

بهینه‌سازی عملیات حرارتی پوشش الکترولس Ni-P به کمک روش شناسی سطح پاسخ باهدف بهبود همزمان سختی و رفتار خوردگی

جواد گلاب^{۱*}، مصطفی علیشاهی^۲

۱- کارشناسی ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد، نیشابور، ایران

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

*javadgolab1990@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۰۸)

چکیده

در این پژوهش پوشش الکترولس نیکل-فسفر روی فولاد ساده کربنی رسوب داده شده و با استفاده از روش طراحی آزمایش روش شناسی سطح پاسخ (RSM)، تأثیر دما و زمان عملیات حرارتی بر سختی و رفتار خوردگی آن بررسی شد. پوشش‌ها به کمک آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌نگاری تفکیک انرژی (EDS) مشخصه‌یابی شده و رفتار خوردگی آن‌ها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون Tafel ارزیابی شد. نتایج نشان دادند ساختار کریستالی پوشش اولیه آمورف است و عملیات حرارتی سبب کریستالیزاسیون نیکل و همچنین رسوب فاز فسفید نیکل می‌شود. همچنین سختی پوشش‌ها به شدت وابسته به سیکل عملیات حرارتی است به نحوی که افزایش دما و زمان عملیات در ابتدا سبب افزایش و در ادامه کاهش سختی می‌شود. کمترین نرخ خوردگی در دمای عملیات ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان بین ۷۰-۸۰ دقیقه حاصل شد. عملیات حرارتی در دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۵ دقیقه، سیکل بهینه عملیات حرارتی جهت حصول سختی بیشتر از ۹۰۰ ویکرز و نرخ خوردگی کمتر از ۲ mpy است.

واژه‌های کلیدی:

آبکاری الکترولس، روش شناسی سطح پاسخ، عملیات حرارتی، سختی، مقاومت خوردگی.

۱- مقدمه

سرعت خوردگی کمتری دارند [۱-۲]. آن‌ها در آب دریا، بخارهای میعان شده، حلال‌ها، هیدروکربن‌ها و محیط‌های اتمسفری مقاومت خوردگی عالی نشان می‌دهند [۳-۴]. رفتار خوردگی پوشش الکترولس نیکل-فسفر به پارامترهای مختلفی از جمله جنس زیرلایه، چسبندگی پوشش، مقدار فسفر پوشش، عملیات حرارتی پوشش، ساختار پوشش و میزان حضور تخلخل و حفره در آن بستگی دارد [۵].

آبکاری الکترولس نیکل، روشی برای ایجاد پوشش نیکل بدون اعمال جریان خارجی است و الکترون مورد نیاز به وسیله واکنش‌های شیمیایی درون حمام تأمین می‌شود. از فرایند الکترولس نیکل باهدف ایجاد پوشش فلزی پیوسته و یکنواخت استفاده می‌شود [۱]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پوشش‌های نیکل، مقاومت خوردگی آن‌هاست. در اکثر محیط‌ها، پوشش‌های الکترولس نیکل نسبت به پوشش‌های نیکل خالص

مؤثر، (ب) تجزیه و تحلیل رگرسیون برای برآورد تابع برازش خروجی‌ها بر حسب ورودی‌ها و (ج) بهینه‌سازی به منظور تعیین سطوح بهینه متغیرهای ورودی. پژوهش‌گران زیادی از روش‌های طراحی آزمایش با هدف بهینه‌سازی پوشش‌های الکتروکترولس استفاده کرده‌اند. در این ارتباط می‌توان به بهینه‌سازی سختی و رفتار خوردگی پوشش [Ni-P-SiC] [۱۵]، رفتار تریبولوژیکی پوشش [Ni-P] [۱۶] و پارامترهای حمام آبکاری [۱۷] اشاره کرد. در پژوهش حاضر اثر دما و زمان عملیات حرارتی بر رفتار خوردگی پوشش‌های الکتروکترولس بررسی شد. همچنین با استفاده از روش سطح پاسخ، سیکل بهینه عملیات حرارتی جهت حصول همزمان سختی و مقاومت خوردگی بالا بدست آمد.

۲- مواد و روش انجام پژوهش

در این پژوهش از ورق فولاد ساده کربنی به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. زیرلایه‌ها در ابتدا توسط کاغذ سنباده SiC تا درجه ۱۲۰۰ سنباده خورده و سپس جهت چربی‌زدایی به مدت ۱۰ دقیقه در استون قرار گرفتند. سپس جهت حذف فیلم‌های اکسیدی سطحی، نمونه‌ها ۱۰ دقیقه در محلول NaOH ۱۰٪ قرار گرفته و با آب دی‌یونیزه شسته شدند. به‌منظور فعال‌سازی سطحی، نمونه‌ها ۶۰ ثانیه در محلول H₂SO₄ ۵٪ غوطه‌ور شده و پس از شستشو با آب دی‌یونیزه وارد حمام شدند. محلول تجاری الکتروکترولس SH490LS ساخت شرکت اشلوتر آلمان به‌عنوان محلول آبکاری به کار گرفته شد. دمای حمام در تمام مراحل آبکاری در محدوده ۸۵-۸۷ درجه سانتی‌گراد و pH حمام بین ۴/۶-۴/۷ ثابت نگه‌داشته شد. نمونه‌ها پس از خروج از حمام آبکاری با آب دی‌یونیزه شسته شده و در نهایت خشک شدند. عملیات حرارتی نمونه‌ها، در محدوده دمایی ۲۵۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان بین ۱۰-۱۱۰ دقیقه انجام شد. در این پژوهش از روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش استفاده شد. بدین منظور دما و زمان عملیات حرارتی به‌عنوان فاکتور و سختی و مقاومت خوردگی به‌عنوان پاسخ مورد بررسی قرار گرفتند. محدوده تغییرات این فاکتورها در جدول ۱ نشان

