

کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه سازی ترکیب شیمیایی و سختی پوشش اکسید آلومینیمی ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی

بابک قربانیان^۱، محمد تجلی^{۲*}، سید محمد موسوی خوئی^۳، حسین توکلی^۴
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۳۰، ش.ص: ۸۲-۶۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۲

چکیده

یکی از مهم ترین روش های تولید مواد و پوشش های اکسیدی، اکسیداسیون به روش پلاسمای الکترولیتی (PEO) است. پوشش های ایجاد شده بر روی آلومینیم در روش PEO دارای دو آلترویی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ می باشد که پوشش های حاوی آلترویی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای سختی و مقاومت به سایش بهتری هستند. بنابراین هدف اصلی تحقیق حاضر، بهینه سازی آلترویی اکسید آلومینیم در جهت افزایش مقدار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پوشش ایجاد شده به روش PEO است. در تحقیق حاضر از آلومینیم ۱۰۵۰ به عنوان فلز پایه و از موادی چون هیدرو اکسید پتاسیم، پیروفسفات سدیم و آلومینات سدیم به عنوان مواد تشکیل دهنده الکترولیت استفاده شد. برای بهینه سازی داده ها از روش طراحی آزمایش RSM و به کمک نرم افزار Design Expert 7 استفاده شد که مقدار هیدراکسید پتاسیم، پیروفسفات سدیم و آلومینات سدیم متغیرهای مستقل تحقیق و سختی و نسبت بلندترین پیک آلترویی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به بلندترین پیک آلترویی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ متغیر وابسته تحقیق هستند. نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد که ترکیب الکترولیت بهینه در جهت بیشترین مقدار فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای ۲/۹ گرم بر لیتر KOH، ۱/۱۵ گرم بر لیتر پیروفسفات سدیم و ۰/۳۴ گرم بر لیتر آلومینات سدیم است که نسبت شدت پیک $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (در آزمون XRD) بر پیک $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در حالت بهینه ۰/۶۲۲ و مقدار سختی ۱۶۴۸ ویکرز می باشد.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون به روش پلاسمای الکترولیتی، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

^۱ - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

^۲ - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۳ - دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

^۴ - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

*- نویسنده مسئول مقاله: m_tajally@semnan.ac.ir

پیشگفتار

اکسیداسیون به روش پلاسمای الکترولیتی (PEO)، فرآیندی برای تبدیل شیمیایی سطح فلز به یک پوشش سخت اکسیدی است [۱-۳]. آلومینیم با توجه به خواصی مانند مقاومت به خوردگی بالا و نسبت استحکام به وزن بالا کاربردهای گسترده‌ای در صنایع هوا و فضا و خودرو سازی دارد. با این حال علاوه بر داشتن خواص مناسب ذکر شده کمبودهایی مانند سختی کم، مقاومت به سایش پایین و همچنین ضریب اصطکاک بالا، باعث ایجاد محدودیت‌هایی در استفاده از آلیاژهای آلومینیم شده است [۴-۵]. هنگامی که لایه PEO بر سطح آلومینیم اعمال شود، پوششی از جنس Al_2O_3 بر سطح نمونه ایجاد می‌گردد که این پوشش باعث ایجاد عملکرد مناسب [۶]، مقاومت حرارتی بالا [۷] و خواص دی الکتریکی [۸] مناسب در نمونه می‌شود [۹].

اکسید آلومینیوم، یکی از ترکیبات غیرآلی با فرمول شیمیایی Al_2O_3 می‌باشد که نام‌های تجاری متنوعی مانند آلومینا، کوراندوم و غیره دارد. این ماده دارای دمای ذوب بسیار بالایی در حدود ۲۰۵۴ درجه سانتیگراد و از لحاظ شیمیایی بسیار پایدار است [۱۰]. این ویژگی، باعث می‌شود تا از این ماده در کاربردهایی استفاده شود که در آن نیاز به تحمل دمایی بالاست. سختی، استحکام و مقاومت به سایش این ماده، امکان استفاده از آن را به عنوان پایه کاتالیست و کاشت بیولوژیکی افزایش داده است [۱۱-۱۲].

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در طی فرآیند پلاسمای الکترولیتی دو آلوتروپی $\alpha-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ ایجاد می‌شود که میزان تشکیل هر یک از این آلوتروپی‌ها به پارامترهایی چون ویژگی‌های الکترولیت، جریان، ولتاژ و... وابسته است و همواره میزان آلوتروپی $\gamma-Al_2O_3$ بیش‌تر می‌باشد [۱۲-۱۶].

لایه اکسید ایجاد شده بر روی سطح آلیاژهای آلومینیوم را می‌تواند به دو زیر لایه تقسیم کرد [۱۷-۱۹]:
۱- لایه متخلخل سطحی: این لایه حاوی $\gamma-Al_2O_3$ با سختی بین ۵۰۰-۱۰۰۰ HV و ویژگی‌های مکانیکی

ضعیف (به ویژه از نظر سایش) است. این لایه در این مقاله به عنوان "لایه متخلخل" نامیده می‌شود.

۲- لایه داخلی: این لایه بین لایه متخلخل و فلز زمینه قرار دارد که حاوی $\gamma-Al_2O_3$ و همچنین $\alpha-Al_2O_3$ است که سختی این لایه به علت حضور $\alpha-Al_2O_3$ بین ۹۰۰-۲۰۰۰ Hv است و خواص مکانیکی بسیار خوبی دارد. این لایه معمولاً به عنوان "لایه فشرده" توصیف می‌شود.

روش سطح پاسخ (RSM^1) مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که برای مدل کردن و تجزیه و تحلیل مسائلی که در آن متغیر پاسخ تحت تأثیر چندین متغیر مستقل است، بسیار مفید می‌باشد و هدف از آن بهینه کردن متغیرهای پاسخ است [۲۱-۲۳]. روش سطح پاسخ یک ابزار مفید برای توصیف شاخص‌های کیفی در طول فرایند می‌باشد [۲۳-۲۵]. در این فرآیند پارامتر پاسخ در یک مقیاس ثابت مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در بیش‌تر مسائل کاربردی بیش از یک عامل در کیفیت و عملکرد یک محصول دخالت دارند که این عوامل باید مورد بررسی قرار گیرند. در بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ، متغیرهای ورودی به عنوان متغیرهای مستقل تعریف می‌شوند و تأثیر این متغیرها بر متغیرهای خروجی (وابسته) مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۲۶]. مهم‌ترین مزیت RSM کاهش تعداد آزمایش‌ها، برای ارزیابی پارامترهای چندگانه و روابط متقابل آن‌هاست [۲۷].

