

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر خواص کاربردی پوشش تبدیلی کرومات (آلوداین) توسط روش سطح پاسخ

مجتبی فرقانی، محمدرضا پاک‌منش، مائده السادات ضوئی، محمد چیانی، سعید اصغری

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه فضایی ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۰۴ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۲۶)

چکیده

پوشش‌های تبدیلی کرومات با خواص ضد خوردگی به عنوان پوشش‌های مان‌های خارجی سامانه‌های فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. سه خاصیت اصلی این پوشش‌ها که در کاربرد هوافضا مؤثر هستند عبارتند از: مقاومت در برابر خوردگی، استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه و مقاومت در برابر سایش. در این مطالعه پارامترهای مؤثر بر خواص مورد اشاره شامل دما، مقدار اصلاح‌کننده و مقدار تسریع‌کننده واکنش بررسی شد و به‌منظور بهینه‌سازی این پارامترها از روش سطح پاسخ (RSM) در نرم‌افزار MiniTab استفاده گردید. مقدار تشکیل‌دهنده، زمان واکنش و زمان ماندگاری برای همه نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد. مقاومت در برابر خوردگی توسط آزمون محیط مه‌نمکی ۰/۵ درصد در مدت ۳۳۶ ساعت، استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه توسط آزمون کندگی پوشش از زیرلایه (Pull Off) و مقاومت در برابر سایش توسط آزمون پین روی دیسک انجام شد. ماکزیمم مقدار خوردگی پوشش کرومات معادل ۷۱/۸ درصد سالم ماندن سطح با ترکیب ۴ g/lit اصلاح‌کننده، ۱/۸ g/lit تسریع‌کننده و در دمای ۴۵ °C حاصل شد. بیشترین مقدار تنش کندگی پوشش از سطح زیر لایه برابر با ۱/۲ MPa در مقدار اصلاح‌کننده ۴ g/lit، تسریع‌کننده ۱/۸ g/lit و دمای ۳۵ °C حاصل شد. حداقل کاهش وزن در اثر سایش ۰/۲ mg بود که برای پوشش با ترکیب اصلاح‌کننده ۴ g/lit، تسریع‌کننده ۶ g/lit و در دمای ۳۵ °C به دست آمد. بنابراین با افزایش میزان تسریع‌کننده و دما ضخامت پوشش افزایش یافته که این افزایش تا حد بهینه باعث افزایش مقاومت سایشی و تنش کندگی شده اما با افزایش بیش از حد بهینه ضخامت، مقاومت سایشی و تنش کندگی کاهش می‌یابند.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های تبدیلی کرومات، مقاومت در برابر خوردگی، استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه، مقاومت در برابر سایش و روش سطح پاسخ.

Optimization of the parameters affecting the applied properties of chromate conversion coating (allodine) by response surface method

Mojtaba Forghani, Mohamad Reza Pakmanesh, Maedeh Sadat Zoei, Mohamad Chiani, Saeed Asghari

Institute of Materials and Energy, Iranian Space Research Center

(Received 23 February 2022, accepted 18 October 2022)

Abstract

Chromate conversion coatings with anti-corrosion properties are used as coatings for external elements of space systems. The three main properties of these coatings that are effective in aerospace application are: corrosion resistance, adhesion strength of the coating to the substrate and abrasion resistance. In this paper, the parameters affecting these properties were investigated and in order to optimize these parameters, the response surface methodology (RSM) method was used in MiniTab program. Variable parameters are temperature, amount of refiner and amount of accelerator. The amount of constituent material, reaction time and age time were considered constant for all samples. The corrosion resistance, adhesion strength of the coating to the substrate and abrasion resistance are determined by salt spray test in 0.5% saline medium for 336 hours, Pull Off test and pin on disk wear test, respectively. The maximum amount of corrosion resistance obtained for chromate coating which was 71.8% of the surface remind intact, with the combination of 4 g/lit refiner, 1.8 g/lit accelerator at 45 °C. The maximum amount of coating stress from the substrate surface was 1.2 MPa, which was obtained in the amount of 4 g/lit refiner, 1.8 g/lit accelerator and 35 °C temperature. The minimum weight loss due to abrasion was 0.2 mg, which was obtained for coating with the composition 4 g/lit refiner, 6 g/lit accelerator at 35 °C. Therefore, by increasing the amount of accelerator and temperature, the thickness of the coating increased, and this increase to the optimum level increases the abrasion resistance and adhesion strength of the coating, but when the thickness increases beyond the optimum, the abrasion resistance and adhesion strength decrease.

Keywords: Chromate conversion coatings, Corrosion resistance, Adhesion strength of the coating to the substrate, Abrasion resistance, Response surface methodology.

E-mail of Corresponding author: forghani.mojtaba@gmail.com.

مقدمه

است. پوشش تبدیلی معمولاً یک لایه غیرآلی بسیار نازک (۶۰-۱۰ nm) است که حفاظت در برابر خوردگی ایجاد می‌کند و چسبندگی بین زیرلایه و پوشش پایه را (که لایه دوم از سیستم پوشش است) تأمین می‌کند. پوشش پایه عملکرد مشابه با پوشش تبدیلی دارد، اما با زمینه رزینی آلی حاوی رنگدانه ممزوج می‌شود. ضخامت کاربردی پوشش پایه می‌تواند از ۵ تا ۲۰۰ میکرومتر تغییر کند، اگرچه در کاربردهای هوافضایی ضخامت ۲۵۰ μm به علت مسئله خوردگی بهینه است. لایه‌های کرومات می‌تواند با روش‌های مختلفی شامل الف- ایجاد رسوب کرومات (با تکنیک‌های لایه نشانی فیزیکی بخار، کندوپاش مغناطیسی کاتدی، پرتو یونی پلانری و حکاکی لیزر) و ب- تبدیل لایه سطحی توسط غوطه‌وری شیمیایی اعمال شود [۳].