در بسیاری از کاربردها نیاز است که پوشش‌های الکتروکترولس عملیات حرارتی شوند تا سختی و مقاومت سایشی آن‌ها افزایش یابد. عملیات حرارتی یکی از فاکتورهای مهمی است که بر رفتار خوردگی پوشش‌های الکتروکترولس نیکل-فسفر مؤثر است [۶]. در صورتی که پوشش‌های نیکل-فسفر در دمایی بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شوند، ذرات فسفید نیکل (Ni₃P) در زمینه فوق اشباع نیکل رسوب می‌کنند. بسته به درصد فسفر پوشش دمای آغاز این استحاله متغیر است. از آن جا که تشکیل فیلم فسفید غنی از فسفر که از آن تحت عنوان فسفوسایون شیمیایی یاد می‌شود، اصلی‌ترین مکانیزم مقاومت خوردگی این پوشش است [۷-۹]، برخی از پژوهش‌گران معتقدند رسوب Ni₃P سبب کاهش میزان فسفر در زمینه نیکل فوق‌اشباع شده و مقاومت خوردگی پوشش را کاهش می‌دهد [۱۰-۱۱]. برخی دیگر معتقدند عملیات حرارتی سبب بهبود رفتار خوردگی پوشش الکتروکترولس نیکل-فسفر می‌شود. آن‌ها آزادشدن تنش‌های پسماند ناشی از آبکاری، کاهش عیوب و تخلخل‌های موجود در پوشش و همچنین نقش ذرات Ni₃P به‌عنوان مکان‌هایی برای جوانه‌زنی فیلم فسفید را از اصلی‌ترین مکانیزم‌های افزایش مقاومت خوردگی در اثر عملیات حرارتی بیان کرده‌اند [۱۲-۱۳]. بنابراین با توجه به مکانیزم‌های یاد شده، عملیات حرارتی می‌تواند سبب افزایش و یا کاهش مقاومت خوردگی پوشش الکتروکترولس نیکل-فسفر شود. بدیهی است در این راستا دما و زمان عملیات حرارتی به‌شدت تعیین‌کننده است.

روش‌شناسی سطح پاسخ یکی از روش‌های آماری برای مدل‌سازی و آنالیز مسائلی است که پاسخ مطلوب توسط چندین پارامتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد. هدف این روش مدل‌سازی و بهینه‌سازی پاسخ است. این روش، شیوه‌ای است که به برآورد رابطه میان یک یا تعدادی متغیر پاسخ با تعدادی متغیر مستقل، از طریق مجموعه‌ای از آزمایش‌های طراحی شده و روش‌های تحلیل رگرسیون اختصاص دارد. اصولاً روش‌شناسی سطح پاسخ شامل گام‌های زیر است [۱۴]:

(الف) آزمایش‌های دو عاملی برای غربالگری متغیرهای ورودی

استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه Ivium مدل AFMSRCE و با سرعت روبش 1 mVs^{-1} انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه پوشش‌ها

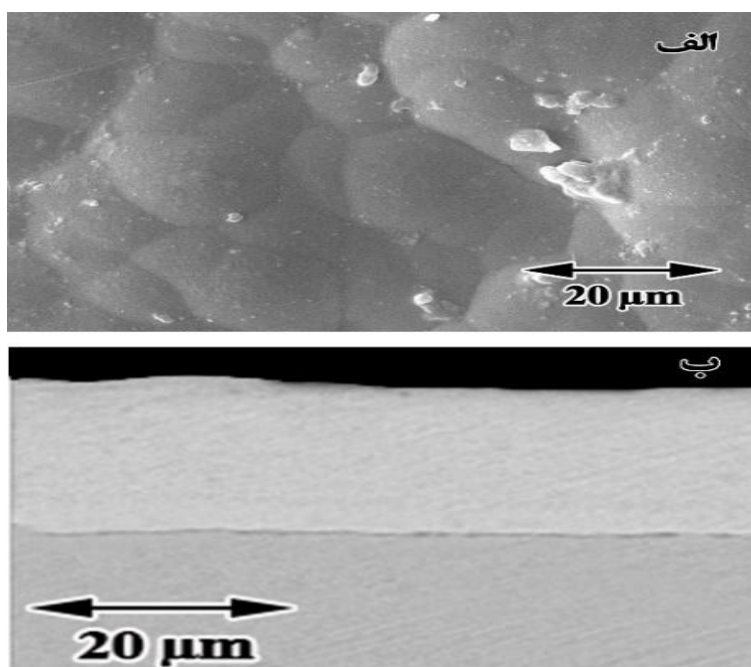
مورفولوژی سطح پوشش الکترولس نیکل-فسفر در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود پوششی با مورفولوژی سطح گل‌کلمی شکل که از خصوصیات پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر است [۱ و ۱۸]، روی زیرلایه فولادی تشکیل شده است. سطح پوشش عاری از هر گونه ترکی است که این امر تأثیر بسزایی در مقاومت خوردگی این پوشش‌ها دارد.

