการปรับสภาพพื้นผิวแล้ว จะส่งผลให้มีค่าการนำความร้อนลดลง และมีจุดหลอมเหลวสูงประมาณ 2,050°C ซึ่งสูงกว่าเมื่อเทียบกับอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ที่มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 658°C ลักษณะของการทำโนไดซ์ดังรูปที่ 1

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการทำโนไดซ์เริ่มจากการแตกตัวของกรดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยไฮโดรเจนไอออนจะเคลื่อนที่มายังขั้วแคโทด (ลวดอะลูมิเนียม) และถูกรีดิวซ์กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการเคมี (1)



รูปที่ 1 การทำอลูมิเนียมออกไซด์



ในขณะนั้นกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปยังแอโนด (ขั้วงานอลูมิเนียม) ด้วยลักษณะของการต่อวงจรไฟฟ้าดังรูปจะทำให้เกิดประจุบวกของอลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) ที่แอโนด ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ ไอออนเกิดเป็นอลูมิเนียมออกไซด์ ดังสมการเคมี (2) – (4)



จากสมการเคมี (2) – (4) สามารถเขียนสมการเคมีรวมได้ ดังนี้

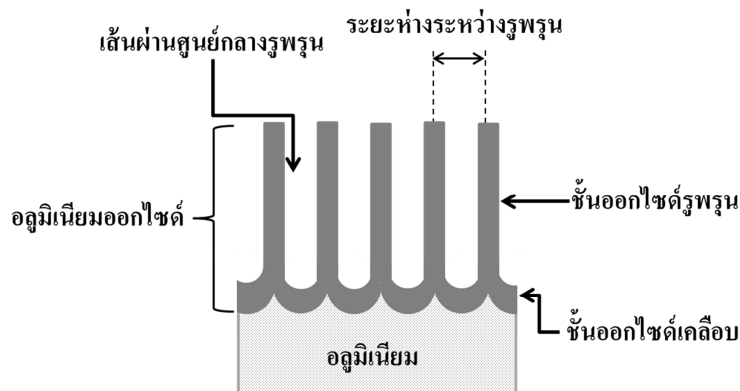


และแทนสมการเคมี (1) ลงใน (5) จะได้



กลไกในการสร้างอลูมิเนียมออกไซด์สามารถอธิบายได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้ 1) การสร้างชั้นออกไซด์เริ่มเกิดขึ้นและเพิ่มความหนาจนถึงจุดหนึ่ง ผลกระทบคือความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็ว 2) การเกิดหลุมของชั้นออกไซด์เพราะความไม่สม่ำเสมอของสนามไฟฟ้าบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นออกไซด์กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากความไม่ราบเรียบหรือความหยาบของพื้นผิวออกไซด์ 3) การเกิดลักษณะรูปร่างของรูพรุนในช่วงแรก เพราะการละลายของชั้นออกไซด์เกิดขึ้น และ 4) การสร้างรูพรุนภายใต้สภาวะคงตัว

เพราะการเคลื่อนที่ของไอออนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและปกคลุมพื้นผิวทั้งหมด การสร้างรูพรุนจะแผ่ขยายตลอดชั้นออกไซด์ ซึ่งสนามไฟฟ้าจะแรงสุดที่ตำแหน่งยอดของรูพรุนและจะลดลงไปทางผนังรูพรุน ทำให้ลักษณะของรูพรุนที่ได้ไม่เหมือนกัน ดังรูปที่ 2 [4-5]



รูปที่ 2 ลักษณะการเกิดอลูมิเนียมออกไซด์

จากลักษณะปฏิกิริยาข้างต้น ความเข้มข้นของและชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ด้วยถ้ากรดที่ใช้ต่างกันก็จะส่งผลต่อไฮโดรเจนไอออนที่เกิดขึ้น และนำไปสู่ความเกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดและสลายของอลูมิเนียมออกไซด์ การใช้กรดแก่ที่สามารถแตกตัวได้ 100% ย่อมจะมีจำนวนไฮโดรเจนไอออนที่มากกว่ากรดอ่อนเมื่อใช้ความเข้มข้นเท่ากัน ทำให้การเข้ารับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดจึงทำได้มากพอ ซึ่งจะเป็นสาเหตุของการเร่งอัตราการเกิดอลูมิเนียมไอออนที่จะเข้าทำปฏิกิริยาเป็นอลูมิเนียมออกไซด์ได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในเวลาเดียวกันไฮโดรเจนไอออนก็ส่งผลต่อการสลายตัวของอลูมิเนียมออกไซด์ได้ ดังนั้นอิทธิพลของกรดที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงมีความน่าสนใจในการศึกษาถึงความสัมพันธ์กับลักษณะของอลูมิเนียมออกไซด์ที่เกิดขึ้น [6-8]

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ในกระบวนการทำอลูมิเนียมออกไซด์ มีการใช้กรดที่แตกต่างกันหลายชนิด มีมุมมองการเปรียบเทียบหลากหลาย เช่น กรดอินทรีย์ กรดอินทรีย์ และกรดผสม โดยส่วนใหญ่จะนิยมใช้กรดซัลฟิวริกเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากสร้างชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ได้หนาตั้งแต่ 25 ถึง 150 ไมโครเมตร ซึ่งช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพทนการกัดกร่อนให้กับชิ้นงาน พื้นผิวลื่นทนต่อการเสียดสี สามารถกันความร้อนและเป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งเหมาะสมในการนำไปใช้งานทางด้านอากาศยาน [9] นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Chung และคณะ [10] ได้ทำการอโนไดซ์ที่อุณหภูมิต่ำ ($0^{\circ}\text{C} - 5^{\circ}\text{C}$) โดยใช้สารละลายกรดออกซาลิกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ผลที่ได้คือชั้นอลูมิเนียมออกไซด์มีความละเอียดและความแข็งแรง อย่างไรก็ตามจากงานที่กล่าวมาข้างต้นก็พบข้อสังเกตหนึ่งที่ต้องควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำในการอโนไดซ์ Song และคณะ [11] ได้ศึกษาเพิ่มเติม พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดออกซาลิก 0.3 โมลาร์ และการอโนไดซ์ที่อุณหภูมิ