عموماً در کاربردهای مختلف از جمله صنعت هوافضا پوشش‌های تبدیلی کرومات برای آماده‌سازی سطوح آلیاژی آلومینیومی پیشنهاد می‌شوند. در محیط‌های ملایم‌تر ممکن است رنگ مستقیماً بر روی پوشش تبدیلی اعمال شود، اما در محیط‌های تهاجمی‌تر، پوشش پایه کرومات لازم است. این پوشش برای هر کدام از انواع رنگ‌ها از جمله پوشش‌های سیلیکونی در صنعت هوافضا مناسب است. به طور کلی هر لایه پوشش آلی دارای حفرات میکروسکوپی است که نواحی با دانسیته اتصالات جانبی پایین ایجاد می‌کند و حجم رنگدانه‌ها در این نواحی افزایش می‌یابد و مسیری برای نفوذ عامل‌های خوردنده از قبیل آب، اکسیژن و یون‌های کلرید به سمت فصل مشترک فلز- پوشش ایجاد می‌شود. بنابراین اغلب لازم است از محافظ‌های آلی و غیرآلی در یک سیستم رنگ برای جلوگیری از خوردگی استفاده شود [۳و۴]. زیرلایه‌هایی که تحت عملیات پوشش تبدیلی کرومات قرار می‌گیرند تا در برابر خوردگی حفاظت شوند، جزء فعال‌ترین فلزات در جدول تناوبی هستند. با توجه به

پوشش‌های تبدیلی طبق استاندارد ASTM B449 در چهار کلاس با توجه به عملکرد آن در برابر خوردگی و یا پیش‌عملیات به‌منظور اعمال رنگ طراحی می‌شوند (جدول ۱). هدف از این پوشش‌ها ایجاد یک لایه غیرفعال است که بتواند در برابر رطوبت، اکسیژن و سایر عوامل مهاجم محیطی و فرسایش مکانیکی مقاومت کند. همچنین برای عملیات پیش از اعمال رنگ یک فصل مشترک مؤثر و پیوسته با پایداری شیمیایی، عدم حلالیت، نفوذناپذیری و انعطاف‌پذیری مناسب لازم است که پوشش تبدیلی کرومات فراهم کرده و علاوه بر این خواص یک سطح ترشونده برای اعمال رنگ و نگهداشتن پیوستگی و چسبندگی بین فلز و رنگ ایجاد می‌کند [۲و۱].

جدول ۱. کلاس‌های پوشش کرومات بر اساس استاندارد

ASTM B449 [۲]

کلاس	مشخصه ظاهری	حفاظت از خوردگی
۱	زرد تا قهوه‌ای	ماکزیم حد مقاومت به خوردگی که باعث می‌شود معمولاً به عنوان پوشش نهایی به کار رود.
۲	بدون رنگ تا زرد	مقاومت خوردگی متوسط که مناسب برای پایه اعمال رنگ و چسباندن پوشش‌ها است.
۳	بدون رنگ	برای ایجاد نمای ظاهری، مقاومت به خوردگی پایین، مقام الکتریکی تماسی کم.
۴	سبز کم رنگ تا سبز	مقاومت به خوردگی متوسط و مناسب برای اعمال رنگ و چسب.

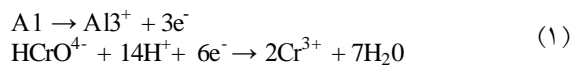
یک سیستم پوشش تبدیلی متداول از سه لایه منفرد پیش عملیات/ پوشش پایه^۱/ اصلی (به‌صورت تک لایه با نام پوشش رویی و یا به‌صورت دو لایه با نام پوشش میانی و پوشش رویی) تشکیل شده است. لایه نخست یک پوشش تبدیلی است که حاصل پیش عملیات بر روی زیرلایه

^۱ Primer

می‌شود. راوی رونگتا [۷] به بهینه‌سازی پوشش کرومات بر روی آلیاژ آلومینیوم با پوشش کلد بر اساس تأثیر وزن پوشش بر میزان مقاومت خوردگی پرداخت. در این مطالعه از روش پلاریزاسیون جهت بررسی خواص خوردگی آلیاژ استفاده شد. نتایج این بررسی نشان داد که حالت بهینه برای ایجاد بیشترین مقاومت به خوردگی ایجاد پوششی به چگالی سطحی 80 mg/sq.ft بوده است. مامی‌زاده و همکارانش [۸] به بررسی پارامترهای مؤثر بر بهینه‌سازی پوشش تبدیلی پایه وانادیم بر روی آلیاژ آلومینیومی 2024-T6 پرداختند. در این مطالعه برای دستیابی به بالاترین مقدار مقاومت در برابر خوردگی پارامترهای غلظت نمک سدیم وانادات، دمای محلول، pH محلول و زمان پوشش دهی با استفاده از نتایج پلاریزاسیون جریان مستقیم و آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بهینه‌سازی شدند. سارانیا و همکارانش [۹] به منظور کاهش نرخ خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، پوشش تبدیلی سلنیم روی سطح آن اعمال و پارامترهای مؤثر بر فرایند را بهینه‌سازی کردند. خواص زیست‌سازگاری این پوشش نیز توسط فرایند مذکور بهینه‌سازی شد. عیوض محمد و همکارانش [۱۰ و ۱۱] مجموعه‌ای از آزمایش‌ها به منظور بررسی اثر پارامترهای عملی از قبیل pH محلول، دمای محلول و زمان غوطه‌وری بر روی خواص ضد خوردگی و مورفولوژی پوشش تبدیلی پایه زیرکونیم طراحی کردند. جانفنگو و همکارانش [۱۲] به بررسی تأثیر دما و pH محلول بر مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی حاوی تیتانیم اعمال شده بر آلیاژ منیزیم AZ91 پرداختند. نتایج این بررسی نشان داد که استفاده از محلول در دمای 40°C و pH در محدوده ۳/۵ تا ۴/۵ بیشترین میزان مقاومت در برابر خوردگی را ایجاد می‌کند.