داده شده است. با استفاده از نرم‌افزار Design Expert V8 ماتریس آزمایش‌ها طراحی شد (جدول ۲).

مورفولوژی سطح و مقطع پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز طیف‌نگاری تفکیک انرژی (EDS) جهت تعیین ترکیب شیمیایی و روش XRD (Philips X'pert MRD) جهت شناسایی فازهای موجود در پوشش به کار گرفته شد. سختی پوشش‌ها توسط یک دستگاه میکروسختی‌سنج (مدل Leitz Wetzlar) با بار ۱۰۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. سختی هر پوشش، ۵ بار اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها گزارش شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵ درصدوزنی کلریدسدیم

جدول (۱): پارامترهای عملیات حرارتی و سطوح آن‌ها

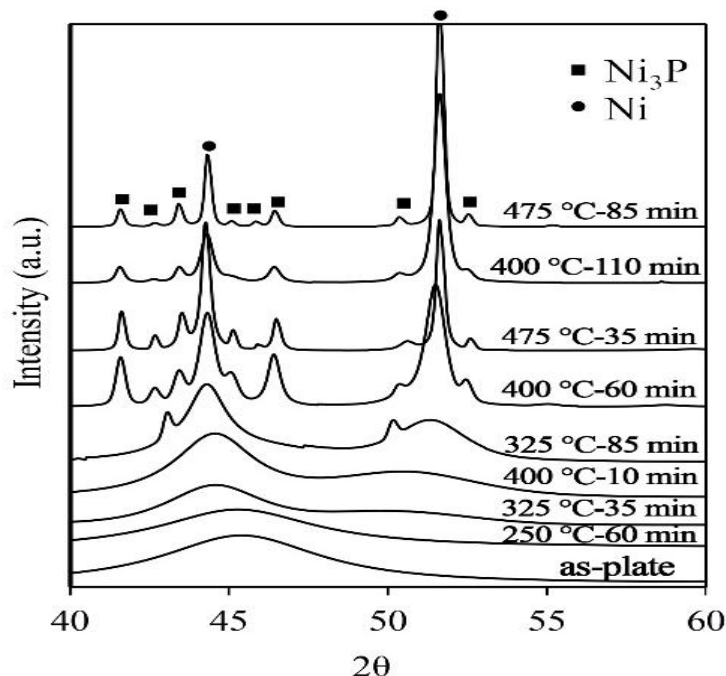
Parameter	Notation	Unit	Level				
			-2	-1	0	1	2
Temperature	T	°C	250	325	400	475	550
Time	t	min	10	35	60	85	110



شکل (۱): (الف): مورفولوژی سطح و (ب): مقطع عرضی پوشش نیکل-فسفر

طیف‌نگاری تفکیک انرژی نشان داد پوشش حاوی حدود ۸۹ درصد وزنی نیکل و ۱۱ درصد وزنی فسفر است. در صد فسفر تاثیر بسزایی در خواص خوردگی پوشش دارد [۱۹-۲۰].

در شکل ۱-ب تصویری از مقطع عرضی پوشش نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از ۹۰ دقیقه آبرکاری ضخامت پوشش حدود ۲۰ میکرومتر است، پوشش یکنواخت، فشرده بوده و پیوستگی خوبی با زیرلایه فولادی دارد. آنالیز



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های الکتروپس از سیکل‌های مختلف حرارتی

می‌شود، الگوی XRD پوشش پس از آبرکاری، پیک پهن نیکل بین زوایه ۴۰ تا ۵۰ درجه را نشان می‌دهد.

شکل ۲ اثر عملیات حرارتی بر ساختار کریستالی پوشش الکتروپس نیکل-فسفر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده

جدول ۲- ماتریس طراحی روش‌شناسی سطح پاسخ و نتایج حاصل

Run	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T (°C)	400	475	475	400	400	550	400	250	400	325	400	325	400
t (min)	60	35	85	60	60	60	60	60	60	85	10	35	110
Microhardness(Vickers)	955	1010	940	958	915	880	962	580	920	880	670	660	930
Corrosion rate (mpy)	3.3	5.8	3.1	3.7	1.3	1.1	4.2	9.3	1.3	3.5	12.3	10.8	2.4

محدوده وسیع و پهنای زیاد این پیک حاکی از آن است که پوشش بدون عملیات حرارتی دارای ساختار آمورف است. عملیات حرارتی در دما و زمان‌های پایین منجر به کاهش پهنای پیک‌های آمورف مربوط به نیکل می‌شود که آن را می‌توان به شروع جوانه‌زنی فاز نیکل کریستالی درون ساختار آمورف نسبت داد. از آن‌جا که ماهیت این استحاله نفوذی است، افزایش دما و یا زمان عملیات حرارتی سبب تسریع این روند می‌شود که این روند تا سیکل عملیات حرارتی 400°C-10 min مشاهده می‌شود. در الگوی مربوط به سیکل عملیات حرارتی 325°C-85 min علاوه بر پیک‌های نیکل، پیک‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد این پیک‌ها مربوط به رسوب فاز سخت فسفید نیکل (Ni₃P) است. پوشش نیکل-فسفر با ۱۱

محدوده وسیع و پهنای زیاد این پیک حاکی از آن است که پوشش بدون عملیات حرارتی دارای ساختار آمورف است. عملیات حرارتی در دما و زمان‌های پایین منجر به کاهش پهنای پیک‌های آمورف مربوط به نیکل می‌شود که آن را می‌توان به شروع جوانه‌زنی فاز نیکل کریستالی درون ساختار آمورف نسبت داد. از آن‌جا که ماهیت این استحاله نفوذی است، افزایش