สูง ($16^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$) ความหนาของชั้นออกไซด์จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นแนวความคิดของการใช้กรดผสมจึงได้เข้ามาเพื่อจุดประสงค์ในการหาสภาวะการอโนไดซ์ที่ผ่อนคลายมากขึ้น ลดอัตราการละลายของชั้นออกไซด์ และหาค่าอัตราส่วนหรือความเข้มข้นที่เหมาะสมที่จะให้ลักษณะชั้นออกไซด์ที่ยังมีคุณภาพ นอกจากตัวแปรความเข้มข้นหรืออุณหภูมิที่ได้มีการศึกษากันในงานวิจัยข้างต้น ตัวแปรอื่นๆที่สำคัญ เช่น ความต่างศักย์ เวลา และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็มีการศึกษากันจำนวนไม่น้อย [8,12] ในงานวิจัยนี้จะได้ศึกษาวิเคราะห์เปรียบเทียบลักษณะชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการใช้กรดเดี่ยวและกรดผสม เพื่อประโยชน์ในการเลือกใช้สภาวะของการทำอโนไดซ์ที่ทำงานได้ง่ายแต่ยังสามารถตอบสนองต่อความต้องการนำไปใช้งานได้

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมสารละลาย

1) เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับการทำอโนไดซ์ตามเงื่อนไขต่างๆ ดังนี้ กรดซิตริกที่ความเข้มข้น 1.66% โดยมวลต่อปริมาตร กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 10% โดยปริมาตร และกรดผสมระหว่างกรดซิตริกและกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 0.166, 0.332, 0.664, 0.996, 1.328 และ 1.660 กรัมต่อมิลลิลิตร

2) เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 5% โดยมวลต่อปริมาตร

3) เตรียมสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 6.5% โดยปริมาตร

2.2 การเตรียมผิวหน้าของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061

1) นำชิ้นงานล้างด้วยน้ำสบู่ เช็ดให้แห้ง จากนั้นขัดด้วยกระดาษทรายโดยเรียงลำดับเบอร์ดังนี้ 800, 1000, 1200, 1500 และ 2000 ล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วเช็ดให้แห้ง

2) นำชิ้นงานแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 2 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่น เช็ดให้แห้ง จากนั้นนำชิ้นงานแช่ในสารละลายกรดไนตริกเป็นเวลา 2 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่น เช็ดให้แห้ง

3) ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 1 อีก 1 ครั้ง จะได้ชิ้นงานที่พร้อมสำหรับการทำอโนไดซ์

2.3 กระบวนการอโนไดซ์

1) นำชิ้นงานจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมไว้ 500 มิลลิลิตร ทำการอโนไดซ์ในบีกเกอร์ขนาด 1,000 มิลลิลิตร โดยชิ้นงานต่อเข้ากับขั้วบวก และโลหะอลูมิเนียม (ที่ไม่ใช่ชิ้นงาน) ต่อเข้ากับขั้วลบ ปรับค่าความต่างศักย์เท่ากับ 24 โวลต์ กำหนดเวลา 25 นาที

2) ใช้การกวนผสมสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กหมุนและการป้อนอากาศผ่านเข้าไปในบีกเกอร์

3) นำชิ้นงานที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น เช็ดให้แห้ง ตรวจสอบการเกิดชั้นเคลือบอลูมิเนียมออกไซด์โดยการวัดแรงดันตกคร่อมชิ้นงานต้องมีค่าเท่ากับ 0 เพราะชิ้นงานจะไม่นำไฟฟ้า

2.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานและลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน

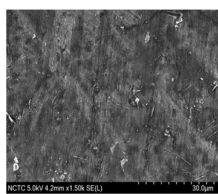
1) วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของชิ้นเคลือบหลังการทำไอโนไดซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) ยี่ห้อ Hitachi S-2360 N และ S-2150

2) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูพรุนของชิ้นงานหลังการทำไอโนไดซ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ Laser Scanning Microscope (LSM) รุ่น Nano Search Microscopes, LEXT OLS4500

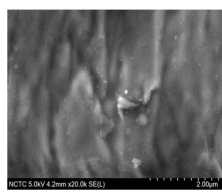
3. ผลการทดลองและการวิจารณ์

3.1 ลักษณะพื้นฐานของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 ก่อนไอโนไดซ์

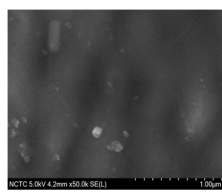
รูปที่ 3 ลักษณะพื้นฐานของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 ก่อนไอโนไดซ์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าที่ค่าล้างขย 1,500, 20,000 และ 50,000 เท่า สภาพพื้นผิวมีเศษอลูมิเนียมอัลลอยเนื่องจากการตัดชิ้นงาน แต่ไม่พบลักษณะการเกิดชั้นออกไซด์ และแม้ว่าจะเพิ่มค่าล้างขยสูงสุดที่ 100,000 เท่า ก็ยังไม่ปรากฏ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าพื้นผิวอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 ก่อนไอโนไดซ์ไม่มีการเกิดออกไซด์จากสภาพแวดล้อมทางธรรมชาติ