با توجه به بررسی‌های انجام شده و عدم وجود مطالعه‌ای در زمینه بهینه‌سازی خواص پوشش تبدیلی کرومات بر حسب تغییر پارامترهای مؤثر بر خواص کاربردی آن، در

مقدار بالای پتانسیل کاهش الکتروود استاندارد، حل‌شدگی عناصری چون آلومینیوم و منیزیم در اثر مجاورت آب یا هوا قابل انتظار است، اما این عناصر به محض قراگیری در معرض هوا یا آب یک لایه اکسید هیدراته تشکیل می‌دهند که به عنوان یک محافظ عمل می‌کند و در نتیجه حل نمی‌شوند. عملیات کرومات در واقع از فعالیت سطحی بالای این عناصر بهره می‌برد. در اثر استفاده از یک عامل اکسیدکننده قوی مثل اسید کرومیک و اکسید کروم CrO_3 ، یک واکنش کاهنده در pH اسیدی ($\text{pH} \approx 2$) رخ می‌دهد که کروم ظرفیت شش (با فرمول $-\text{Cr}_2\text{O}_7$) به کروم ظرفیت سه کاهش یافته و آلومینیوم به آلومینیوم ظرفیت سه اکسید می‌شود [۴]:



به علت وجود یون فلوراید واکنش کاهش دیگری که شامل اسید کرومیک امکان‌پذیر است. این واکنش شامل کاهش آب، یون هیدرونیوم یا انحلال اکسیژن برای تشکیل یون‌های هیدروکسیل در سطح فلز است. این جان‌شینی سطحی با افزایش pH منجر به رسوب‌گذاری مخلوط آمورفی از آلومینیوم هیدراته به اضافه اکسید کروم می‌شود. مقاومت به خوردگی بالای ایجاد شده توسط فیلم کرومات به وجود هر دو یون کروم سه و شش ظرفیتی مربوط است. آنالیز پوشش با روش شیمی تر و تکنیک‌های سطح-حساس نشان داده است که هر دو یون Cr(III) و Cr(VI) در این لایه وجود دارد. کروم سه ظرفیتی به عنوان یک اکسید هیدراته غیرحلال شناخته می‌شود در حالیکه کروم شش ظرفیتی خاصیت خود ترمیم‌شوندگی در زمان حمله اکسیدی (خوردنده) ترکیبات خوردنده مانند یون کلراید ایجاد می‌کند [۵].

لی و همکارانش [۶] به بررسی تأثیر پارامترهای فرایندی پوشش دهی برای پوشش تبدیلی وانادیم بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 پرداختند. نتایج نشان داد که افزودن مقادیر وانادیم باعث ایجاد حالت خودترمیمی در پوشش

تسریع می‌بخشد [۱]. به منظور انتخاب عوامل مؤثر و تعیین حدود آن‌ها، چندین آزمایش اولیه به کار رفته است. بر این اساس مقدار اکسید کروم ثابت و به میزان ۸ g/lit در طی مطالعه در نظر گرفته شد و اثر اصلاح‌کننده و تسریع‌کننده محلول مورد ارزیابی قرار گرفت. زمان فرایند در مدت ۱۰ min ثابت گردید. پارامتر بعدی تأثیرگذار در فرایند، دمای محلول تشخیص داده شد. به منظور تأمین دمای محلول از گرمکن صفحه داغ استفاده شد. گرمکن صفحه داغ دارای همزن مغناطیسی بوده و یک کپسول مغناطیسی درون محلول قرار گرفته و با چرخش محلول را هم می‌زند.

انجام آزمون‌ها

آزمون مه‌نمکی مطابق استاندارد ASTM D117 و منطبق بر شرایط ذکر شده برای کلاس ۱ پوشش کرومات در استاندارد ASTM B449 به مدت ۳۳۶ ساعت توسط تجهیز شرکت آروین کیفیت پردیس انجام شد. بر اساس استاندارد ASTM B117 نمونه‌سازی با ابعاد ۱۰ cm×۲ cm برای این آزمون انجام گردید.

آزمون سایش بر اساس استاندارد ASTM G99 توسط روش پین روی دیسک توسط دستگاه شرکت تجهیز نصر انجام شد. با توجه به ضخامت بسیار پایین پوشش، نیروی اعمالی توسط پین به میزان ۱ N و مسافت ۲۵۰ m در نظر گرفته شد و سرعت ۶۰ rpm تعیین گردید.

آزمون کندگی پوشش از روی سطح بر اساس استاندارد ASTM D4541 توسط دستگاه Alcometer در پژوهشکده مواد و انرژی انجام شد (شکل ۱). برای انجام این آزمون دالی‌های تجهیز بر روی سطح توسط چسب loctit 9309 چسبانده شده و سپس نیروی لازم برای کندن آن از سطح توسط تجهیز مربوطه اندازه‌گیری گردید.

این مقاله سه پارامتر فرایند کرومات‌شدن سطح شامل دما^۱، مقدار اصلاح‌کننده^۲ و مقدار تسریع‌کننده^۳ توسط طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ در برنامه MiniTab بر اساس سه خاصیت اصلی پوشش شامل مقاومت در برابر خوردگی، استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه و مقاومت در برابر سایش تعیین شدند. یکی از روش‌های کاربردی در طراحی آزمایش، روش سطح پاسخ است. این روش مبتنی بر تکنیک‌های آماری و ریاضی جهت اعمال تغییرات هدفمند بر پارامترهای ورودی و بررسی اثر آن بر پاسخ است [۱۳].