چنین مقداری از F مدل معتبر نباشد. مقدار P کمتر از 0.05 بیان‌گر حائز اهمیت بودن ترم مورد نظر است. مقادیر بیشتر از 0.1 نشان‌دهنده عدم اهمیت یک ترم در مدل است. لذا مقدار 3.29 برای ترم فقدان برازش حاکی از برازش خوب مدل است. مقدار حدود ۹۶ درصد برای R^2 (ضریب همبستگی) نیز موید این مطلب است. بنابراین آنالیز واریانس حاکی از آن است که مدل پیشنهادی معتبر است و به وسیله آن می‌توان اثر دما و زمان عملیات حرارتی بر سختی را تحلیل کرد و رفتار سختی پوشش را در بازه دما و زمان مورد بررسی پیش‌بینی کرد.

در شکل ۳ منحنی سه بعدی و همچنین رسم کانتور تغییرات سختی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در زمان‌های کم عملیات حرارتی (۳۵ دقیقه)، افزایش دمای عملیات حرارتی تاثیر بسزایی در افزایش سختی دارد و با افزایش دمای عملیات، سختی با شیب تندی افزایش می‌یابد. افزایش زمان عملیات به ۶۰ دقیقه سبب کاهش نرخ افزایش سختی در اثر افزایش دمای عملیات حرارتی می‌شود. به طوری که در این زمان عملیات، افزایش دما تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش سختی با شیب نسبتاً تندی می‌شود ولی افزایش بیشتر دمای عملیات حرارتی افزایش کمتر سختی را به همراه دارد. در زمان عملیات ۸۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که افزایش دمای عملیات در ابتدا سبب اندکی افزایش و سپس کاهش سختی پوشش می‌شود. بیشترین سختی (حدود ۹۸۰ ویکرز) در محدوده دمای عملیات حرارتی ۴۷۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان عملیات ۷۰-۵۰ دقیقه حاصل شده است.

تغییرات سختی پوشش الکترولس در اثر عملیات حرارتی را می‌توان به تغییر ساختار کریستالی نسبت داد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شد عملیات حرارتی پوشش‌های الکترولس سبب وقوع دو استحاله کریستاله شدن نیکل و رسوب فاز سخت فسفید نیکل می‌شود. از آن‌جا که مکانیزم این دو استحاله نفوذی است، مقدار پیشرفت هر کدام از آن‌ها به شدت به دما و زمان عملیات حرارتی وابسته است [۵-۶ و ۲۲] لذا می‌توان بیان داشت

درصد فسفر در واقع محلول جامد نیکل فوق اشباع از فسفر است. از آن‌جا که این ساختار ناپایدار است لذا در صورت فراهم شدن شرایط مناسب (دما و زمان کافی) فسفر از نیکل به صورت رسوبات Ni_3P خارج می‌شود. حداقل دمای انجام این استحاله و رسوب فسفید نیکل به شدت وابسته به درصد فسفر پوشش است [۵-۶]. آپاچیتی^۱ و همکاران [۲۱] نشان دادند که برای پوشش با حدود ۱۰ درصد وزنی فسفر حداقل دمای لازم برای رسوب Ni_3P حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است. افزایش بیشتر دما و زمان عملیات حرارتی سبب افزایش درصد فاز کریستالی نیکل و رسوب بیشتر Ni_3P می‌شود.

۳-۲- بررسی اثر عملیات حرارتی بر سختی

پس از وارد کردن نتایج سختی‌سنجی در نرم‌افزار، تابع پاسخ سختی به صورت رابطه (۱) بیان می‌شود.

$$H = f(T, t) \quad (1)$$

که در این رابطه T دما بر حسب درجه سانتی‌گراد و t زمان بر حسب ثانیه است. به پیشنهاد نرم‌افزار مدل انتخابی از نوع درجه دوم سطح پاسخ به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود.