بنابراین آنچه بیان شد در مقاله حاضر تلاش شد تا با بهبود خواص پوشش سرامیکی، سختی نمونه، افزایش یابد. یکی از راه‌های ایجاد سختی زیاد، افزایش مقدار آلوتروپی $\alpha-Al_2O_3$ است چرا که با افزایش آلوتروپی $\alpha-Al_2O_3$ نسبت به $\gamma-Al_2O_3$ سختی نمونه‌ها می‌تواند تا ۲۰۰۰ ویکرز افزایش پیدا کند. در همین راستا در مقاله حاضر تلاش شد تا علاوه بر بهینه‌سازی پوشش در جهت افزایش سختی به کمک روش طراحی آزمایش RSM، ارتباط بین سختی و افزایش آلوتروپی $\alpha-Al_2O_3$ را بررسی نمود.

در پژوهش حاضر از نرم افزار طراحی آزمایش Design Expert 7، آزمون پراش پرتو ایکس به منظور شناسایی فازها و سختی سنجی استفاده شده است.

¹ -Response Surface Methodology

مواد و روش‌ها

بود. یک مخزن پلیمری به عنوان محفظه نگهدارنده الکترولیت، یک سیستم خنک کننده، دو صفحه فلزی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ (که به کمک یک میله فلزی با هم اتصال پیدا کرده بودند) به عنوان کاتد و یک میله فلزی از جنس فولاد زنگ نزن به عنوان نگه‌دارنده نمونه (آند) استفاده شد [۲۸]. برای ایجاد اتصال بین نمونه و نگهدارنده سوراخی با قطر ۳/۴ میلی‌متر در نمونه آلومینیومی ایجاد شد و نگهدارنده در سوراخ قرار گرفت.

الکترولیت یک محلول آبی حاوی آلومینات سدیم (۶-۰ گرم بر لیتر) تولید شرکت مرک با درصد خلوص ۹۹/۹ درصد، پتاسیم هیدرواکسید (۰-۳ گرم بر لیتر) تولید شرکت آلدریچ با درصد خلوص ۹۹/۹ درصد و پیروفسفات سدیم (۰-۳ گرم بر لیتر) تولید شرکت مرک با درصد خلوص ۹۹/۹ درصد است. حجم الکترولیت نهایی ۲ لیتر بود.

قرارگرفت. در روش RSM برای هر متغیر وابسته، مدلی تعریف شده که اثرات اصلی و متقابل فاکتورها را بر روی هر متغیر جداگانه بیان می‌کند. مدل کلی سطح پاسخ چند متغیره به صورت معادله ۱ می‌باشد. در مدل مذکور، Y پاسخ پیش‌بینی شده، b_0 ضریب ثابت، b_i اثر خطی، b_{ij} اثرات مربعات و b_{ij} اثرات متقابل است [۲۷].

$$Y_n = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

در روش RSM از طرح باکس بنکن (BBD) برای تعیین کد استفاده شد. بر اساس طرح باکس بنکن کدهای اختصاص یافته برای متغیرهای مستقل در آزمایش حاضر به شرح جدول ۱ می‌باشد.

طرح آماری باکس بنکن^۱ با استفاده از نرم افزار Design Expert با سه متغیر مستقل میزان تغییرات آلومینات سدیم در محدوده ۰-۶ گرم بر لیتر، پتاسیم هیدرواکسید در محدوده ۰-۳ گرم بر لیتر و پیروفسفات سدیم در محدوده ۰-۳ گرم بر لیتر به کار برده شد.

در این پژوهش از آلومینیم ۱۰۵۰ به عنوان فلز زمینه استفاده شد که ترکیب شیمیایی آن حاوی ۰/۰۵٪ مس، ۰/۰۳٪ منیزیم، ۰/۳٪ آهن، ۰/۰۴٪ منگنز، ۰/۰۵٪ روی، ۰/۰۳٪ تیتانیوم، ۰/۲۴٪ سیلیسیم و مابقی آلومینیم بود. نمونه‌های آلومینیومی در ابعاد ۲۵ mm × 20 mm × 4 mm برش زده شدند. سطوح نمونه‌ها به وسیله کاغذ سمباده ضد آب کاربید سیلیسیم تا گرید ۱۸۰۰ سمباده‌زنی شدند. در مرحله بعدی نمونه‌ها با روش آلتراسونیک در اتانول خالص، تمیز شده و پس از آن با آب مقطر پاک و در محیط هوا قبل از فرایند PEO خشک شدند.

فرآیند PEO با استفاده از یک منبع تغذیه DC انجام شد، ولتاژ استفاده در این پژوهش ۴۷۰ ولت، جریان در حدود ۵ آمپر بر سانتی متر مربع و زمان فرآیند ۱۰ دقیقه ترکیب فاز پوشش‌ها و آلیاژهای لایه‌ای با استفاده از پراش اشعه ایکس (Digaku D / max-2500, XRD) با استفاده از تابش Cu Kα در ۴۰ و ۱۰۰ میلی آمپر و مقدار 2θ بین مقادیر ۲۰ و ۹۰ درجه بود که داده‌ها با نرم افزار HighScore (Plus) v.4.7 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. علاوه بر این سختی سطح مقطع نمونه‌ها با دستگاه میکرو سختی سنجی (Koopa UV1) و با نیروی ۵ گرم انجام شد.

طراحی آزمایش یک روش بسیار کارا، به منظور انجام آزمایشات می‌باشد، به طوری که داده‌های به‌دست آمده قابل تجزیه و تحلیل آماری بوده و نتایج در سطح اطمینان معنی‌دار ارائه گردد. روش سطح پاسخ طرح آزمایشی است که از ترکیب تکنیک‌های ریاضی و آماری به‌دست آمده و بهترین مدل ریاضی را با توجه به پارامترهای آماری از قبیل P-Value و F-Test بدست می‌آورد و نحوه تغییرات متغیرهای وابسته با متغیرهای مستقل را مورد ارزیابی قرار می‌دهد [۲۷].