مواد و روش آزمایش‌ها

نمونه‌سازی

نمونه‌های آزمون با توجه به کاربردهای فضایی مشابه جنس ورق رویه سازه ساندویچی ماهواره‌ای از ورق آلومینیومی Al7075-T6 به ضخامت ۰/۵ mm و ابعاد ۲/۵ cm و ۱۰ cm تهیه شد. محلول ایجادکننده پوشش کرومات بر روی سطوح آلومینیومی عموماً دارای جزء تشکیل‌دهنده اصلی، اصلاح‌کننده و تسریع‌کننده است. تشکیل‌دهنده اصلی این پوشش اکسید کروم CrO₃ است که در آب محلول بوده و با ایجاد یون Cr⁶⁺ بر روی سطح آلومینیوم ایجاد کمپلکس رنگی می‌کند. اصلاح‌کننده حاوی یون سدیم و کروم است که وظیفه اصلی آن دوام بیشتر محلول جهت ازدیاد دفعات استفاده از محلول است. لازم به ذکر است یکی از محدودیت‌های محلول کرومات‌دهنده تعداد دفعاتی است که یک حجم از محلول قادر به ایجاد پوشش است. مواد اصلاح‌کننده مانند دی کرومات سدیم (Na₂Cr₂O₇) با آزادسازی هر چه بیشتر یون کرومات باعث بازیابی محلول طی دفعات متعدد استفاده می‌شود. تسریع‌کننده که حاوی ترکیبات سیانیدی است به صورت کاتالیزور عمل کرده و واکنش یون کرومات و آلومینیوم را

¹ Temperature

² Refiner

³ Accelerator

نتایج و بحث

آنالیز واریانس

جهت انجام آزمایشات، ماتریس طراحی توسط نرم‌افزار مذکور مطابق جدول ۲ به دست آمد. این طرح شامل هشت نقطه‌ی آزمایش عاملی در رئوس مکعب، شش نقطه آزمایش محوری و شش آزمایش در مرکز مکعب است که جمعاً بیست آزمایش طراحی شد. میانگین حداقل سه آزمون مقاومت به خوردگی مه‌نمکی (SS)، استحکام کندگی (S) و تغییر وزن در اثر سایش (W) نمونه‌ها در جدول نشان داده شده است.



شکل ۱. نحوه انجام آزمون کندگی سطح.

طراحی آزمایش

با توجه به تعدد پارامترهای مؤثر جهت انجام یک روش بهینه‌سازی لازم است تعدادی از پارامترها غربال شده و مؤثرترین پارامترها انتخاب و اثر تک تک آنها و همچنین اثرات متقابل شناسایی شود. بدین منظور با استفاده از روش سطح پاسخ با تکنیک طراحی مرکب مرکزی خواص خوردگی مه‌نمکی، کاهش وزن در اثر سایش و کندگی پوشش، پارامترهای دما (T)، اصلاح‌کننده (R) و تسریع‌کننده (A) بهینه‌سازی شدند. مطابق جدول ۲ که از روش RSM استخراج شد، خواص و پارامترهای مؤثر بر تغییر آنها جهت دستیابی به فرمول پیش‌بینی خواص تعیین شدند. به منظور بررسی تأثیر پارامترها و دستیابی به اهمیت نسبی آنها از آنالیز واریانس توسط نرم‌افزار Minitab استفاده شد [۱۴ و ۱۵].

جدول ۲. مقادیر پارامترها جهت استفاده در روند اجرای آزمون

پارامتر	نماد	واحد	کد				
			+۲	+۱	۰	-۱	-۲
مقدار اصلاح‌کننده	R	g/lit	۶	۵	۴	۳	۲
Na ₂ CrO ₇							
تسریع‌کننده	A	g/lit	۳/۰۰	۲/۴	۱/۸	۱/۲	۰/۶۰
NaF							
دما	T	°C	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰	۲۵

جدول ۳. شرایط و پارامترهای انتخابی برای اعمال پوشش کروماته

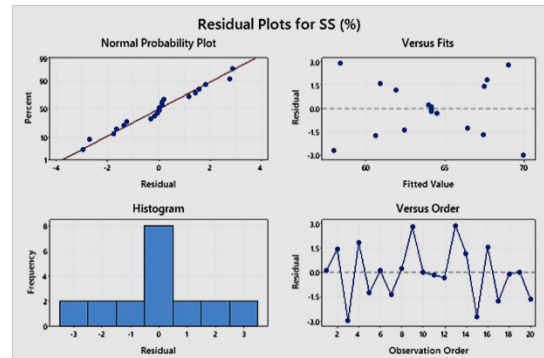
ترتیب اجرا	پارامترهای ورودی			نتایج		
	R	A	T	درصد سالم	کاهش وزن	استحکام کندگی S (MPa)
۱	۰	۰	۰	۶۴٫۳	۱٫۰	۱٫۱۵
۲	۰	۰	۰	۶۸٫۹	۰٫۹	۰٫۹۰
۳	۱	۱	۱	۶۷٫۰	۱٫۰	۰٫۸۳
۴	۰	۲	۰	۶۹٫۵	۰٫۹	۱٫۰۰
۵	۱	-۱	۱	۶۵٫۲	۰٫۷	۱٫۱۷
۶	۰	۰	۰	۶۴٫۳	۱٫۰	۱٫۲۰
۷	-۲	۰	۰	۶۱٫۱	۱٫۱	۰٫۹۳
۸	-۱	-۱	۱	۶۴٫۲	۰٫۹	۱٫۰۴
۹	۰	۰	۲	۷۱٫۸	۰٫۹	۱٫۰۰
۱۰	۰	۰	۰	۶۴٫۲	۱٫۰	۱٫۱۰
۱۱	۰	۰	۰	۶۴٫۰	۱٫۰	۱٫۲۰
۱۲	۱	۱	-۱	۶۴٫۲	۰٫۸	۰٫۹۰
۱۳	-۱	-۱	-۱	۶۱٫۳	۰٫۶	۱٫۰۰
۱۴	-۱	۱	-۱	۶۳٫۱	۰٫۸	۰٫۸۷
۱۵	۰	۰	-۲	۵۵٫۳	۰٫۷	۰٫۵۰
۱۶	۱	-۱	-۱	۶۲٫۵	۰٫۹	۰٫۸۷
۱۷	۰	-۲	۰	۵۸٫۹	۰٫۲	۱٫۱۵
۱۸	۰	۰	۰	۶۴٫۱	۱٫۰	۱٫۱۰
۱۹	۰	۰	۰	۶۴٫۲	۱٫۰	۱٫۱۵
۲۰	-۱	۱	۱	۶۵٫۸	۱٫۰	۱٫۰۳