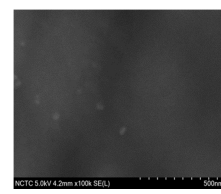
(ก) ค่าล้างขย 1,500 เท่า



(ข) ค่าล้างขย 2×10^4 เท่า



(ค) ค่าล้างขย 5×10^4 เท่า



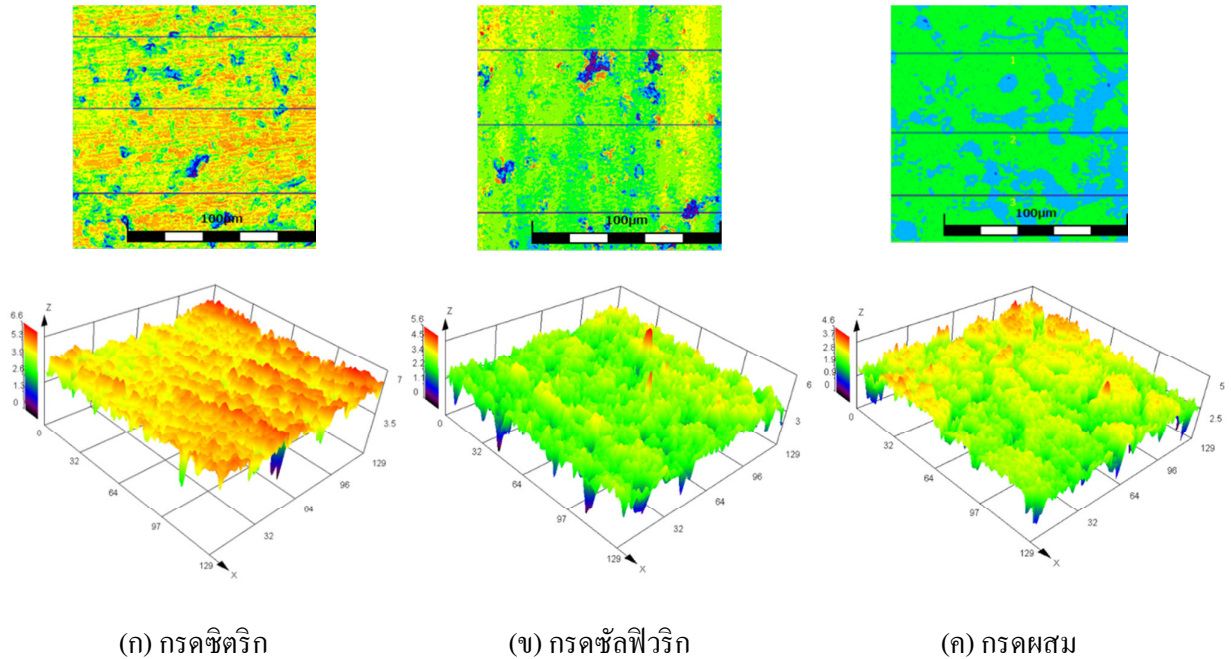
(ง) ค่าล้างขย 10^5 เท่า

รูปที่ 3 ลักษณะพื้นฐานของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 ก่อนไอโนไดซ์

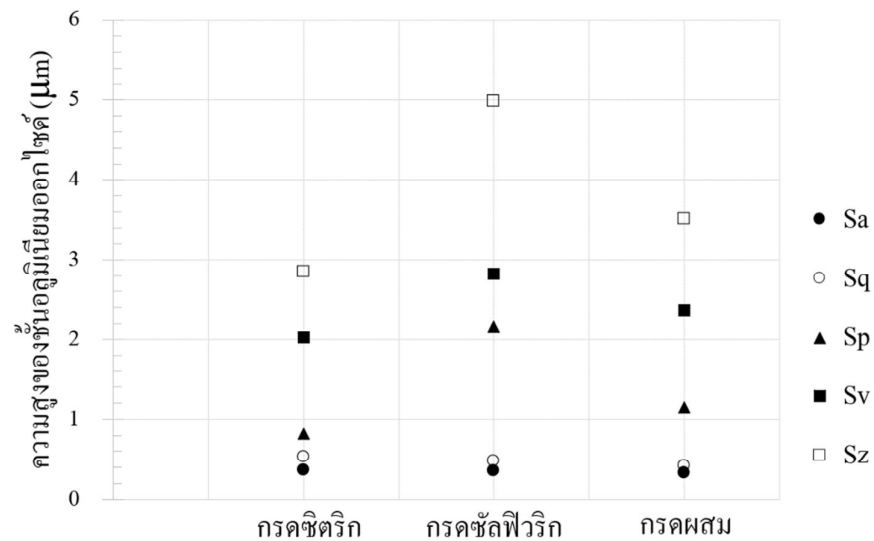
3.2 พื้นผิวอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 เมื่อไอโนไดซ์ด้วยกรดเดี่ยวและกรดผสม

รูปที่ 4 ลักษณะพื้นผิวอลูมิเนียมออกไซด์จากการไอโนไดซ์เมื่อใช้กรดเดี่ยวและกรดผสมเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Laser Scanning Microscope เพื่อดูความสม่ำเสมอ ความหนา และการเกิดหลุมลึกของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้น

เครื่องมือวิเคราะห์ Laser Scanning Microscope สามารถประมาณค่าความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวในรูปที่ 4 ได้ดังกราฟรูปที่ 5 ข้อมูลของค่าที่ใช้ในการเขียนกราฟมาจากการหาค่าเฉลี่ยของบริเวณพื้นผิวชิ้นงาน 3 ตำแหน่ง โดยแสดงในความหมายของตัวแปร Sa, Sq, Sp, Sv และ Sz โดยที่ Sa คือ ค่าเฉลี่ยความแตกต่างของความสูงของชั้นออกไซด์เมื่อเทียบกับระนาบเฉลี่ย Sq คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการกระจายความสูงของชั้นออกไซด์ Sp คือ ค่าความสูงมากที่สุด Sv คือ ค่าความลึกมากที่สุด และ Sz คือ ผลรวมของค่า Sp และ Sv ความหมายของตัวแปรทั้งหมดนี้ ดังรูปที่ 6



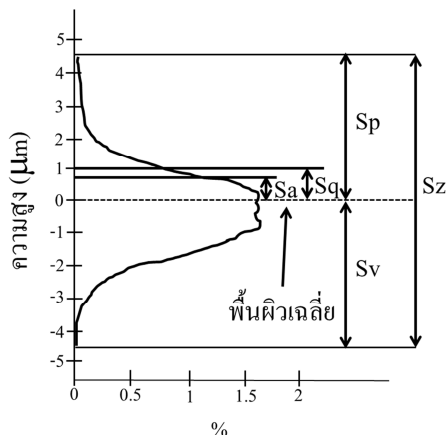
รูปที่ 4 ลักษณะชั้นอนุเมเนียมออกไซด์จากการอโนไดซ์เมื่อใช้กรดเดี่ยวและกรดผสม



รูปที่ 5 ค่าความสูงและความลึกของชั้นอนุเมเนียมออกไซด์เมื่อใช้กรดเดี่ยวและกรดผสม

จากการอโนไดซ์ที่อุณหภูมิ 20°C เวลา 25 นาที และความต่างศักย์ 24 โวลต์ โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดเดี่ยวของกรดชดริกที่ความเข้มข้น 1.66% โดยมวลต่อปริมาตรและกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 10% โดยปริมาตร และกรดผสมระหว่างกรดชดริกและกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 0.166 กรัมต่อมิลลิลิตร พบว่าการใช้กรดเดี่ยวเป็นกรดชดริกจะให้ลักษณะชั้นอนุเมเนียมออกไซด์ที่เรียงตัวกันอย่างไม่เป็น

ระเบียบโดยที่ปรากฏโครงสร้างออกไซด์ที่ถูกทำลายน้อย เมื่อพิจารณาค่าเฉลี่ยความแตกต่างของความสูงของชั้นออกซิเดชันเมื่อเทียบกับระนาบเฉลี่ย พบว่าการใช้กรดซัลฟริกจะให้ค่ามากกว่าการใช้กรดซัลฟริกเล็กน้อย ซึ่งในอีกความหมายหนึ่งก็คือการใช้กรดซัลฟริก จะให้ชั้นออกซิเดชันที่มีความหนาแน่นกว่าเมื่อเทียบกับกรณีของการใช้กรดซัลฟริก นอกจากนี้ลักษณะชั้นออกซิเดชันในการใช้กรดซัลฟริกมีการเกิดหลุมลึกหลายจุดซึ่งมากกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กรดซัลฟริก ในขณะที่การใช้กรดผสมจะให้ลักษณะอยู่ระหว่างกรดเดี่ยวทั้งสองชนิด