اثرات اصلی و متقابل فاکتورهای آزمایشی بر مقدار پیروفسفات سدیم، هیدرواکسید پتاسیم و آلومینات سدیم با استفاده از طرح آماری RSM مورد تجزیه و تحلیل

^۱ -Box-Behnken

جدول ۱- متغیرهای مستقل و مقادیر آنها

متغیر مستقل (Independent variables)	نمادریاضی (Symbols)	سطوح متغیر (Coded levels)	
		-1	+1
KOH (g/l)	X1	0.634	2.366
Phosphate (g/l)	X2	0.634	2.366
aluminate (g/l)	X3	1.268	4.732

بنابراین، با توجه به طرح باکس بنکن با ۳ فاکتور و مقدار $C_0=6$ ، ۱۷ آزمایش مورد نیاز بود تا تأثیرات ۳ فاکتور مستقل بر روی دو پاسخ مورد بررسی قرار گیرد. شرایط ۱۷ آزمایش صورت گرفته به همراه نتایج متغیرهای وابسته $\frac{I_\alpha}{I_\gamma}$ و Hv نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

متغیرهای وابسته نیز نسبت بلندترین پیک آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به شدت بلندترین پیک آلوتروپی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\frac{I_\alpha}{I_\gamma}$) و سختی (Hv) است. تعداد آزمایش‌ها (N) برای طراحی باکس بنکن از فرمول $N=2k(k-1)+C_0$ محاسبه می‌شود که در آن k تعداد فاکتورها و C_0 تعداد نقاط مرکزی است که معمولاً ۳-۶ در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۲- طراحی آزمایش به کمک روش RSM به همراه نتایج بدست آمده از آزمون XRD و سختی

	X1(g/l)	X2(g/l)	X3(g/l)	ولتاژ (ولت)	زمان (دقیقه)	$\frac{I_\alpha}{I_\gamma}$	سختی (ویکرز)
1	0	1.5	3	470	10	0.0301	801
2	1.5	1.5	3	470	10	0.1833	1008
3	0.608095	2.391905	1.216189	470	10	0.0283	799
4	0.608095	0.608095	1.216189	470	10	0.0262	798
5	3	1.5	3	470	10	0.5781	1620
6	0.608095	2.391905	4.783811	470	10	0.0358	809
7	1.5	1.5	3	470	10	0.1325	925
8	2.391905	0.608095	1.216189	470	10	0.4912	1550
9	1.5	3	3	470	10	0.024	782
10	0.608095	0.608095	4.783811	470	10	0.015	738
11	2.391905	2.391905	1.216189	470	10	0.0779	802
12	1.5	1.5	3	470	10	0.1084	841
13	2.391905	2.391905	4.783811	470	10	0.0106	725
14	2.391905	0.608095	4.783811	470	10	0.3821	1410
15	1.5	0	3	470	10	0.0967	825
16	1.5	1.5	3	470	10	0.1431	965
17	1.5	1.5	0	470	10	0.1422	952
18	1.5	1.5	6	470	10	0.1311	912

نتایج و بحث

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}} = -0.27426 + 0.20329X_1 + 0.24804X_2 + 0.022069X_3 - 0.13472X_1X_2 - 0.014342X_1X_3 + 0.00499167X_2X_3 + 0.063596X_1^2 - 0.044737X_2^2 - 0.00270648X_3^2 \quad (2)$$

که $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ پاسخ پیش بینی شده برای نسبت شدت بلندترین پیک آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به شدت بلندترین پیک آلوتروپی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ است و X_1 ، X_2 و X_3 به ترتیب مقدارهای کد شده برای مقدار KOH، پیروفسفات سدیم و آلومینات سدیم می‌باشد. آنالیز رگرسیون داده‌ها نشان داد که در صورت حضور هر سه عامل مقدار پیروفسفات سدیم به عنوان فاکتور اصلی بیشترین تأثیر را بر نسبت شدت بلندترین پیک آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به شدت بلندترین پیک آلوتروپی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ داشت. به عبارتی، مقدار پیروفسفات سدیم بود که میزان $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را کنترل کرد. از طرفی کمترین تأثیر مربوط به آلومینات سدیم بود.

دستیابی به R^2 (ضریب تعیین مدل)، R^2 -Adjusted (ضریب تعیین مدل استاندارد شده) و P-value (سطح معناداری) بهینه ($R^2 > 0.8$, R^2 -Adjusted > 0.9 , P-value < 0.05) در برازش مدل‌ها، بیانگر ایده آل بودن مدل‌های RSM ترسیم شده می‌باشد. به عبارت دیگر، بهینه بودن این پارامترها نشانگر وجود همبستگی بالای بین مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده است [۲۷].

مدل نسبت شدت پیک آلوتروپی‌های مختلف ($\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$)

F-value (آماره برابری میانگین‌ها) حاصل از ضرایب پاسخ (متغیر وابسته $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$) نشان داد که ضرایب خطی X_1 و X_2 ، ضریب درجه دوم X_1^2 و ضریب اثرات متقابل X_1X_2 در سطح احتمال پنج درصد معنی‌دار بودند. در واقع، نتایج تجزیه واریانس با مدل پیش‌بینی شده برای متغیر وابسته $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ ، معنی‌دار بود (جدول ۳) بر این اساس، مدل‌های برازش شده برای پاسخ بدست آمده $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ به شرح زیر است:

جدول ۳- تجزیه واریانس اثر متغیرهای مستقل بر $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$

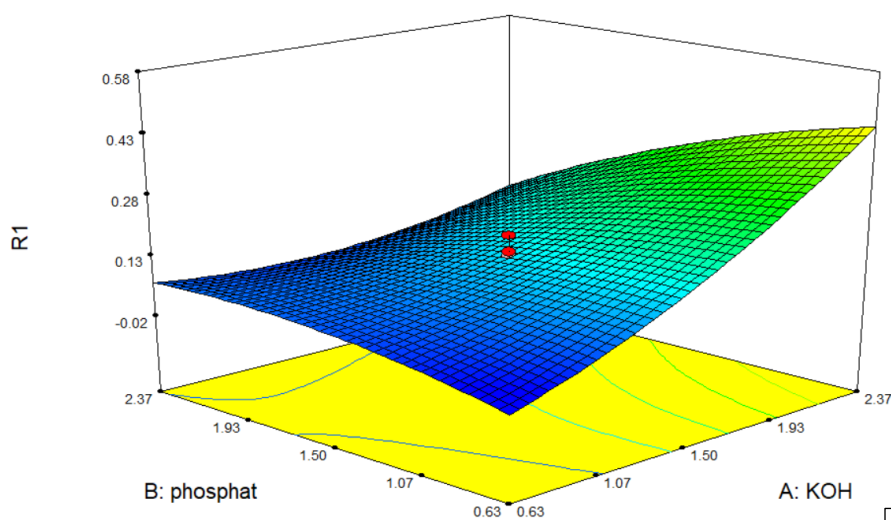
	مجموع مربعات (Sum of Squares)	درجه آزادی Df	میانگین مربعات (Mean Square)	F-value	p-value
Model	0.44	9	0.049	10.87	0.0013
X1	0.23	1	0.23	51.79	0.0001
X2	0.056	1	0.056	12.53	0.0076
X3	0.0028	1	0.0028	0.63	0.4513
X_1^2	0.031	1	0.031	6.95	0.0299
X_2^2	0.015	1	0.015	3.44	0.1008
X_3^2	0.00091	1	0.00091	0.20	0.6655
X1X2	0.082	1	0.082	18.15	0.0028
X1X3	0.0037	1	0.0037	0.82	0.3909
X2X3	0.0045	1	0.0045	0.100	0.7603
R^2 -Adjusted R^2	0.9598-0.8864				