روش آنالیز واریانس یکی از روش‌های متداول در بررسی تأثیر پارامترها می‌باشد. تحلیل نمودارهای باقیمانده

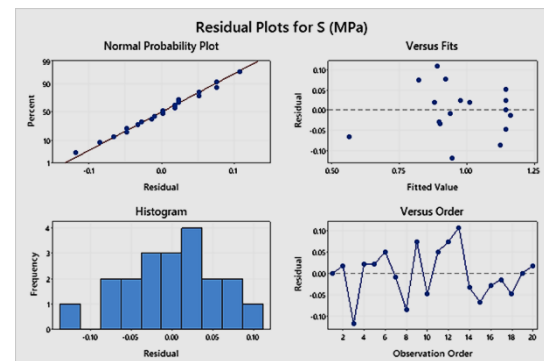
توزیع نرمال و نقاط توپیر مقادیر باقیمانده می‌باشد. نزدیک بودن این نقاط به خط، نشانگر نرمال بودن باقیمانده‌هاست. آنچه در نمودارهای بافت‌نگار دیده می‌شود این است که داده‌ها تمایل به جمع شدن در اطراف مقدار میانه را دارند و انحراف معناداری به چپ یا راست وجود ندارد. همان‌طور که از کلیه نمودارهای مقادیر باقیمانده در برابر مقادیر اندازه‌گذاری شده دیده می‌شود، نقاط به‌صورت تصادفی توزیع شده‌اند. این موضوع مستقل بودن خطاها را تأیید می‌کند. نمودارهای پراکنش باقیمانده‌ها طبق ترتیب زمانی جمع‌آوری داده‌ها نشان‌دهنده عدم اثرات سیستماتیک در نتایج نسبت به زمان جمع‌آوری داده‌ها است. به‌عبارت‌دیگر روند خاصی که فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کند، دیده نمی‌شود. در نتیجه تحلیل‌های فوق معتبر بودن مدل‌های استحکام کندگی پوشش، مقاومت در برابر خوردگی مهنمکی و کاهش وزن در اثر سایش را تأیید می‌کند [۱۴-۱۶].

پس از اطمینان از معتبر بودن مدل‌های مذکور توسط تحلیل نمودارهای باقیمانده، برای ارزیابی سهم هر پارامتر از آنالیز واریانس گزارش شده در جدول ۳ تا جدول ۵ استفاده شد. در این جدول‌ها تمامی اثرات اصلی، توان دوم و متقابل پارامترهای ورودی بر پاسخ نمایش داده شده است. جهت تخمین مقادیر پاسخ از پارامترهای ورودی، ضریب اطمینان ۹۵ درصد در نظر گرفته شد و مفهوم این ضریب اطمینان آن است که پارامترهایی که مقدار P-Value آن‌ها از ۰/۰۵ بیشتر باشد، اثر معناداری بر روی پاسخ‌ها ندارند و از مدل مربوطه حذف می‌شوند. این موضوع در ستون معناداری^۱ جداول مذکور با علامت "+" معرف مؤثر بودن و علامت "-" معرف کم اثر بودن مشخص شده است. در این جداول درجه آزادی^۲ (DF)،

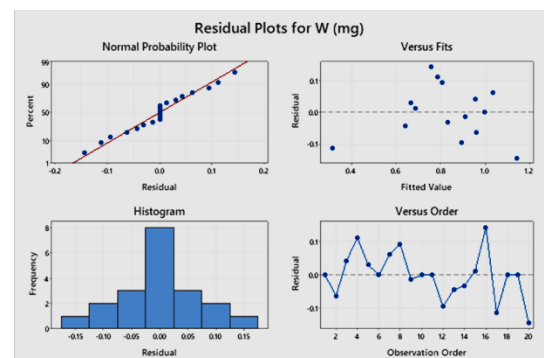
تعیین‌کننده معتبر بودن مدل قبل از شروع این آنالیز است. باقیمانده، تفاوت نتیجه آزمون‌های عملی با مقدار متناظر آن در نمودار برازش شده است. نمودارهای باقیمانده برای مدل‌های مقاومت به خوردگی مهنمکی، استحکام کندگی و تغییر وزن در اثر سایش در شکل ۲ نشان داده شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲. نمودارهای باقیمانده برای: (الف) مقاومت در محیط خوردگی مهنمکی، (ب) کندگی پوشش از سطح، (ج) کاهش وزن در اثر سایش.

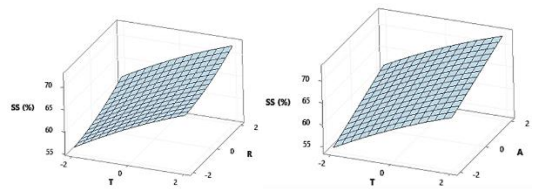
نمودارهای باقیمانده در شکل ۲ نشان می‌دهد در نمودارهای احتمال، خط وسط مقادیر مورد انتظار

¹ Significance

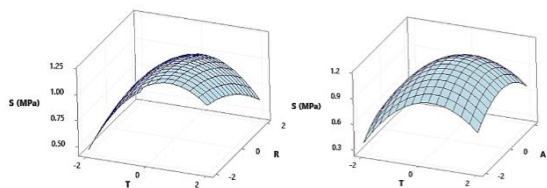
² Degree of Freedom

معادله اثر پارامترها بر روی خاصیت خوردگی مهنمکی پوشش کروماته طبق معادله (۲) قابل ارائه است. مطابق شکل ۳- الف با افزایش دما و عامل تسریع‌کننده مقاومت در برابر خوردگی مهنمکی افزایش می‌یابد که علت اصلی آن افزایش ضخامت لایه میانی حاصل از تبدیل شیمیایی است (شکل ۴- الف). هر دو عامل دما و تسریع‌کننده با افزایش ضخامت این لایه باعث جلوگیری از نفوذ عامل خوردنده به روی فصل مشترک پوشش و آلومینیوم شده و درصد سطح سالم باقیمانده بعد از حمله عامل خوردگی را افزایش می‌دهند. از سوی دیگر افزایش مقدار اصلاح‌کننده موجب ایجاد پوشش ضخیم‌تر هرچند ضعیف در برابر تنش‌های مکانیکی می‌شود. این پوشش با اینکه حالت پودری دارد از نفوذ عامل خوردنده به فصل مشترک جلوگیری می‌کند (شکل ۴- ب و ج) [۱-۴].