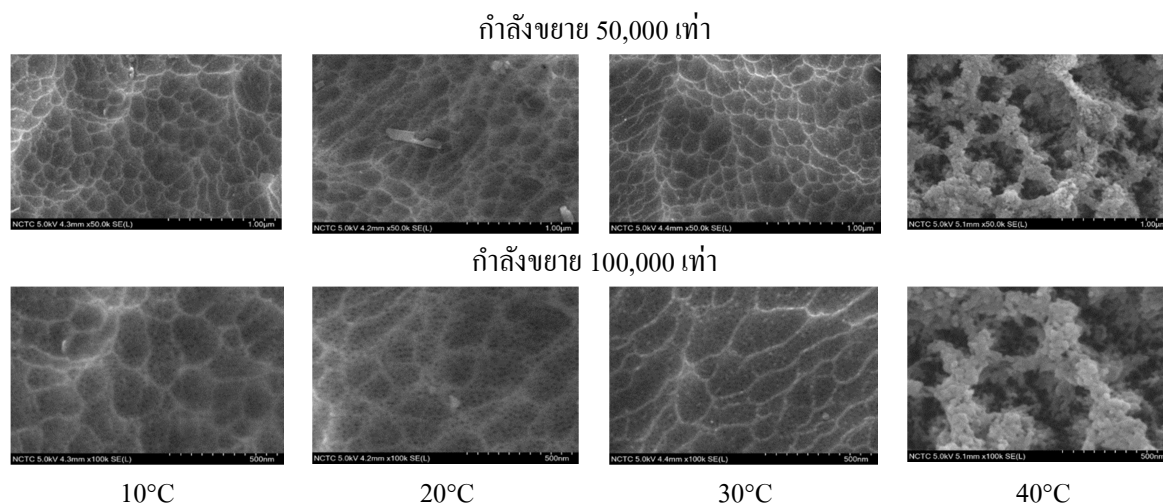


รูปที่ 6 ความหมายของตัวแปร Sa, Sq, Sp, Sv และ Sz

งานวิจัยโดยส่วนใหญ่นิยมใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์จากกรดออกซาลิก กรดฟอสฟอริก และกรดซัลฟริก ในการทำออกซิเดชันโนไดซ์ เมื่อพิจารณาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (K_a) พบว่ากรดซัลฟริกมีค่ามากที่สุด ในขณะที่กรดออกซาลิกและกรดฟอสฟอริกเป็นกรดอ่อนมีค่าคงที่การแตกตัวต่ำและหลายอันดับ การที่กรดซัลฟริกมีค่า K_a สูงสุด ถ้าทำการออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง จะให้ความหนาของชั้นออกซิเดชันไม่สูงมากนัก เพราะแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออนสูง (โดยปกติหน้าที่ของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าโดยรับอิเล็กตรอนที่มาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเดชัน) ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนมา 6 โมล ในการสร้างออกซิเดชัน 1 โมล ถ้าจำนวนไฮโดรเจนไอออนเหลือใช้ในปฏิกิริยามากก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงมากขึ้น นั่นคือ การไปสลายชั้นของออกซิเดชันที่เกิดขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเกิดความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิว สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้กรดซัลฟริกมีแนวโน้มที่จะให้ชั้นออกซิเดชันมีความหนาแน่นต่ำและมีลักษณะพื้นผิวไม่ค่อยสม่ำเสมอ ในขณะที่การใช้กรดผสมระหว่างกรดซัลฟริกกับกรดซัลฟริก หรือกรดบอริกกับกรดซัลฟริกสามารถให้ชั้นออกซิเดชันที่มีความหนาแน่นกว่าและพื้นผิวมีความสม่ำเสมอมากกว่า การพิจารณางานวิจัยเหล่านั้น ได้พยายามเปรียบเทียบบนเงื่อนไขของความเข้มข้น ความต่างศักย์ อุณหภูมิและเวลา ที่ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ในงานวิจัยอื่นๆ ที่ศึกษาการใช้กรดอินทรีย์หลายชนิดเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพียงอย่างเดียว พบว่ามีแนวโน้มให้ชั้นออกซิเดชันที่มีความหนาแน่นและมีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบสูง [9,13-16]

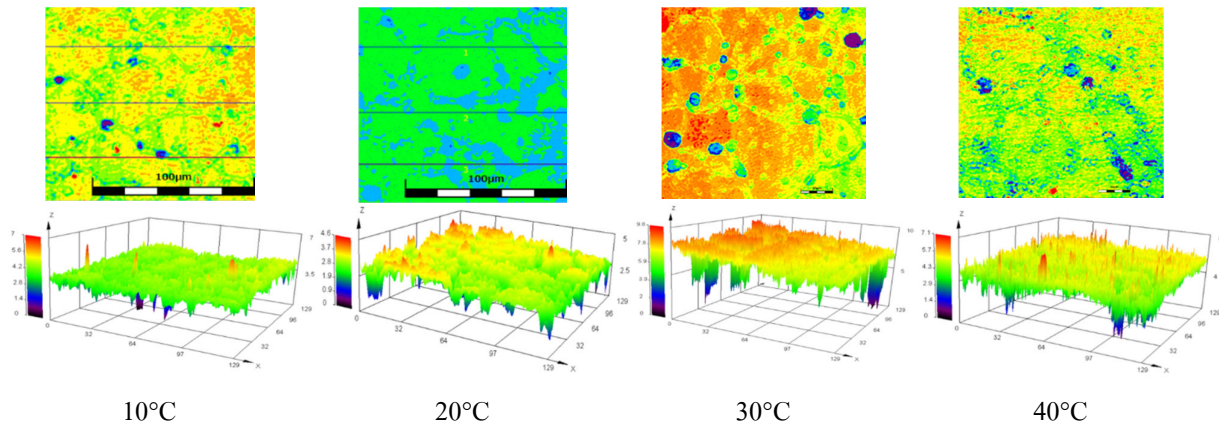
3.3 ลักษณะพื้นฐานของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการอโนไดซ์