نتایج بدست آمده از این شکل افزایش مقدار KOH نسبت $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ را کنترل کرده و مقدار آلومینات تاثیری در آلوتروپی آلومینای ایجاد شده نداشت. شکل ۱ (ج) نشان دهنده تاثیر متقابل X2 و X3 است. داده های بدست آمده از این بخش نشان می دهد که اثر متقابل دو عامل آلومینات سدیم و پیروفسفات سدیم کنترل کننده نسبت $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ نیستند چرا که مقادیر بدست آمده در مقدار ثابت KOH بسیار نزدیک به هم بودند. بنابراین نتایج نشان می دهد که در بررسی تاثیرات متقابل، KOH کنترل کننده نسبت $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ بود.

نمودار سه بعدی $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ براساس متغیرهای X1-X3 در شکل ۱ نشان داده شده است. در هر نمودار، اثر متقابل دو فاکتور مستقل بر روی صفت اندازه گیری شده، مشخص بود. بنابراین، بیشترین مقدار هر نمودار در ارتباط با بهینه اثرات متقابل دو فاکتور مستقل بر پارامتر مربوطه بود. بنابر شکل ۱ (الف) که به بررسی اثر متقابل X1 و X2 می پردازد؛ در مقدار ثابت آلومینات با افزایش مقدار KOH نسبت $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ افزایش پیدا کرد و در مقدار $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ ۲/۳۷ گرم بر لیتر بیشترین مقدار حاصل شد. شکل ۱ (ب) اثر متقابل X1 و X3 را نشان می دهد. بر اساس

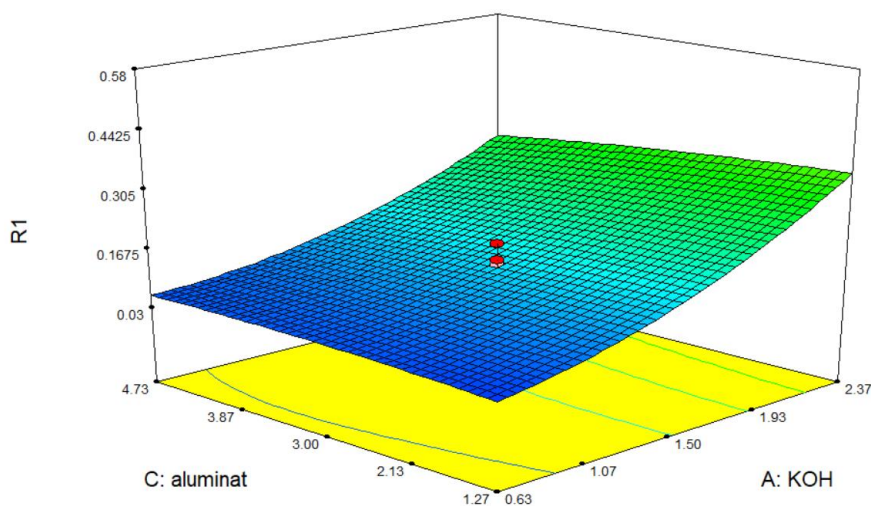
Design-Expert® Software

R1
0.5781
0.0106
X1 = A: KOH
X2 = B: phosphat
Actual Factor
C: aluminat = 3.00



الف

R1
0.5781
0.0106
X1 = A: KOH
X2 = C: aluminat
Actual Factor
B: phosphat = 1.50



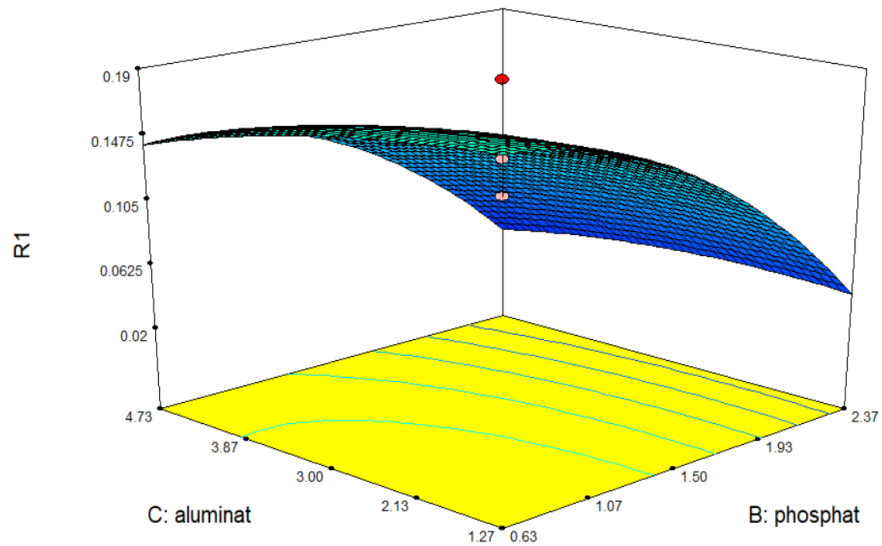
ب

Design-Expert® Software

R1
0.5781
0.0106

X1 = B: phosphat
X2 = C: aluminat

Actual Factor
A: KOH = 1.50



ج

شکل ۱- بررسی تاثیرات متقابل متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته نسبت $\frac{I\alpha}{I\gamma}$ (الف) X1 و X2 (ب) X1 و X3 (ج) X3 و X2

برای مقدار KOH، پیروفسفات سدیم و آلومینات سدیم می‌باشد. آنالیز رگرسیون داده‌ها نشان داد که در صورت حضور هر سه عامل مقدار پیروفسفات سدیم به عنوان فاکتور اصلی بیش‌ترین تأثیر را بر سختی داشته، به عبارتی مقدار پیروفسفات سدیم بود که میزان سختی را کنترل کرد. از طرفی کم‌ترین تأثیر مربوط به آلومینات سدیم بود. این نتایج با نتایج بدست آمده برای مدل $\frac{I\alpha}{I\gamma}$ هم‌راستا بود. بنابراین از نتایج بدست آمده از مدل سختی و مدل $\frac{I\alpha}{I\gamma}$ می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که با افزایش مقدار پیک آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به صورت مستقیم بر سختی و به دنبال آن بر سایش تأثیر داشت. بنابراین با بهینه کردن آلوتروپی پوشش در جهت افزایش $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌توان سختی را افزایش داد که این ارتباط یکی از مهم‌ترین دستاوردهای پژوهش حاضر بود. لازم به ذکر است که با توجه به تحقیقات یروخین (۱۹۹۹) آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در لایه متراکم وجود دارد [۱]. بنابراین افزایش مقدار آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پوشش به منزله افزایش این فاز در لایه متراکم می‌باشد.