$$H = C_1 + C_2T + C_3t + C_4Tt + C_5T^2 + C_6t^2 \quad (2)$$

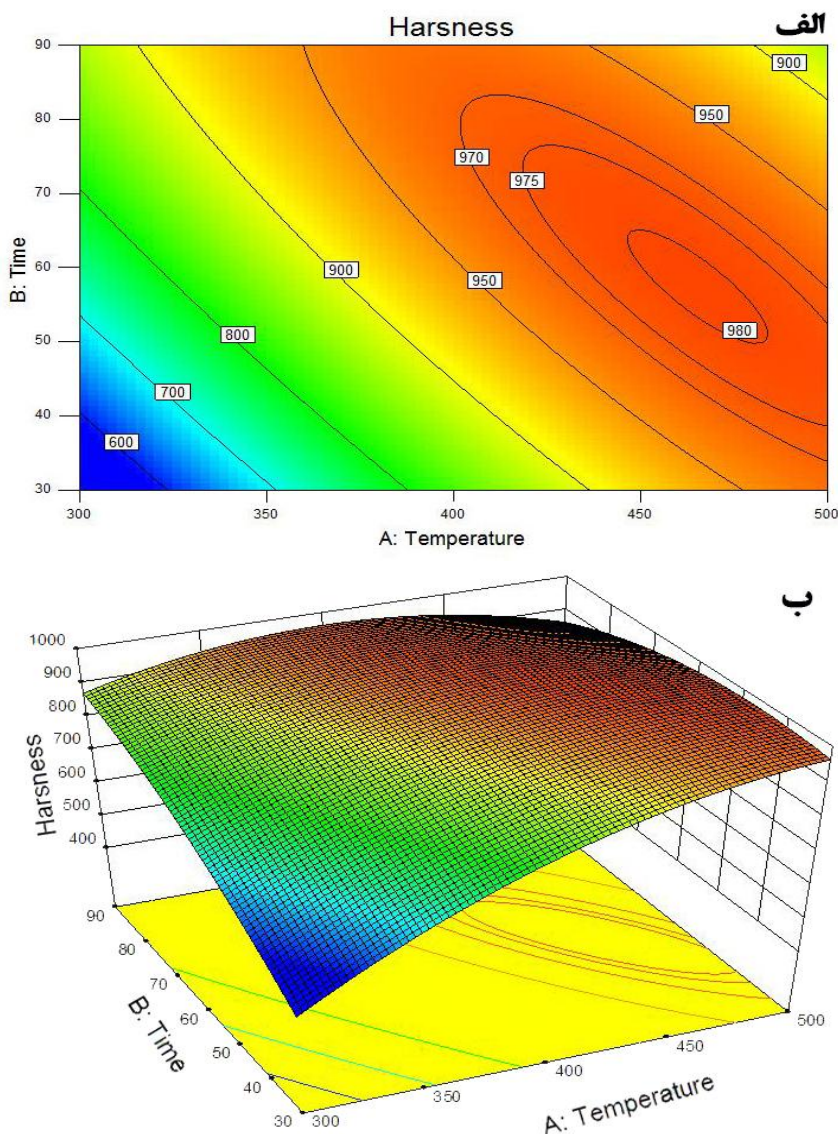
در این رابطه C_i ها ضرایب مدل رگرسیونی هستند. بعد از برازش و تعیین ضرایب مهم مدل نهایی با مقادیر واقعی (کد نشده) به صورت رابطه ۳ بیان می‌شود:

$$H = -2264.47816 + 10.93341T + 24.45310t - 0.038667Tt - 0.009363T^2 - 0.056276t^2 \quad (3)$$

صحت مدل توسط روش آنالیز واریانس (ANOVA) کنترل می‌شود. با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۵ درصد، مقدار $F=43.03$ (پارامتری آماری برای مقایسه واریانس مدل با خطا) برای مدل بدست آمد که حاکی از آن است که مدل معتبر است. با توجه به مقدار بدست آمده برای $P=0.01$ (پارامتری آماری برای ریسک رد فرض صفر)، فقط 0.01% احتمال دارد که با

حدود ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد سختی افزایش یافته ولی افزایش بیشتر دمای عملیات تاثیر اندکی بر افزایش سختی دارد. به همین ترتیب با افزایش زمان عملیات به ۸۵ دقیقه در دماهای کمتر سختی ماکزیمم حاصل می‌شود. در این حالت در دمای کمتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد ماکزیمم سختی بدست آمده و می‌توان گفت هر دو استحاله مورد نظر کامل شده‌اند. افزایش بیشتر دمای عملیات نه تنها سبب افزایش بیشتر سختی نمی‌شود بلکه به دلیل رشد دانه کاهش سختی را نیز به همراه دارد.

در زمان‌های کم عملیات حرارتی فقط در دماهای بالا این استحاله‌ها کامل می‌شوند و می‌توان به سختی ماکزیمم پوشش رسید. لذا در زمان ۳۵ دقیقه افزایش دمای عملیات حرارتی سبب پیشرفت بیشتر این استحاله‌ها می‌شود و نرخ افزایش سختی بالاست به طوری که هر چه دما بالاتر باشد سختی بیشتر است. افزایش زمان عملیات حرارتی به ۶۰ دقیقه سبب پیشرفت بیشتر استحاله در یک دمای مشخص می‌شود. بنابراین تکمیل استحاله و رسیدن به سختی ماکزیمم در دمای پایین‌تری نسبت به حالت قبل رخ می‌دهد. لذا در ابتدا با افزایش دمای عملیات حرارتی تا



شکل (۳): (الف): رسم کانتور سختی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی و (ب): منحنی سه بعدی سختی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی

با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. در زمان عملیات ۸۵ دقیقه در تمام دماها نرخ خوردگی تقریباً روند ثابتی را داشته و تغییر محسوسی در آن مشاهده نمی‌شود. عملیات حرارتی به مدت ۸۵ دقیقه در تمام دماهای مورد بررسی بهترین مقاومت خوردگی را به همراه دارد. کمترین نرخ خوردگی (حدود ۱/۵ mpy) در محدوده دمای عملیات حرارتی بیشتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان عملیات ۸۰-۷۰ دقیقه حاصل شده است.

محققین نتایج متفاوت و گاه متضادی در ارتباط با تاثیر عملیات حرارتی بر مقاومت خوردگی پوشش‌های الکترولس ارائه داده‌اند. برخی محققین معتقدند ساختار آمورف بیشترین مقاومت خوردگی را دارد و انجام عملیات حرارتی به دلیل کریستاله شدن پوشش و رسوب فاز فسفید نیکل سبب کاهش مقاومت خوردگی می‌شود. برخی دیگر معتقدند عملیات حرارتی سبب کاهش عیوب و تنش در پوشش شده و مقاومت خوردگی را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق انجام عملیات حرارتی و افزایش دما و زمان عملیات حرارتی سبب بهبود رفتار خوردگی شده است. کریستاله شدن پوشش، کاهش تنش‌های ناشی از آبکاری و همچنین کاهش عیوب ساختاری در پوشش را می‌توان از مهمترین دلایل این امر برشمرد [۱۲-۱۳].