รูปที่ 7 โครงสร้างพื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการอโนไดซ์โดยใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์แตกต่างกัน ด้วยกำลังขยาย 50,000 เท่า และ 100,000 เท่า เงื่อนไขการอโนไดซ์ใช้กรดผสมระหว่างกรดซัลฟริกและกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 0.166 กรัมต่อมิลลิลิตร เวลา 25 นาที และความต่างศักย์ 24 โวลต์ จากรูปเห็นได้ชัดเจนว่าที่อุณหภูมิ 10, 20 และ 30°C ปรากฏโครงสร้างรูพรุนเล็กๆของอลูมิเนียมออกไซด์กระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบบนพื้นผิวของชิ้นงาน และเมื่อใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์สูงถึง 40°C โครงสร้างรูพรุนได้ถูกทำลายเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงส่งผลต่อการส่งเสริมการละลายได้ของโครงสร้างรูพรุน [17] เปรียบได้กับการใช้สภาวะในการอโนไดซ์ที่รุนแรง นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการเพิ่มความหยาบของพื้นผิวชิ้นงานอีกด้วย ซึ่งผลการทดลองในที่นี้มีความสอดคล้องกับงานของ Lu และคณะ [18] เมื่อทำอโนไดซ์ด้วยกรดผสมระหว่างกรดมาลิกและกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 2.94 กรัมต่อมิลลิลิตร เป็นเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิ 30°C พบว่าโครงสร้างของชั้นออกไซด์มีสภาพถูกทำลายอย่างชัดเจน ในขณะที่การใช้อุณหภูมิต่ำกว่านั้นจะพบความเสียหายของโครงสร้างน้อยหรือไม่พบความเสียหายเลย



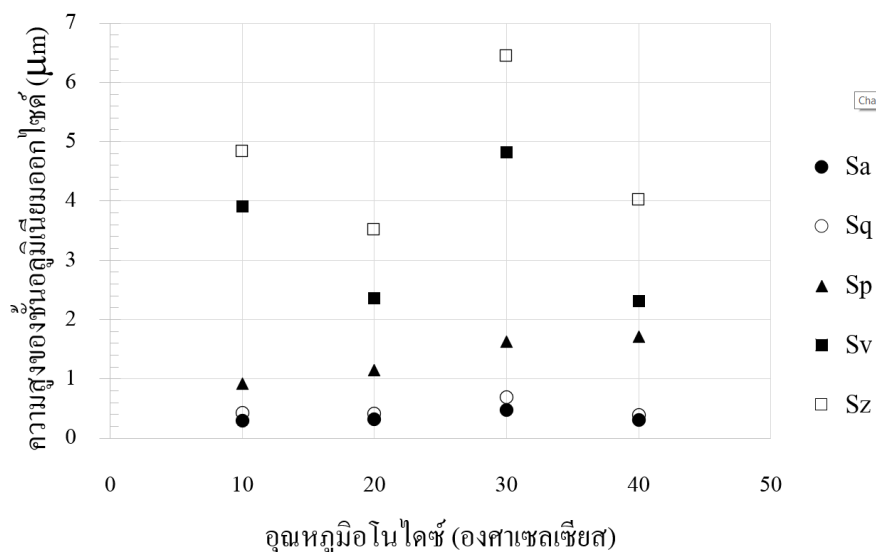
รูปที่ 7 FE-SEM ของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการอโนไดซ์

จากการวิเคราะห์ในรูปที่ 7 ข้างต้น จะขยายความชัดเจนของการเกิดโครงสร้างรูพรุนที่เป็นชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ได้ด้วยรูป 3 มิติ ดังรูปที่ 8 ซึ่งพบว่าการใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์ 10°C และ 20°C จะให้ลักษณะชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ที่ค่อนข้างมีพื้นผิวที่มีความเป็นระเบียบและสม่ำเสมอมากกว่า สังเกตได้จากการปรากฏหลุมลึก (จุดสีดำหรือสีน้ำเงิน) และยอดแหลม (สีแดง) ค่อนข้างน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์ 30°C และ 40°C



รูปที่ 8 LSM ของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการอโนไดซ์

เครื่องมือวิเคราะห์ Laser Scanning Microscope สามารถประมาณค่าความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวในรูปที่ 8 ได้ดังกราฟรูปที่ 9



รูปที่ 9 ค่าความสูงและความลึกของชั้นอลูมิเนียมออกไซด์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการอโนไดซ์

จากรูปที่ 9 ค่าเฉลี่ยความสูงของชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ทุกค่าอุณหภูมิในการอโนไดซ์ มีค่าใกล้เคียงกันไม่เกิน 1 ไมโครเมตร โดยประมาณ แต่ค่าความลึกเนื่องจากการที่โครงสร้างรูพรุนถูกทำลายมีแนวโน้มให้ค่ามากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์ 30°C และแม้ว่าที่อุณหภูมิ 40°C จะไม่ได้ให้ค่าสูงสุด และอุณหภูมิ 10°C ไม่ได้ให้ค่าต่ำสุด ก็มีความเป็นไปได้ว่าการวิเคราะห์บนพื้นที่ในระดับหน่วยตารางไมโครเมตร จะพบจุดบางจุดที่มีค่าความลึกมากแต่ไม่ได้หมายความว่าโครงสร้างรูพรุนของชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ของชิ้นงานนั้นจะถูกทำลายอย่างมาก ในกรณีของการใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์ 10°C ที่ให้ค่าความลึกมากกว่าอุณหภูมิ 40°C แต่เมื่อพิจารณาข้อมูลจากรูปที่ 8 ร่วมด้วยก็จะเห็นได้ชัดเจนขึ้นว่าโครงสร้างรูพรุนไม่ได้ถูกทำลายอย่างมากแต่อย่างใด ดังความหมายที่ได้