مدل سختی

F-value حاصل از ضرایب پاسخ (متغیر وابسته سختی) نشان داد که ضرایب خطی X1 و X2، ضریب درجه دوم X1² و ضریب اثرات متقابل X1X2 در سطح احتمال پنج درصد معنی‌دار بودند. در واقع، نتایج تجزیه واریانس با مدل‌های پیش‌بینی شده از طریق روش سطح پاسخ نشان داد که مدل سختی، برای هر پاسخ معنی‌دار بود (جدول ۴) بر این اساس، مدل‌های برازش شده‌ی سختی به شرح زیر است:

$$\begin{aligned}
 H_v = & 328.70603 + 299.53068X_1 \\
 & + 421.03233X_2 + 2.92958X_3 \\
 & - 250.83333X_1X_2 \\
 & - 13.91667X_1X_3 \\
 & + 11.08333X_2X_3 \\
 & + 115.41270X_1^2 \\
 & - 65.47619X_2^2 - 2.09127X_3^2
 \end{aligned}
 \quad (۳)$$

که H_v پاسخ‌های پیش‌بینی شده برای سختی مقطع نمونه است و X1، X2 و X3 به ترتیب مقدارهای کد شده

جدول ۴- تجزیه واریانس اثر متغیرهای مستقل بر سختی

	مجموع مربعات (Sum of Squares)	درجه آزادی df	میانگین مربعات (Mean Square)	F-value	p-value
Model	1.165E+006	9	1.294E+005	8.52	0.003
X1	5.447E+005	1	5.447E+005	36.04	0.0003
X2	1.472E+005	1	1.472E+005	9.74	0.0142
X3	8077.54	1	8077.54	0.53	0.4856
X1 ²	1.030E+005	1	1.030E+005	18.73	0.0025
X2 ²	33147.32	1	33147.32	0.23	0.6439
X3 ²	541.03	1	541.03	0.15	0.7121
X1X2	2.831E+005	1	2.831E+005	6.81	0.0311
X1X3	3486.12	1	3486.12	2.19	0.1769
X2X3	2211.13	1	2211.13	0.036	0.8546
R ² -Adjusted R ²	0.9621-0.9121				

این عامل نیز به افزایش مقدار آلوتروپی α -Al₂O₃ اشاره داشت (شکل ۲ (ب)). شکل ۲ (ج) نشان دهنده تاثیر متقابل X2 و X3 بود. داده‌های بدست آمده از این بخش نشان می‌دهد که اثر متقابل دو عامل آلومینات سدیم و پیرو فسفات سدیم کنترل کننده سختی نیستند چرا که مقادیر بدست آمده در مقدار ثابت KOH بسیار نزدیک به هم بودند. بنابراین نتایج نشان داد که KOH کنترل کننده سختی بود.

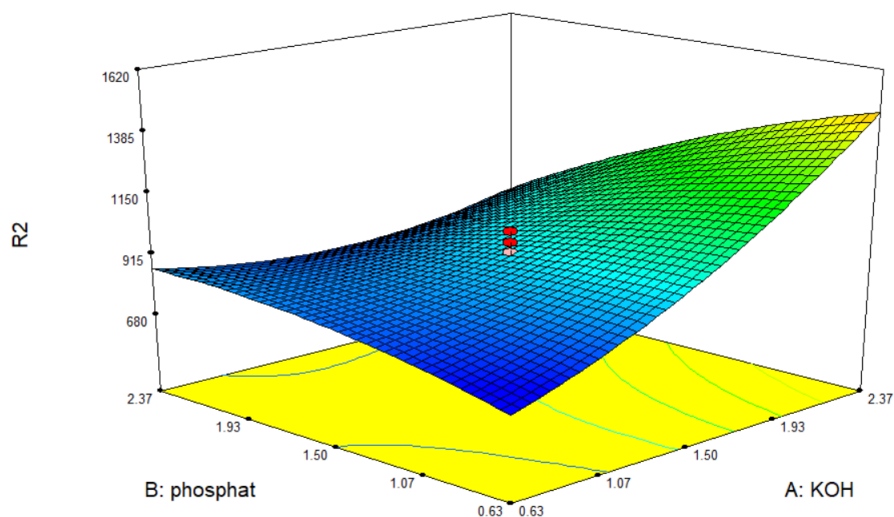
شکل ۲ نمودار سه بعدی اثرات متقابل فاکتورهای X1 تا X3 را نسبت به سختی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۲ (الف) مشخص است در تاثیر متقابل فاکتور KOH و پیرو فسفات سدیم بر حسب سختی، با افزایش مقدار KOH سختی افزایش پیدا کرد که علت این امر را می‌توان به دلیل تاثیر اثر KOH بر افزایش مقدار آلوتروپی α -Al₂O₃ دانست. علاوه بر این اثر متقابل بین فاکتورهای آلومینات سدیم و KOH تاثیر مقدار KOH بیش تر بود که