۳-۴- بهینه‌سازی سیکل عملیات حرارتی جهت حصول بیشترین سختی و مقاومت خوردگی

با کمک نرم‌افزار Design Expert سیکل عملیات حرارتی بهینه جهت حصول سختی بیشتر از ۹۰۰ و یکرز و نرخ خوردگی کمتر از ۲ mpy بدست آمد (شکل ۵). در این شکل محدوده دما و زمان عملیات حرارتی که سختی بیش از ۹۰۰ و نرخ خوردگی کمتر از ۲ mpy را به همراه دارد، مشخص شده است. از میان این محدوده‌ها سیکل بهینه پیشنهادی، عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۵ دقیقه است که سختی ۹۷۱ و یکرز و نرخ خوردگی ۱/۴۲ mpy را به همراه دارد.

۳-۳- بررسی اثر عملیات حرارتی بر رفتار خوردگی

پس از انجام آزمایش‌های مربوطه و وارد کردن نتایج آزمون خوردگی در نرم‌افزار، تابع پاسخ نرخ خوردگی به صورت رابطه (۴) بیان می‌شود.

$$CR = f(T, t) \quad (4)$$

به پیشنهاد نرم‌افزار مدل انتخابی از نوع درجه دوم سطح پاسخ به صورت رابطه ۵ بیان می‌شود.

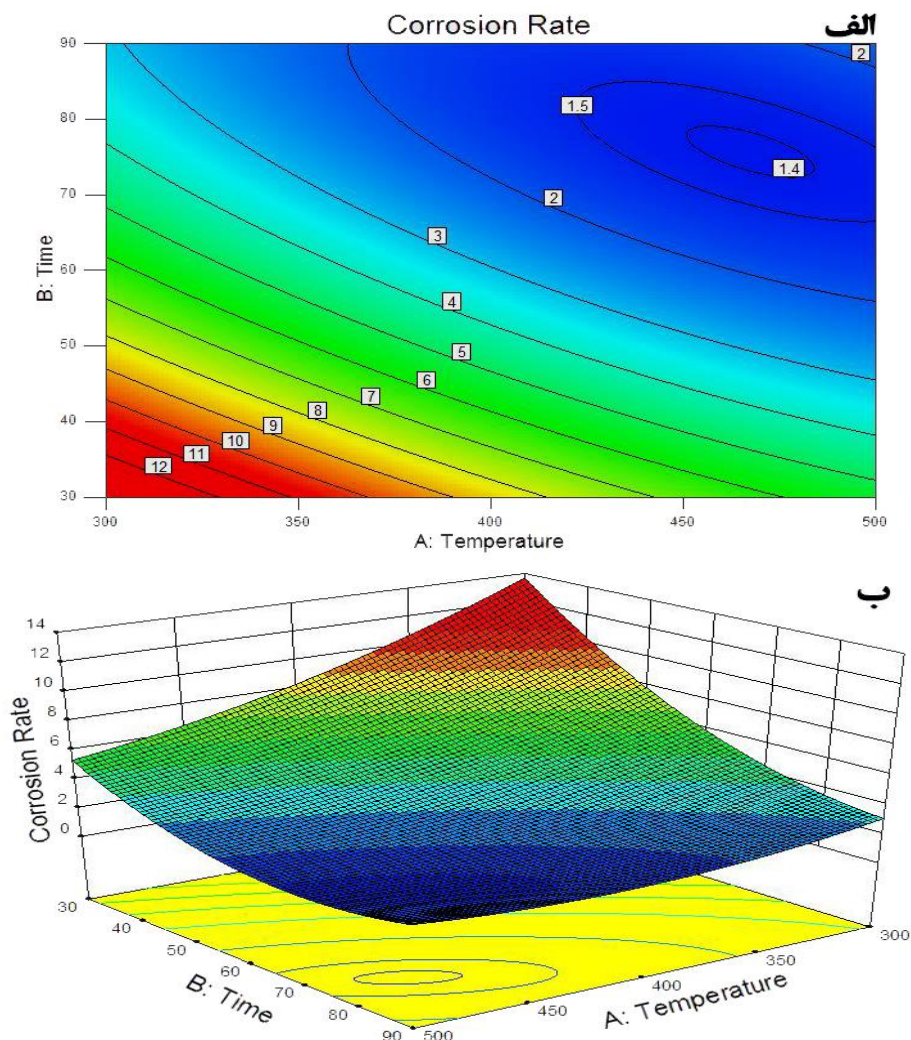
$$CR = C_1 + C_2T + C_3t + C_4Tt + C_5T^2 + C_6t^2 \quad (5)$$

بعد از برازش و تعیین ضرایب مهم مدل نهایی با مقادیر واقعی (کد نشده) به صورت رابطه ۶ بیان می‌شود:

$$CR = 57.78377 - 0.1377T - 0.64t - 0.00062Tt - 9.731 \times 10^{-5}T^2 - 0.00231t^2 \quad (6)$$

صحت مدل توسط روش آنالیز واریانس (ANOVA) کنترل می‌شود. با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۵ درصد، مقدار $F = 5.07$ برای مدل حاکی از آن است که مدل معتبر است. با توجه به مقدار P ، فقط ۴.۹۷٪ احتمال دارد که با چنین مقداری از F مدل معتبر نباشد. مقدار ۲.۵۱ برای ترم فقدان برازش حاکی از برازش خوب مدل است. مقدار حدود ۸۴ درصد برای R^2 نیز موید این مطلب است. بنابراین آنالیز واریانس حاکی از آن است که مدل پیشنهادی معتبر است و به وسیله آن می‌توان اثر دما و زمان عملیات حرارتی بر نرخ خوردگی را تحلیل کرد و رفتار خوردگی پوشش را در بازه دما و زمان مورد بررسی پیش‌بینی کرد.