อธิบายไว้ข้างต้น ในหัวข้อนี้จึงพอพิจารณาได้ว่าการใช้กรดผสมเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะให้ความหนาของชั้นออกไซด์ที่เคลือบผิวกันและพื้นผิวจะมีความสม่ำเสมอหรือความราบเรียบมากถ้าใช้อุณหภูมิในการอโนไดซ์ 10°C จากงานวิจัยของ Choudhary และคณะ [19] ใช้กรดออกซาลิกเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำการเพิ่มความต่างศักย์จะให้ความสัมพันธ์ของค่าความหนาเฉลี่ย (Average thickness) ของชั้นออกไซด์กับค่าความหยาบเฉลี่ย (Average roughness) แบบแปรผันตรง โดยจะตรงกันข้ามกับงานวิจัยของ Lu และคณะ [18] ซึ่งใช้กรดผสมระหว่างกรดมาลิกและกรดซัลฟิวริกเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำการเพิ่มอุณหภูมิจะให้ความสัมพันธ์ของค่าความหนาและความหยาบแบบแปรผกผัน โดยทั่วไปการเพิ่มความต่างศักย์และอุณหภูมิจะส่งผลต่อการเร่งอัตราการสร้างชั้นออกไซด์ แต่อุณหภูมิที่สูงมากไปจะเร่งอัตราการละลายของชั้นออกไซด์ด้วยเช่นกัน งานวิจัยในที่นี้เมื่อใช้กรดผสมระหว่างกรดซิตริกและกรดซัลฟิวริกเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่าความหนาจะใกล้เคียงกัน แม้ค่าความหยาบจะไม่ได้วัดค่าโดยตรงแต่จากรูปที่ 8 พิจารณาได้ว่ามีแนวโน้มสูงขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากพบขดแหลมและหลุมลึกของชั้นออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ผลการทดลองในที่นี้จึงมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Choudhary และคณะ [19] และ Lu และคณะ [18] ในแง่ที่ว่า การอโนไดซ์ค่าความหนาของชั้นออกไซด์จะไม่เพิ่มขึ้นตามค่าอุณหภูมิแต่จะเพิ่มขึ้นตามค่าความต่างศักย์ ส่วนในกรณีของค่าความหยาบของชั้นออกไซด์นั้นจะเพิ่มขึ้นเสมอ

3.4 ลักษณะสัณฐานของออกไซด์ AA6061 เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสมระหว่างกรดซิตริกและกรดซัลฟิวริก

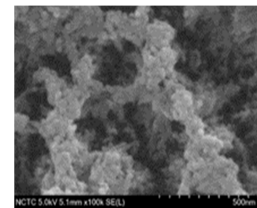
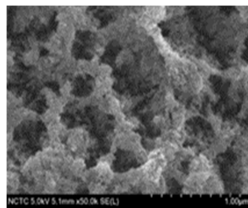
รูปที่ 10 โครงสร้างพื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการอโนไดซ์โดยใช้อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสมระหว่างกรดซิตริกและกรดซัลฟิวริกเท่ากับ 0.166, 0.332, 0.664, 0.996, 1.328 และ 1.660 กรัมต่อมิลลิลิตร ด้วยกำลังขย 50,000 เท่า และ 100,000 เท่า เงื่อนไขการอโนไดซ์ใช้อุณหภูมิ 40°C เวลา 25 นาที และความต่างศักย์ 24 โวลต์ การใช้อุณหภูมิ 40°C ในการอโนไดซ์ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้องเล็กน้อยแม้จะช่วยเร่งอัตราการสร้างชั้นออกไซด์ แต่ก็พบปัญหาการละลายของชั้นออกไซด์ได้ง่ายเช่นกัน ในงานวิจัยของ Elais และคณะ [20] เมื่อทำการอโนไดซ์ด้วยกรดผสมระหว่างกรดทาร์ทาริกและกรดซัลฟิวริกภายใต้ค่าความต่างศักย์เท่ากับ 14 โวลต์ เป็นเวลา 26 นาที ที่อุณหภูมิ 37°C ก็พบลักษณะการสูญเสียชั้นออกไซด์เหมือนดังที่กล่าวมา การทดลองในส่วนนี้มีจุดประสงค์เพื่อวิเคราะห์ว่าการเพิ่มอัตราส่วนของกรดซิตริกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลมากน้อยแค่ไหนต่อการทำอโนไดซ์ที่อุณหภูมิสูง เพื่อหวังถึงประโยชน์ในการอโนไดซ์ที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่จำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งจากรูปเห็นได้ชัดเจนว่าโครงสร้างรูพรุนของออกไซด์ยังคงถูกทำลายเนื่องจากผลของการใช้อุณหภูมิสูง และการเพิ่มอัตราส่วนของกรดซิตริกไม่ได้ส่งผลต่อการคงสภาพของโครงสร้างรูพรุนแต่อย่างใด

อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตร
(กรัมต่อมิลลิลิตร)

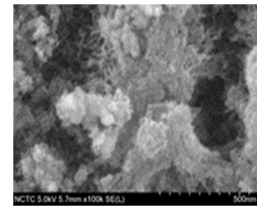
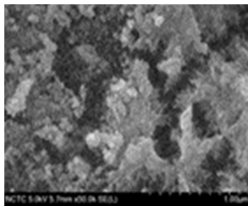
กำลังขยาย 50,000 เท่า

กำลังขยาย 100,000 เท่า

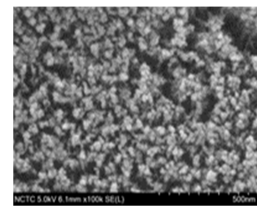
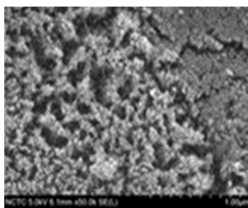
0.166



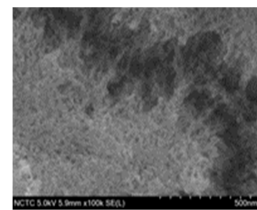
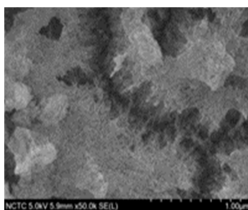
0.332



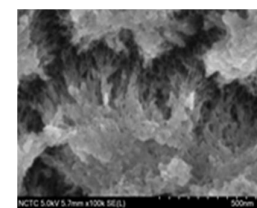
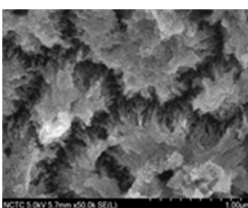
0.664



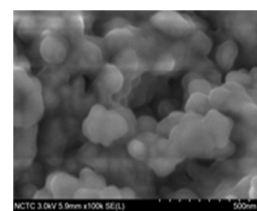
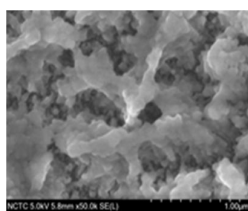
0.996



1.328



1.660



รูปที่ 10 FE-SEM ของอลูมิเนียมอัลลอย AA6061 เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสม

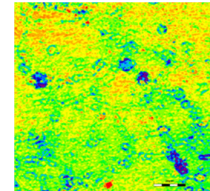
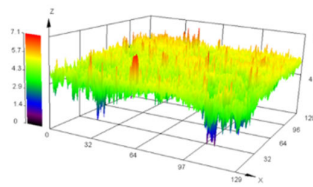
จากการวิเคราะห์ในรูปที่ 10 ข้างต้น จะได้ยืนยันผลให้ชัดเจนในการเกิดโครงสร้างรูพรุนที่เป็นชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ได้ด้วยรูป 3 มิติ ดังรูปที่ 11 ซึ่งพบว่าทุกอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสมที่มากกว่า