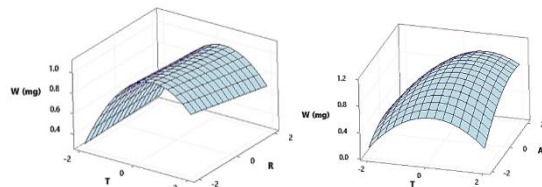
$$SS (\%) = 64.170 + 2.756 T + 1.756 A + 1.256 R \quad (2)$$



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳: نمودار سطحی مدل: (الف) مقاومت در برابر خوردگی مهنمکی، (ب) تنش‌کنندگی پوشش از سطح، (ج) کاهش وزن در اثر سایش.

مجموع مربعات تعدیل‌یافته^۱ (AdjSS)، میانگین مجموع مربعات^۲ (Adj MS) و نسبت واریانس (F-Value) به‌منظور محاسبه میزان اثر هر مؤلفه مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵-۱۷].

جدول ۳: آنالیز واریانس برای مدل مقاومت در محیط مهنمکی

عامل	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	معناداری
مدل	۹	۱۹۸/۲۷۱	۲۲/۰۳۰	۴/۳۶	۰/۰۱۶	+
T	۱	۱۲۱/۵۵۱	۱۲۱/۵۵۱	۲۴/۰۴	۰/۰۰۱	+
A	۱	۴۹/۳۵۱	۴۹/۳۵۱	۹/۷۶	۰/۰۱۱	+
R	۱	۲۵/۲۵۱	۲۵/۲۵۱	۴/۹۹	۰/۰۴۹	+
T*T	۱	۰/۶۸۳	۰/۶۸۳	۰/۱۴	۰/۷۲۱	-
A*A	۱	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰	۰/۹۹۶	-
R*R	۱	۰/۹۸۳	۰/۹۸۳	۰/۱۹	۰/۶۶۹	-
T*A	۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰	۰/۹۸۸	-
T*R	۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰	۰/۹۸۸	-
A*R	۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰	۰/۹۸۸	-
خطا	۱۰	۵۰/۵۵۸	۵/۰۵۶			
مجموع	۱۹	۲۴۰/۸۳۰				

جدول ۴: آنالیز واریانس برای مدل‌کنندگی پوشش از سطح کروماته

عامل	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	معناداری
مدل	۹	۰/۴۳۲۸۰	۰/۰۵۲۵۸۷	۸/۳۷	۰/۰۰۱	+
T	۱	۰/۱۲۷۸۰۶	۰/۱۲۷۸۰۶	۲۰/۳۵	۰/۰۰۱	+
A	۱	۰/۰۳۵۱۵۶	۰/۰۳۵۱۵۶	۵/۶۰	۰/۰۴۰	+
R	۱	۰/۰۰۳۳۰۶	۰/۰۰۳۳۰۶	۰/۵۳	۰/۴۸۵	+
T*T	۱	۰/۲۵۵۴۴۴	۰/۲۵۵۴۴۴	۴۰/۶۷	۰/۰۰۰	+
A*A	۱	۰/۰۰۹۶۰۵	۰/۰۰۹۶۰۵	۱/۵۳	۰/۲۴۴	-
R*R	۱	۰/۰۸۹۱۴۸	۰/۰۸۹۱۴۸	۱۴/۱۹	۰/۰۰۴	+
T*A	۱	۰/۰۰۷۸۱۲	۰/۰۰۷۸۱۲	۱/۲۴	۰/۲۹۱	-
T*R	۱	۰/۰۰۰۱۱۲	۰/۰۰۰۱۱۲	۰/۰۲	۰/۸۹۶	-
A*R	۱	۰/۰۰۳۶۱۲	۰/۰۰۳۶۱۲	۰/۵۸	۰/۴۶۶	-
خطا	۱۰	۰/۰۶۲۸۱۵	۰/۰۶۲۸۲			
مجموع	۱۹	۰/۵۳۶۰۹۵				

تحلیل داده‌ها

طبق آنالیز واریانس اثرات ساده دما، اصلاح‌کننده و تسریع‌کننده معنادار است و چگونگی اثر پارامترهای ورودی بر پاسخ مربوطه در شکل ۳ دیده می‌شود.

¹ Adjusted sums of squares

² Adjusted mean squares measure

است که با افزایش تسریع کننده میزان تنش کندگی پوشش افزایش یافته و با کاهش تسریع کننده میزان تنش کندگی کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده می‌تواند افزایش ضخامت لایه میانی^۱ در مدت زمان یکسان برای محلول با غلظت تسریع کننده بیشتر در مقادیر کم تسریع کننده کم باشد [۱-۴]. بر اساس آنالیز آزمون استحکام کندگی، مدل استحکام کندگی را می‌توان به صورت معادله (۳) نشان داد. نتایج این آنالیز حاکی از آن است که اثرات ساده دما و اصلاح کننده و اثرات توان دوم دما و تسریع کننده بر روی استحکام کندگی معنادار می‌باشد و دیگر اثرات ساده، توان دوم و متقابل پارامترها معادله مربوطه قابل حذف است.