در شکل ۴ منحنی سه بعدی و همچنین رسم کانتور تغییرات نرخ خوردگی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود در زمان‌های کم عملیات حرارتی (۳۵ دقیقه)، افزایش دمای عملیات حرارتی کاهش نرخ خوردگی با شیب نسبتاً تندی را به همراه دارد. افزایش زمان عملیات به ۶۰ دقیقه باعث کاهش نرخ خوردگی در تمام دماهای عملیات شده و همچنین در این زمان با افزایش دمای عملیات، نرخ خوردگی



شکل (۴): (الف): رسم کانتور نرخ خوردگی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی و (ب): منحنی سه بعدی نرخ خوردگی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی

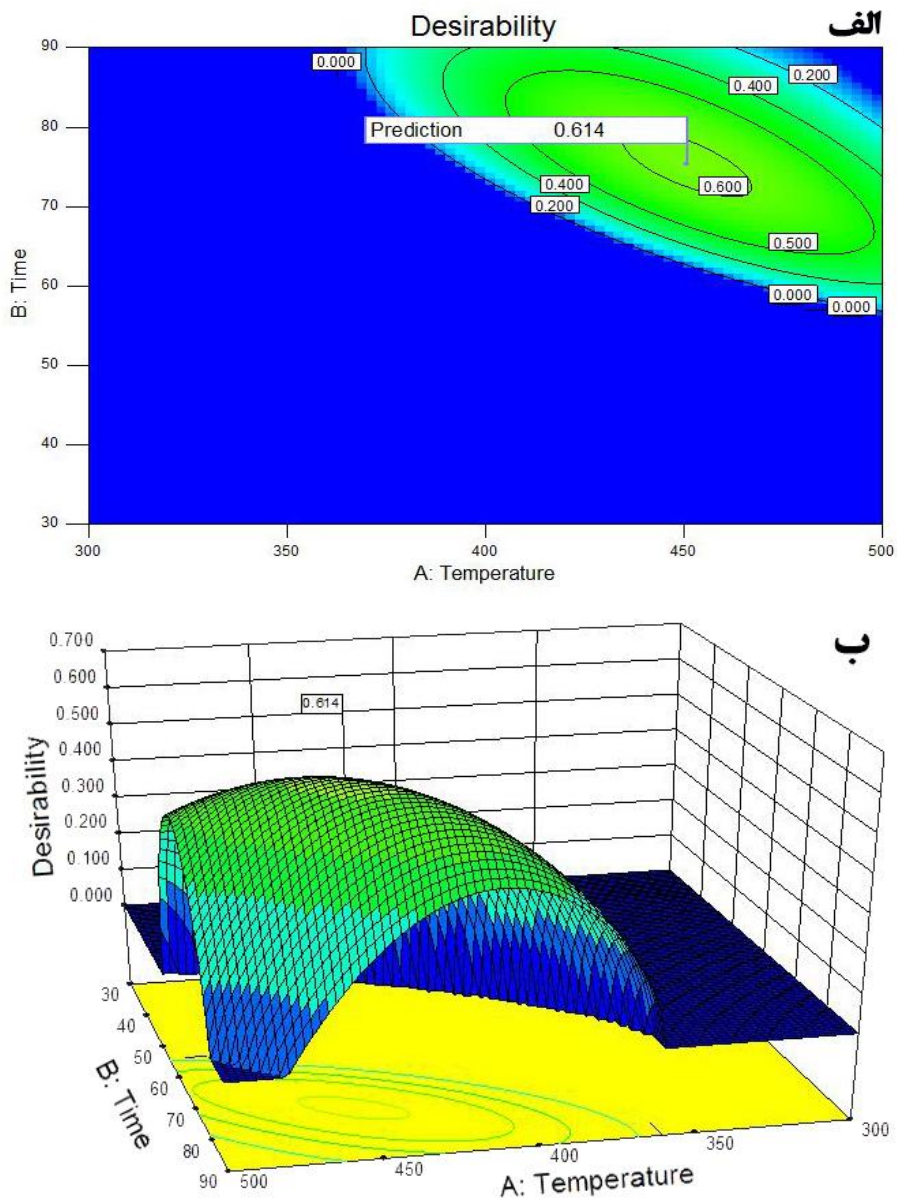
۳- نرخ خوردگی پوشش‌ها پس از عملیات حرارتی بر حسب دما و زمان به وسیله یک رابطه درجه ۲ با موفقیت شبیه‌سازی شد. طبق این مدل کمترین نرخ خوردگی (حدود ۱/۵ mpy) در محدوده دمای عملیات حرارتی بیشتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان عملیات ۷۰-۸۰ دقیقه حاصل شده است. سیکل‌های عملیات حرارتی با دما و زمان کمتر از این محدوده مقاومت خوردگی پایین‌تری از خود نشان می‌دهند.