0.166 กรัมต่อมิลลิตร จะให้ลักษณะชั้นอนุเมเนียมออกไซด์ที่ถูกทำลายโครงสร้างอย่างชัดเจน สังเกตได้ว่าปรากฏหลุมลึก (จุดสีดำหรือสีน้ำเงิน) และขอบแหลม (สีแดง) ค่อนข้างมากกว่าเมื่อเทียบกับผลที่ได้ในรูปที่ 8 และ 9

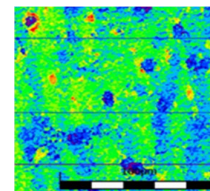
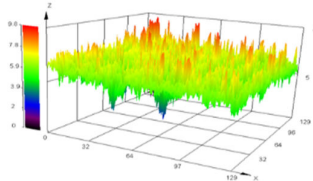
อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตร

(กรัมต่อมิลลิตร)

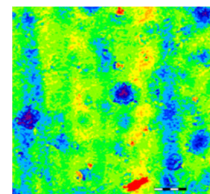
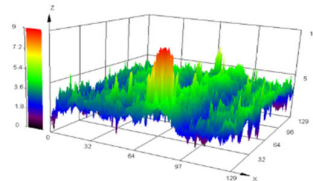
0.166



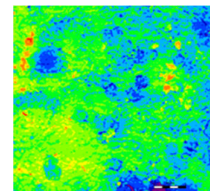
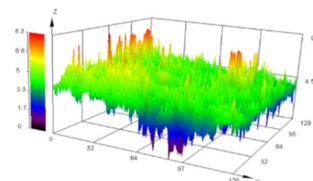
0.332



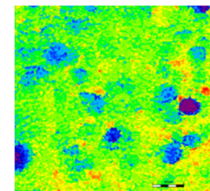
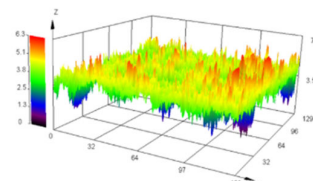
0.664



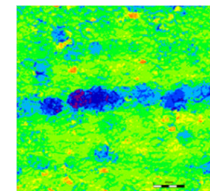
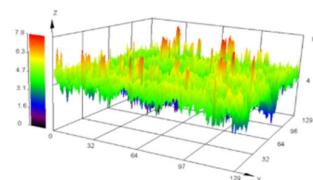
0.996



1.328



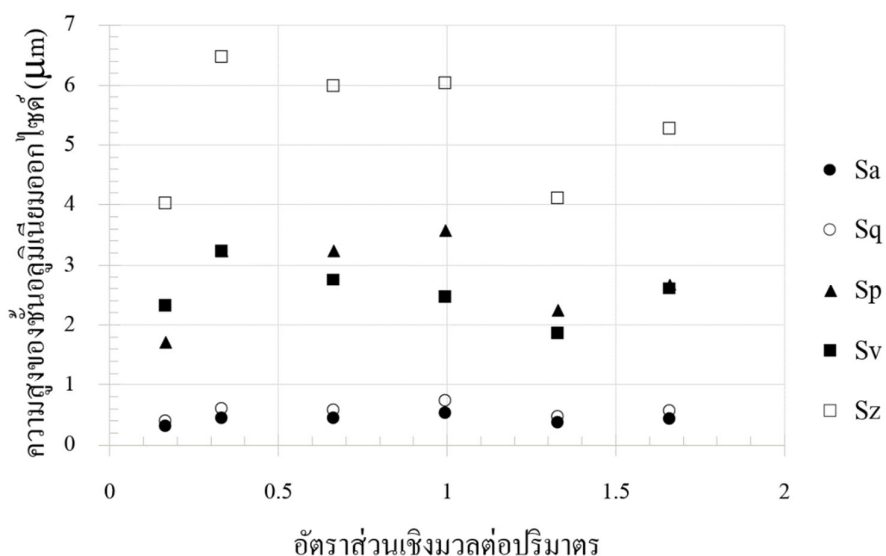
1.660



รูปที่ 11 LSM ของอนุเมเนียมอัลลอย AA6061 เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสม

จากรูปที่ 12 ค่าเฉลี่ยความสูงของชั้นอนุเมเนียมออกไซด์ทุกค่าอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรในการโอนไดซ์มีค่าใกล้เคียงกันกับข้อมูลในรูปที่ 9 คือไม่เกิน 1 ไมโครเมตร โดยประมาณ แต่ค่าความลึกและขอบแหลม

ของชั้นอนุเมียนมออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มค่าอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตร การใช้อุณหภูมิสูงหรือการใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดมากเกินไป จะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของไฮโดรเจนไอออน ทำให้อัตราการสลายตัวของชั้นออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เดียวกันอัตราการสร้างชั้นออกไซด์ก็พยายามจะเกิดขึ้นรวดเร็วเช่นกัน ดังนั้นระบบการสร้างชั้นออกไซด์จึงเป็นไปอย่างปั่นป่วน ความสม่ำเสมอบริเวณพื้นผิวจึงต่ำ ที่บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นออกไซด์กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงมีความไม่ราบเรียบหรือความหยาบมาก สิ่งนี้ส่งผลต่อความไม่สม่ำเสมอของสนามไฟฟ้าตรงรอยต่อ ทำให้ชั้นออกไซด์มีโอกาสเกิดหลุมได้มากขึ้น [21] ซึ่งสามารถเห็นความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 11 และการกระจายตัวของค่า S_p , S_v และ S_z ในรูปที่ 12 มีแนวโน้มสูงขึ้นและมีความมากกว่าเมื่อเทียบกับรูปที่ 9



รูปที่ 12 ค่าความสูงและความลึกของชั้นอนุเมียนมออกไซด์เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดผสม

ด้วยเหตุนี้จึงกล่าวได้ว่าอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรของกรดซิตริกและกรดซัลฟิวริกที่มากกว่า 0.166 กรัมต่อมิลลิลิตร ในสภาวะอุณหภูมิในการโอโนไดซ์ 40°C ไม่ได้ช่วยส่งเสริมความมีคุณภาพของชั้นอนุเมียนมออกไซด์ มีเพียงลักษณะการถูกทำลายอย่างชัดเจนในทุกๆอัตราส่วนซึ่งจะส่งผลต่อค่าความหยาบที่จะมีค่าสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Itsaree และคณะ [9] ที่มีการใช้กรดผสมระหว่างกรดบอริกกับซัลฟิวริก และกรดซิตริกกับซัลฟิวริก ด้วยอัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรในช่วง 0.562 – 2.789 กรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของกรดบอริกหรือกรดซิตริกแล้วไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะของชั้นออกไซด์อย่างมีนัยสำคัญเช่นกัน ดังนั้นจึงต้องพิจารณาหาความเหมาะสมของสภาวะการทำโอโนไดซ์ต่อไป