Design-Expert® Software

R2
1620
725

X1 = A: KOH
X2 = B: phosphat

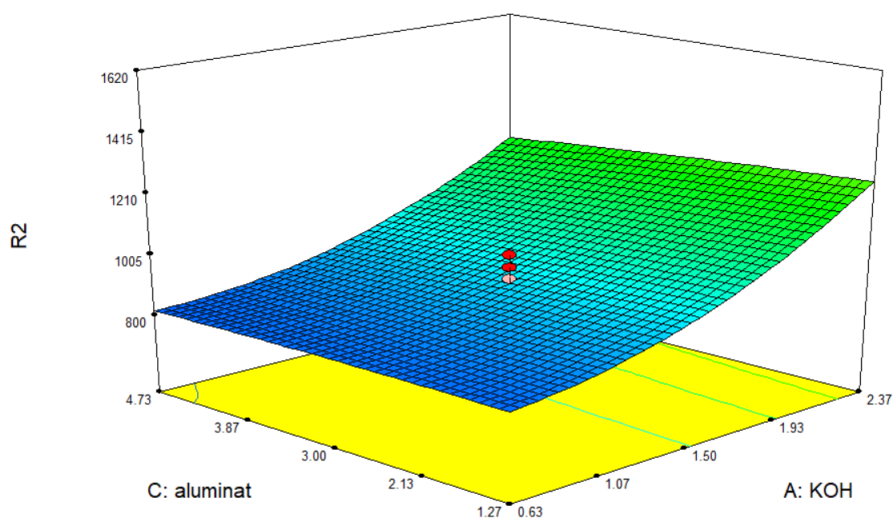
Actual Factor
C: aluminat = 3.00



الف

Design-Expert® Software

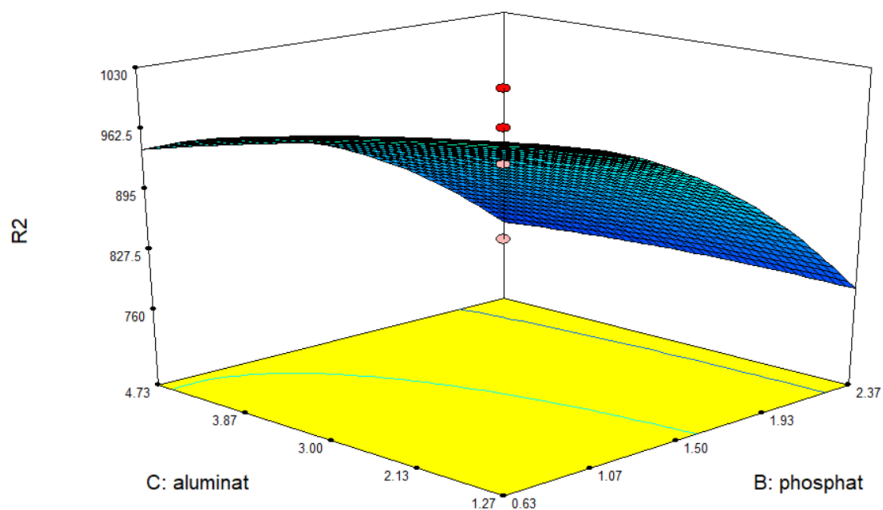
R2
 1620
 725
 X1 = A: KOH
 X2 = C: aluminat
 Actual Factor
 B: phosphat = 1.50



ب

Design-Expert® Software

R2
 1620
 725
 X1 = B: phosphat
 X2 = C: aluminat
 Actual Factor
 A: KOH = 1.50



ج

شکل ۲- بررسی تاثیرات متقابل متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته سختی (الف) X1 و X2 (ب) X1 و X3 (ج) X2 و X3

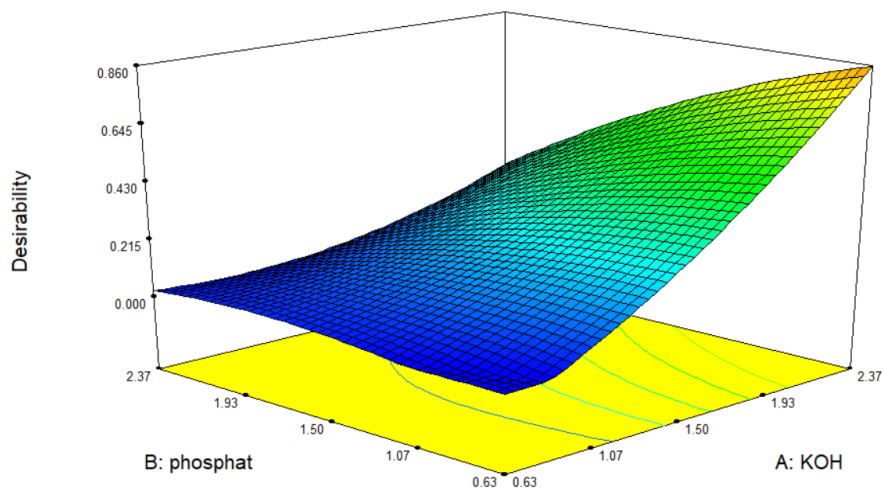
بهینه سازی همزمان متغیرها

حاصل شد. در این حالت بهینه نتایج خروجی نشان می‌دهد که نسبت $\frac{I_a}{I_y}$ برابر با ۰/۶۲۲ و مقدار سختی ۱۶۴۸ ویکرز بود که درصد دستیابی به این نتایج در حدود ۸۶٪ گزارش شد. در همین راستا برای راستی‌آزمایی نتایج خروجی تستی مشابه نتایج بهینه طراحی و انجام شد.

شکل ۳ نمودار سه بعدی تغییرات مقدار KOH و سدیم فسفات بر حسب درصد دستیابی به نمونه بهینه می‌باشد. بر اساس این نمودار بیشترین احتمال حالت بهینه در ۲/۹ گرم بر لیتر KOH، ۱/۱۵ گرم بر لیتر پیروفسفات سدیم و ۱/۱۵ گرم بر لیتر آلومینات سدیم

Design-Expert® Software

Desirability

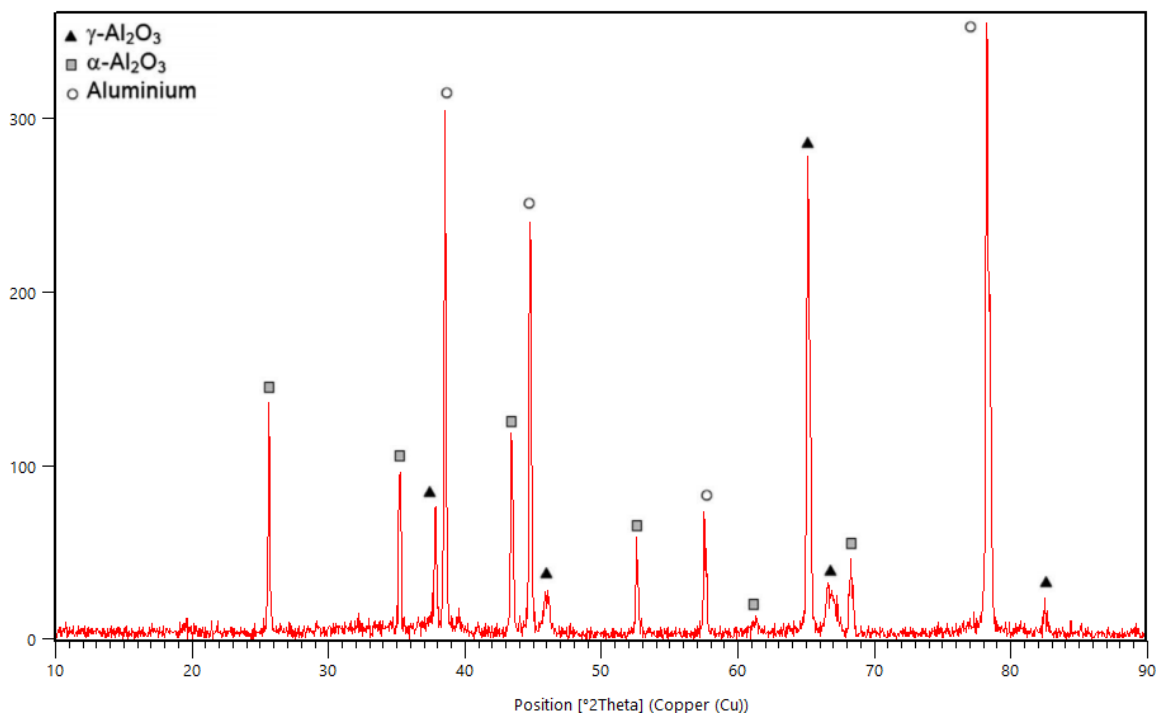
X1 = A: KOH
X2 = B: phosphatActual Factor
C: aluminat = 0.34