$$S \text{ (MPa)} = 1.1484 + 0.0894 T - 0.0469 R - \quad (3)$$

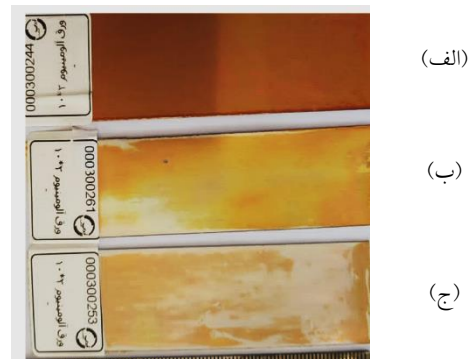
$$0.1008 T^*T - 0.0595 A^*A$$

بر اساس آنالیز نتایج آزمون سایش، اثر دما، و تسریع کننده بر کاهش وزن در آزمون سایش قابل توجه است، اما اصلاح کننده اثر معناداری بر آن ندارد. چگونگی تأثیر پارامترهای ورودی بر کاهش وزن در شکل ۳ قابل مشاهده است و ناچیز بودن اثر اصلاح کننده در نمودار سطحی مربوطه به راحتی دیده می‌شود. معادله (۴) مدل کاهش وزن بر حسب مقادیر پارامترهای آزمون شده را نشان می‌دهد:

$$W \text{ (mg)} = 1.0000 + 0.0563 A + 0.1187 T - \quad (4)$$

$$0.0500 A^*A - 0.1125 T^*T$$

شکل ۳- ج رفتار پوشش کرومات با تغییرات دما و اصلاح کننده نشان می‌دهد که در دماهای پایین اصلاح کننده باعث سایش مقدار بیشتری از پوشش می‌شود، یعنی کاهش وزن در اثر سایش زیاد است که علت آن عدم پیشرفت واکنش در زمان یکسان و افزایش حالت پودری شدن است. وجود اکسید کروم در ترکیب و عدم مصرف آن که به افزایش ضخامت لایه رویی بدون ایجاد یک لایه مستحکم میانی می‌گردد. در دمای بالا افزایش مقدار اصلاح کننده اثر خاصی بر سایش ندارد. از



شکل ۴. آزمون خوردگی مهنمکی، (الف) بیشترین مقاومت در برابر خوردگی، (ب) مقاومت متوسط در برابر خوردگی، (ج) مقاومت ضعیف در برابر خوردگی.

جدول ۵ آنالیز واریانس کاهش وزن در اثر سایش

معناداری	P-Value	F-Value	Adj MS	Adj SS	DF	عامل
+	۰/۰۰۲	۷/۷۴	۰/۰۷۵۹۸۶	۰/۶۸۳۱۷۵	۹	مدل
+	۰/۰۴۶	۵/۱۶	۰/۰۵۰۶۲۵	۰/۰۵۰۶۲۵	۱	T
+	۰/۰۰۱	۲۲/۹۹	۰/۲۲۵۶۲۵	۰/۲۲۵۶۲۵	۱	A
-	۰/۴۶۶	۰/۵۷	۰/۰۰۵۶۲۵	۰/۰۰۵۶۲۵	۱	R
+	۰/۰۳۰	۶/۴۱	۰/۰۶۲۸۵۷	۰/۰۶۲۸۵۷	۱	T*T
+	۰/۰۰۰	۳۲/۴۳	۰/۳۱۸۲۱۴	۰/۳۱۸۲۱۴	۱	A*A
-	۱/۰۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰۰	۱	R*R
-	۰/۳۰۹	۱/۱۵	۰/۰۱۱۲۵۰	۰/۰۱۱۲۵۰	۱	T*A
-	۰/۱۰۵	۳/۱۸	۰/۰۳۱۲۵۰	۰/۰۳۱۲۵۰	۱	T*R
-	۰/۷۲۹	۰/۱۳	۰/۰۰۱۲۵۰	۰/۰۰۱۲۵۰	۱	A*R
			۰/۰۰۹۸۱۳	۰/۰۹۸۱۲۵	۱۰	خطا
				۰/۷۸۲۰۰۰	۱۹	مجموع

در شکل ۳- ب تأثیر همزمان دما و تسریع کننده نشان می‌دهد که با افزایش همزمان دما و تسریع کننده تنش کندگی پوشش بالایی از روی سطح به یک حد ماکزیمم می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. علت این رفتار پوشش آن است که با افزایش دما و تسریع کننده که رفتار مشابهی در توسعه واکنش در زمان ثابت دارند، هم پوشش میانی و هم پوشش بالایی دارای ضخامت بیشتری می‌شوند، اما در مقادیر بیشتر دما و تسریع کننده افزایش ضخامت پوشش بالایی به سمت پودری شدن رفته و استحکام کندگی را کاهش می‌دهد. نمودار تغییرات استحکام کندگی با تسریع کننده در مقادیر زیاد اصلاح کننده نشان دهنده این

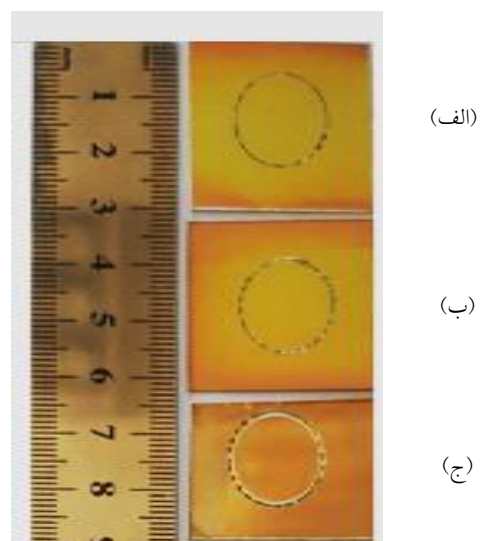
¹ Bond coat

ماندن سطح در محیط مه‌نمکی ۰/۵ درصد در مدت ۳۳۶ ساعت بود. همچنین تنش کندگی پوشش از سطح زیر لایه که توسط آزمون کندگی پوشش از سطح انجام شد، دارای ماکزیمم مقدار ۱/۲ MPa بود که در ترکیبی با مقادیر اصلاح‌کننده ۴ g/lit، تسریع‌کننده ۱/۸ g/lit و در دمای ۳۵ °C به دست آمد. حداقل کاهش وزن در اثر سایش ۰/۲ mg بود که برای پوشش با ترکیب اصلاح‌کننده ۴ g/lit، تسریع‌کننده ۴ g/lit و در دمای ۳۵ °C به دست آمد. بنابراین بر اساس تحلیل آماری انجام شده در این مقاله افزایش میزان تسریع‌کننده و دما باعث افزایش ضخامت پوشش می‌شود. افزایش ضخامت تا حد بهینه باعث افزایش مقاومت سایشی و تنش کندگی پوشش شده اما با افزایش بیش از حد ضخامت حالت پودری پوشش افزایش یافته و باعث افت خواص سایشی و تنش کندگی می‌شود. در حالیکه خواص خوردگی با افزایش ضخامت همواره افزایش می‌یابد. افزایش میزان اصلاح‌کننده باعث افزایش دوام محلول می‌شود.