4. บทสรุป

งานวิจัยนี้ได้เปิดเผยสถานะของการออกไซด์ที่ไม่รุนแรง แต่ยังสามารถส่งเสริมโครงสร้างรูพรุนของชั้นออกไซด์ที่มีการเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบให้มีพื้นผิวค่อนข้างสม่ำเสมอโดยปรากฏโครงสร้างที่ถูกทำลายน้อย เป้าหมายเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิวออกไซด์ให้มีความแข็งแรง ความต้านทานการกัดกร่อน และความทนต่อการเสียดสี เพิ่มขึ้น กระบวนการออกไซด์ของชั้นงานออกไซด์ให้มีความแข็งแรง การเปลี่ยนแปลงตัวแปร ดังนี้ 1) ชนิดของกรด 2) อุณหภูมิ และ 3) อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตร หลังจากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะความลึกและยอดแหลมของชั้นเคลือบออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค FE-SEM และ LSM ผลการวิเคราะห์ในหลายส่วนประกอบกันปรากฏว่า การใช้กรดเดียวเป็นกรดซัลฟิวริกด้วยอุณหภูมิออกไซด์ 20°C หรือการใช้กรดผสมที่อัตราส่วนเชิงมวลต่อปริมาตรเท่ากับ 0.166 กรัมต่อมิลลิกรัม ด้วยอุณหภูมิออกไซด์ไม่เกิน 30°C ทั้งสองเงื่อนไขข้างต้นใช้ความต่างศักย์ 24 โวลต์ เวลา 25 นาที เป็นสถานะหนึ่งที่มีความเหมาะสมที่สามารถใช้ในการออกไซด์ออกไซด์ออกไซด์

เอกสารอ้างอิง

- [1] T. Chowwanonthapunya, C. Peeratatsuwan and W. Suphamitmongkol, "Review of Corrosion of Carbon Steel in CO₂ – Containing Environment of the Oil and Gas Industry: Mechanism Understanding to Prediction Model," Pathumwan Academic Journal, Vol. 5, No. 14, 2015, pp. 31-41.
- [2] X. Meng, G. Wei, X. Zhao and H. Ge, "Study on anodic oxidation of 2024 aluminum alloys in sulfuric-citric acid," Material Science Forum Journal, Vol. 788, 2014, pp. 236-242.
- [3] A.M.M. Jani, D. Losic and N.H. Voelcker, "Nanoporous anodic aluminum oxide: advances in surface engineering and emerging application," Progress in Materials Science, Vol. 58, No. 5, 2013, pp. 636-704.
- [4] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," Journal of Applied Physics, Vol. 84, No. 11, 1998, pp. 6023-6026.
- [5] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn and U. Gösele, "Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule," Nano Letters, Vol. 2, No. 7, 2002, pp. 677-680.
- [6] A.L. Friedman, D. Brittain and L. Menon, "Roles of pH and acid type in the anodic growth of porous alumina," The Journal of Chemical Physics, Vol. 127, No. 15, 2007, pp. 154717.
- [7] S. Ono, M. Saito and H. Asoh, "Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes," Electrochimica Acta, Vol. 51, No. 5, 2005, pp. 827-833.

- [8] G.D. Sulka and W.J. Stepniowski, "Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures," *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 14, 2009, pp. 3683-3691.
- [9] I. Itsaree, J. Somjai, M. Narissara, K. Seppo and W. Jessada, "Anodizing parameters for superheated slurry cast 7075 aluminum alloys," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 29, 2019, pp. 1200-1210.
- [10] C.K. Chung, M.W. Liao, H.C. Chang and C.T. Lee, "Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization," *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 5, 2011, pp. 1554-1558.
- [11] Y. Song, L. Jiang, W. Qi and C. Lu, "High-field anodization of aluminum in concentrated acid solutions and at higher temperatures," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 673, 2012, pp. 24-31.
- [12] L. Yi, L. Zhiyuan, C. Shuoshuo, H. Xing and H. Xinhua, "Novel AAO films and hollow nanostructures fabricated by ultra-high voltage hard anodization. *Chemical Communications*," Vol. 46, No. 2, 2009, pp. 309-311.
- [13] M. Mehdizade, M. Soltanieh and A.R. Eivani, "Investigation of anodizing time and pulse voltage modes on the corrosion behavior of nanostructured anodic layer in commercial pure aluminum," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 358, 2019, pp. 741-752.
- [14] I. Vrublevsky, V. Parkoun and J. Schreckenbach, "Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique," *Applied Surface Science*, Vol. 242, No. 3-4, 2005, pp.333-338.
- [15] P.R. Reddy, K.M. Ajith and N.K. Udayashankar, "Micro and nanoindentation analysis of porous anodic alumina prepared in oxalic and sulphuric acid," *Ceramics International*, Vol. 42, No. 15, 2016, pp. 17806-17813.
- [16] M.P. Proenca, C.T. Sousa, D.C. Leitao, J. Ventura, J.B. Sousa and J.P. Araujo, "Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, No. 47-51, 2008, pp. 5238 - 5240.
- [17] V. Moutarlier, M.P. Gigandet and J. Pagetti, Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate and chromic media," *Applied Surface Science*, Vol. 206, No. 1-4, 2003, pp. 237-249.

- [18] J. Lu, G. Wei, Y. Yu, C. Guo and L. Jiang, "Aluminum alloy AA2024 anodized from the mixed acid system with enhanced mechanical properties," *Surfaces and Interfaces*, Vol. 13, 2018, pp. 46-50.
- [19] R.K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S. Kumar and J.K. Chakravartty, "Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 283, 2015, pp.135-147
- [20] R. Elaish, M. Curioni, K. Gowers, A. Kasuga, H. Habazaki, T. Hashimoto and P. Skeldon, "Effect of fluorozirconic acid on anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in sulphuric and tartaric-sulphuric acids," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 342, 2018, pp. 233 - 243.
- [21] T.T. Kao and Y.C. Chang, "Influence of anodization parameters on the volume expansion of anodic aluminum oxide formed in mixed solution of phosphoric and oxalic acids," *Applied Surface Science*, Vol. 288, 2014, pp. 654-659.