۴- سیکل عملیات حرارتی بهینه جهت حصول سختی بیشتر از ۹۰۰ ویکرز و نرخ خوردگی کمتر از ۲ mpy، دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۵ دقیقه است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- ساختار پوشش بلافاصله پس از آبکاری آمورف بوده و عملیات حرارتی منجر به کریستاله شدن نیکل و رسوب فاز Ni_3P می‌شود. افزایش دما و زمان عملیات حرارتی سبب افزایش درصد فاز نیکل کریستاله و رسوب Ni_3P می‌شود.

۲- سختی حاصل از عملیات حرارتی بر حسب دما و زمان به وسیله یک رابطه درجه ۲ با موفقیت شبیه‌سازی شد. طبق این مدل بیشترین سختی (حدود ۹۸۰ ویکرز) در محدوده دمای عملیات حرارتی ۴۷۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان عملیات ۷۰-۵۰ دقیقه حاصل شده است.



شکل (۵): (الف): رسم کانتور بهینه‌سازی و (ب): منحنی سه بعدی بهینه‌سازی بر حسب دما و زمان عملیات حرارتی

& K. S. Raja, "Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys", *Electrochim. Acta*, Vol. 52, pp. 1064-1074, 2006.

[5] G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin & H. Wenbin, "Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys", *Mater. Lett*, Vol. 59, pp. 1665-1669, 2005.

[6] K. G. Keong, W. S. Sha & S. Malinov, "Crystallisation and phase transformation

۵- مراجع

[1] W. Riedel, "Electroless Nickel Plating", ASM International, Ohio, 1991.

[2] ASM Metals Handbook, Heat treating, Vol. 4, 1991.

[3] G. O. Mallory & J. B. Hajdu, "Electroless Plating-Fundamentals and Applications", reprint ed. AESF, New York, 2002.

[4] J. N. Balaraju, V. EzhilSelvi, V. K. William Grips

Industrial and Engineering Chemistry, 2014.

- [16] Sahoo, Prasanta, & S. Kumar Pal, "Tribological performance optimization of electroless Ni-P coatings using the Taguchi method and grey relational analysis", Tribology letters, Vol. 28, No. 2, pp. 191-201, 2007.
- [17] F. Ehteshamzadeh, A. Ehteshamzadeh, M. Ehteshamzadeh & M. Mohammadi, "Corrosion performance of the electroless Ni-P coatings prepared in different conditions and optimized by the Taguchi method", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 41, No. 1, pp. 19-27, 2011.
- [18] ASM Handbook, Surface Engineering, ASM International, Materials Park, USA, Vol. 5, 1994.
- [19] B. Elsener, A. D. Atzei, A. A. Krolikowskib & A. Rossia "Effect of phosphorus concentration on the electronic structure of nanocrystalline electrodeposited Ni-P alloys and XPS and XAES investigation", surface and interface Analysis, Vol. 40, pp. 919-926, 2008.
- [20] V. F. Makarov, Yu. V. Prusov & I. O. Lebedeva, "Electroless Deposition of Nickel Coatings with High Phosphorus Content", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 78, No. 1, pp. 82-84, 2005.
- [21] I. Apachitei, F. D. Tichelaar, J. Duszczuk & L. Katgerman, "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP- SiC Coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 149, pp. 263-268, 2002.
- [22] I. Apachitei & et al, "Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating", Scripta Materialia, Vol. 38, No. 9, pp. 1347-1353, 1998.
- behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with low and medium phosphorus contents under continuous heating", Journal of Materials Science, Vol. 37, pp. 4445-4450, 2002.
- [7] B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scorciapino, A. Rossi, "Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 38, pp. 1053-1060, 2008.
- [8] M. Alishahi, S. M. Monirvaghefi, A. Saatchi & S. M. Hosseini, "The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating", Applied Surface Science, Vol. 258, pp. 2439-2446, 2012.
- [9] R. B. Diegle, N. R. Sorensen, C. R. Clayton, M. A. Helfand & Y. C. Yu, "An XPS investigation into the passivity of an amorphous Ni-20P alloy", J. Electrochem, Vol. 135, pp. 1085-1092, 1988.
- [10] Sahayaraj, M. Edwin, J. T. Jappes & I. Siva, "Effect of Heat Treatment Temperature on the Corrosion Performance of Electroless Ni-P/Ni-P-TiO₂ Deposits on Carbon Steel", Journal of Advanced Microscopy Research, Vol. 9, No. 1 pp. 16-21, 2014.
- [11] Yu, Zu Xiao & et al. "The Influences of Additives and Heat Treatment on the Properties of Electroless Plating Ni-W-Mo-P Alloy on the Aluminum", Advanced Materials Research. Vol. 941, 2014.
- [12] Y. S. Huang, X. T. Zeng, X. F. Hu & F. M. Liu, "Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coatings", Electrochimica Acta, Vol. 49, pp. 4313-4319, 2004.
- [13] T. S. N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni & S. Parthiban, "Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance", Surf. Coat, Technol, Vol. 200, pp. 3438-3445, 2006.
- [14] Myers, H. Raymond, C. Douglas, M. Montgomery, M. Christine & Anderson-Cook, "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments", Vol. 705, 2009.
- [15] R. Soleimani, et al, "Development of mathematical model to evaluate microstructure and corrosion behavior of electroless Ni-P/nano-SiC coating deposited on 6061 aluminum alloy", Journal of

۶- پی نوشت

[1] Apachitei