شکل ۳- نمودار سه بعدی تغییرات KOH و سدیم پیرو فسفات بر حسب درصد دستیابی

دارد. بنابراین، می توان این گونه بیان کرد که نتایج طراحی با نتایج راستی آزمایی همخوانی دارد. علاوه بر این میزان سختی بدست آمده نیز ۱۶۵۱ ویکرز است که این مقدار نیز با نتایج خروجی نرم افزار کم تر از ۵ درصد اختلاف دارد که این موضوع نیز گواه راستی آزمایی نتایج تحقیق است.

شکل ۴ نمونه هایی از الگوهای XRD به دست آمده با استفاده از پراش اشعه ایکس معمولی برای پوشش هایی ایجاد شده با الکترولیت بهینه بود. نتایج بدست آمده از پراش پرتو ایکس نشان داد که در حالت بهینه نسبت $\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}$ برابر با ۰/۶۲ بود که این مقدار با مقدار بدست آمده در شبیه سازی آماری (۰/۶۲۲) کم تر از ۵ درصد اختلاف

Counts

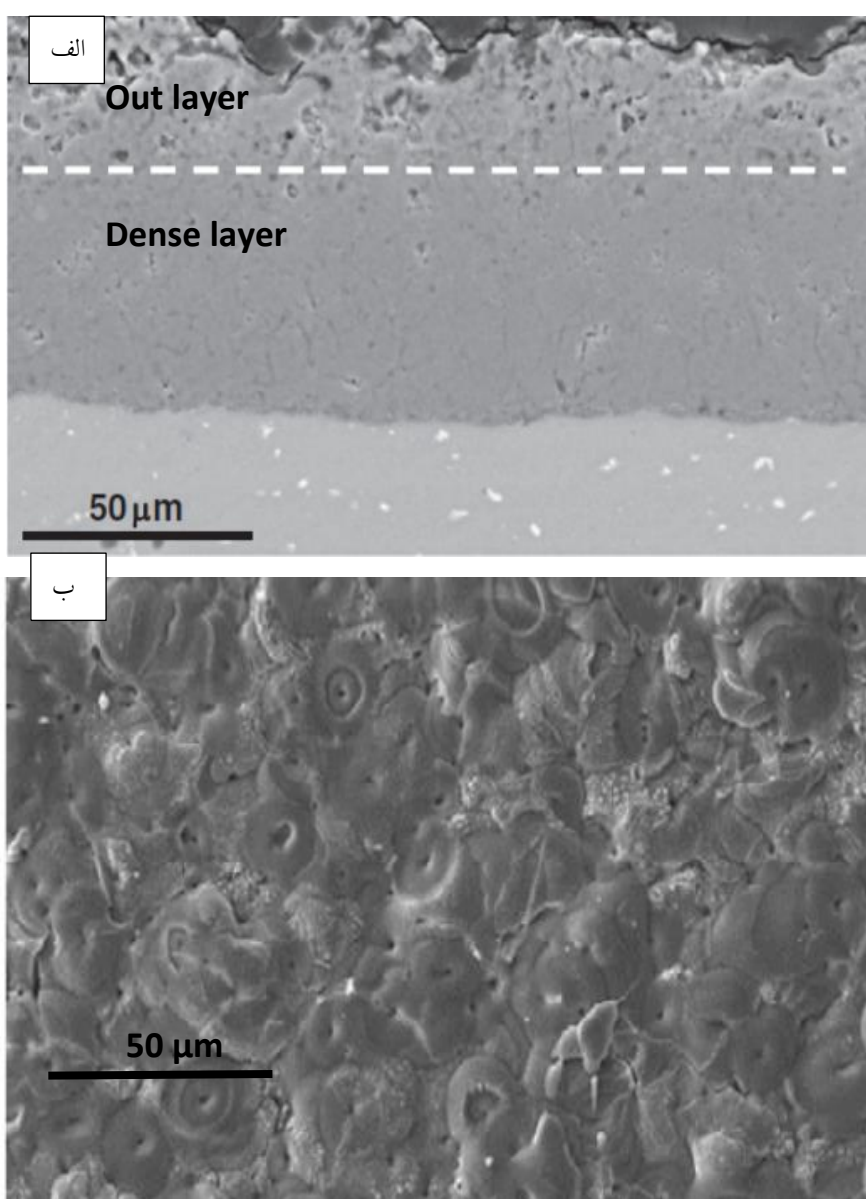


شکل ۴- آزمون پراش پرتو ایکس برای نمونه بهینه

فشرده کمک شد چرا که آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در لایه فشرده بیش تر بود (بر اساس مقاله یروخین (۱۹۹۹) [۱]).

شکل ۵ (ب) نشان دهنده سطح پوشش ایجاد شده است. تقریباً تمام نمونه دارای مناطقی با مورفولوژی هم محور با یک سوراخ در مرز آن است. علت ایجاد این مورفولوژی ذوب آلومینیم در انتهای کانالهای اکسید آلومینیم و فوران آنها از طریق سوراخهای مرکزی در اثر حرارت بالا و میدان الکتریکی قوی می باشد [۲۸].

شکل ۵ (الف) نشان دهنده مقطع پوشش ایجاد شده می باشد. همان گونه که قبلاً بیان شده بود، پوشش های ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی دارای دو زیر لایه بودند که یکی از آنها لایه متخلخل و دیگری لایه فشرده بود. بر اساس شکل زیر لایه فشرده ایجاد شده بیش از ۵۰ میکرون ضخامت دارد که این ضخامت در پوشش های ایجاد شده بر آلومینیم نسبتاً زیاد است. علت این افزایش ضخامت لایه فشرده را این گونه می توان بیان کرد که با بهینه کردن الکترولیت در جهت افزایش مقدار آلوتروپی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به صورت غیرمستقیم به افزایش ضخامت منطقه



شکل ۵- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه

نتیجه گیری

نتایج خروجی نشان داد که نسبت $\frac{I_a}{I_y}$ برابر با ۰/۶۲۲ و سختی در حدود ۱۶۴۸ ویکرز خواهد بود که درصد دستیابی به این نتایج در حدود ۸۶٪ بود.