مراجع

1. Handbook, A. S. M. *Surface Engineering*, vol. 5, ASM International, Materials Park, OH, 2017.
2. R. Grilli, *Conversion coatings for aluminium alloys: a surface investigation for corrosion mechanisms*, University of Surrey (United Kingdom), (2010).
3. Secretariat, E.C.S.S, *Space engineering: Multipaction design and test*, ESA-ESTEC Report No. ECSS-E-20-01A, (2008).
4. A.M. Pereira, B.D. Dunn, and G. Pimenta, *Assessment of chemical conversion coatings for the protection of aluminium alloys: a comparison of Alodine 1200 with chromium-free conversion coatings*, (No. ESA-STM-276), (2008).
5. P. Pokorny, *Chromate Conversion Coatings And Their Current Application*, *Metalurgija*, 55(2) (2016) 253-256.
6. K. Li, J. Liu, T. Lei, and T. Xiao, *Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy*. *Applied Surface Science*, 353 (2015) 811-819.
7. R. Rungta, *A Methodology for Optimizing Chromate Conversion Coating Process Parameters*, (online) available:

سوی دیگر تسریع‌کننده در دماهای پایین باعث افزایش ضخامت لایه میانی و بالایی شده که باعث افزایش مقاومت پوشش در برابر سایش می‌گردد (شکل ۵-الف)، اما از سوی دیگر در مقادیر بالاتر برای تسریع‌کننده روند افزایشی چندان محسوس نیست و به سمت ثابت شدن می‌رود که علت آن پدیده پودری شدن در مقادیر ضخامت بالاتر است که اثر سازنده افزایش ضخامت را تضعیف می‌کند (شکل ۵-ب و ج) [۴ و ۱۳].



شکل ۵. نمونه‌های پس از آزمون سایش، (الف) سایش بالا به علت نازک بودن، (ب) سایش پایین به دلیل کاربرد محدوده‌ی بهینه مقادیر دما و تسریع‌کننده، (ج) سایش بالا به علت افزایش ضخامت و حالت پودری ماندن سطح

نتیجه‌گیری

به منظور مشخصه‌یابی پوشش تبدیلی کرومات سه کمیت قابل اندازه‌گیری در نظر گرفته شد که عبارتند از: مقاومت در برابر خوردگی مه‌نمکی، استحکام کندگی پوشش و مقاومت در برابر سایش. تغییرات سه عامل دما، تسریع‌کننده واکنش و اصلاح‌کننده محلول به عنوان سه متغیر در نظر گرفته شد و مشخص شد ماکزیمم مقدار مقاومت در برابر خوردگی پوشش کرومات در ترکیب ۴ g/lit اصلاح‌کننده، ۱/۸ g/lit تسریع‌کننده و در دمای ۳۵ °C حاصل می‌شود که نشانه‌ی آن ۷۱/۸ درصد سالم

<https://www.pcimag.com/articles/100232amethodology> for optimizing chromate conversion coating process parameters, (March. 1, 2015).

8. L.M. Janqour, and A.A. Sarabi, *Optimization of coating process parameters and surface characterization for vanadium-based conversion coating on 2024 aluminum alloy*. Progress in Organic Coatings, 133 (2019) 33-43.

9. K. Saranya, M. Kalaiyaran, and N. Rajendran, *Selenium conversion coating on AZ31 Mg alloy: a solution for improved corrosion rate and enhanced bio-adaptability*. Surface and Coatings Technology, 378 (2019) 124902.

10. H.E. Mohammadloo, A.A. Sarabi, A.S. Alvani, R. Salimi, and H. Sameie, *The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic based conversion thin film*. Materials and Corrosion, 64(6) (2013) 535-543.

11. H.E. Mohammadloo, A.A. Sarabi, R.M. Hosseini, M. Sarayloo, H. Sameie, and R. Salimi, *A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating*. Progress in Organic Coatings, 77(2) (2014) 322-330.

12. J. Gou, M. Sun, X. Ma, G. Tang, and Y. Zhang, *Effects of temperature and pH value on the morphology and corrosion resistance of titanium-containing conversion coating*. Applied Surface Science Advances, 3 (2021) 100060.

13. B. Liu, Q. Zhang, Y. Li, Y. Yang, T. Zhang, Y. Wang, Y. Shao, H. Sun, Z. Wang, and F. Wang, *Optimization of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-W-P Coatings on Magnesium Alloys by the Response Surface Methodology*. Coatings, 11(1) (2021) 18.

14. M.A. Domínguez-Crespo, E. Onofre-Bustamante, A.M. Torres-Huerta, and F.J. Rodríguez-Gómez, *Morphology and corrosion performance of chromate conversion coatings on different substrates*. Journal of the Mexican Chemical Society, 52(4) (2008) 241-248.

15. A.K. Hussein, *Application of Response Surface Methodology for Modelling and Optimization of Hot Corrosion Rate of Nimonic 75 Coated by Ce-doped Aluminizing-Titanizing*. Al-Nahrain Journal for Engineering Sciences, 18(2) (2015) 240-249.

16. M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, and L.A. Escalera, *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. Talanta, 76(5) (2008) 965-977.

17. W. Zhu, W. Li, S. Mu, N. Fu, and Z. Liao, *Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties*. Applied Surface Science, 405 (2017) 157-168.