۴- در حالت بهینه نسبت $\frac{I_a}{I_y}$ برابر با ۰/۶۲ بود که این مقدار با مقدار بدست آمده در شبیه سازی آماری (۰/۶۲۲) کم تر از ۵ درصد اختلاف داشت. بنابراین، می توان این گونه بیان کرد که نتایج طراحی با نتایج راستی آزمایی همخوانی داشت. میزان سختی بدست آمده نیز ۱۶۵۱ ویکرز بود که این مقدار نیز با نتایج خروجی نرم افزار کم تر از ۵ درصد اختلاف داشت که این موضوع نیز گواه راستی آزمایی نتایج تحقیق بود.

۱- در بررسی پارامترهای مختلف در حالت بررسی هر سه متغیر به صورت همزمان بیشترین تاثیر را بر آلوتروپی و سختی نمونه، پیروفسفات سدیم داشت.

۲- با بررسی های تاثیر متقابل متغیرهای مستقل نشان داده شد که بیشترین تاثیر بر آلوتروپی پوشش و سختی، مربوط به KOH بود.

۳- بیشترین احتمال حالت بهینه در ۲/۹ گرم بر لیتر KOH، ۱/۱۵ گرم بر لیتر پیروفسفات سدیم و ۱/۱۵ گرم بر لیتر آلومینات سدیم حاصل شد. در این حالت بهینه

References:

- [1] Yerokhin, A. L., et al. "Plasma electrolysis for surface engineering." *Surface and coatings technology* 122.2-3 (1999): 73-93.
- [2] Meletis, E. I., et al. "Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces." *Surface and Coatings Technology* 150.2-3 (2002): 246-256.
- [3] Snizhko, L. O., et al. "Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions." *Electrochimica Acta* 49.13 (2004): 2085-2095.
- [4] Krishna, L. Rama, K. R. C. Somaraju, and G. Sundararajan. "The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation." *Surface and Coatings Technology* 163 (2003): 484-490.
- [5] Sundararajan, G., and L. Rama Krishna. "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology." *Surface and Coatings Technology* 167.2-3 (2003): 269-277.
- [6] Nie, Xie, et al. "Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis." *Surface and Coatings Technology* 149.2-3 (2002): 245-251.
- [7] Wang, L., and X. Nie. "Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys." *Thin Solid Films* 494.1-2 (2006): 211-218.
- [8] Yerokhin, Aleksey L., Viktor V. Lyubimov, and Roman V. Ashitkov. "Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys." *Ceramics International* 24.1 (1998): 1-6.
- [9] Parfenov, E. V., et al. "Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling." *Surface and Coatings Technology* 269 (2015): 2-22.
- [10] Hussein, R. O., et al. "Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process." *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.10 (2010): 105203.

- [11] Kasalica, B., et al. "Electronic transitions during plasma electrolytic oxidation of aluminum." *Surface and Coatings Technology* 203.20-21 (2009): 3000-3004.
- [12] Hussein, R. O., et al. "Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process." *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.10 (2010): 105203.
- [13] Ghorbanian, B., and Mousavi Khoie, S. M., "Formation of vanadium carbide with the plasma electrolytic saturation method (PES) and comparison with Thermo Reactive diffusion method (TRD)." *Acta Metallurgica Slovaca* 22.2 (2016): 111-119.
- [14] Ghorbanian, B., and Mousavi Khoie, S. M., "COMPARISON THE VANADIUM CARBIDE COATING CREATED VIA PLASMA ELECTROLYTIC SATURATION AND THERMO REACTIVE DIFFUSION." *ACTA METALLURGICA SLOVACA* 22.2 (2016): 111-119.
- [15] Gudyka, Sylwia, et al. "Enhancing the deN₂O activity of the supported Co₃O₄/α-Al₂O₃ catalyst by glycerol-assisted shape engineering of the active phase at the nanoscale." *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017): 339-347.
- [16] Azuaje, Jhonny, et al. "An efficient and recyclable 3D printed α-Al₂O₃ catalyst for the multicomponent assembly of bioactive heterocycles." *Applied Catalysis A: General* 530 (2017): 203-210.
- [17] Schaper, H., and L. L. Van Reijen. "A quantitative investigation of the phase transformation of gamma to alpha alumina with high temperature DTA." *Thermochimica acta* 77.1-3 (1984): 383-393.
- [18] Han-Hua, Wu, et al. "Characterization of microarc oxidation process on aluminium alloy." *Chinese physics letters* 20.10 (2003): 1815.
- [19] Bodaghi, M., et al. "Investigation of phase transition of γ-alumina to α-alumina via mechanical milling method." *Phase Transitions* 81.6 (2008): 571-580.
- [20] Khuri, André I., and Siuli Mukhopadhyay. "Response surface methodology." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2.2 (2010): 128-149.
- [21] Carley, Kathleen M., Natalia Y. Kamneva, and Jeff Reminga. *Response surface methodology*. No. CMU-ISRI-04-136. CARNEGIE-MELLON UNIV PITTSBURGH PA SCHOOL OF COMPUTER SCIENCE, 2004.
- [22] Dean, Angela, Daniel Voss, and Danel Draguljić. "Response surface methodology." *Design and analysis of experiments*. Springer, Cham, 2017. 565-614.
- [23] Gunst, Richard F. "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments." (1996): 284-286.
- [24] Bezerra, Marcos Almeida, et al. "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry." *Talanta* 76.5 (2008): 965-977.
- [25] Kleijnen, Jack PC. "Response surface methodology." *Handbook of simulation optimization*. Springer, New York, NY, 2015. 81-104.

[26] Barton, Russell R. "Response surface methodology." Encyclopedia of Operations Research and Management Science. Springer, Boston, MA, 2013. 1307-1313.

[۲۷] تدین سعیدی، م.، و قربانیان، ب.، "کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه سازی ضخامت و سختی پوشش وانادیم کاربید ایجاد شده به روش پلاسمای

الکترولیتی." فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین ۹،۳۴ (۱۳۹۷): ۱۱۱-۱۲۰۰.

[28] Ghorbanian, B., et al. "Investigation Of The Electrolyte Effects On Formation Of Vanadium Carbide Via Plasma Electrolytic Saturation Method (Pes)." Surface Review and Letters 23.04 (2016): 1650021.