

ایجاد پوشش الکترولس Ni-P با ضخامت متغیر و ارزیابی تغییرات ضخامت و

سختی پوشش توسط روش سطح پاسخ (RSM)

سجاد توری، سید محمود منیروافقی، علی اشرفی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۲/۰۳ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۸/۱۸)

چکیده

در پژوهش حاضر پوشش‌های نوین هیبریدی نیکل-فسفر با تغییر تدریجی ضخامت، به روش الکترولس بر روی زیرلایه فولادی ایجاد شدند. به منظور ایجاد پوشش با ضخامت متغیر، از روش خارج کردن نمونه از حمام آبکاری در حین فرآیند استفاده شد. جهت هدفمند کردن آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. برای مشخصه یابی پوشش‌ها از میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز تفکیک انرژی (EDS) و سختی‌سنجی ویکرز استفاده شده است. نتایج تحلیل واریانس مدل‌های بدست آمده برای پیش‌بینی سختی و تغییرات ضخامت پوشش‌ها نشان داد که مدل‌ها از دقت و اعتبار بالایی برخوردار هستند. بررسی مجموع مربعات نشان داد که pH مهم‌ترین عامل تأثیرگذار بر سختی پوشش است. همچنین مقدار تأثیرگذاری pH بر تغییرات ضخامت پوشش حدود ۱/۵ برابر نرخ خروج نمونه از حمام الکترولس و ۲/۵ برابر دما است. تصاویر SEM و نتایج آنالیز EDS نشان دادند که pH و دما دو عامل مهم و تأثیرگذار در مورفولوژی سطحی و میزان فسفر پوشش‌ها هستند، بطوریکه میزان فسفر پوشش‌ها از ۷/۸ تا ۱۰/۱ درصد وزنی متغیر است. نتایج نشان داد که پوشش ایجاد شده در pH برابر ۵/۴ و دمای ۸۴°C دارای بیشترین سختی حدود ۶۵۰HV می‌باشد و پوشش ایجاد شده در pH برابر ۵/۲، دمای ۸۶°C و نرخ خارج کردن ۰/۱۱mm/min دارای بیشترین تغییرات ضخامت، برابر با ۳μm/mm می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: الکترولس، پوشش Ni-P، روش سطح پاسخ، پوشش نیکل-فسفر.

Fabrication of Functionally Graded Electroless Ni-P Coating with Variable Thickness and Evaluating the Coating Thickness Changes and Hardness by Response Surface Method (RSM)

Sajjad Touri, Sayed Mahmoud Monirvaghefi and Ali Ashrafi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

(Received 22 February 2019, accepted 9 November 2019)

Abstract

In this research, novel hybrid coatings were fabricated with a gradient thickness of Ni-P by the electroless process on the steel substrate, so that the coating thickness along these coatings gradually changes. To fabricate coating with variable thickness, the method of taking out the sample from the electroless bath during the process was used. For purposive experiments, response surface methodology (RSM) was utilized. Optical microscopy, SEM, EDS and micro-hardness test have been used to characterize the fabricated coatings. The results of variance analysis of the models indicated that the models are highly valued. The sum of squares showed that pH is the most important factor in coating hardness. Also, the effect of pH on the gradient of coating thickness is about 1.5 times the sample exit rate of the electroless bath and 2.5 times the temperature. SEM images and EDS analysis results showed pH and temperature are two important factors in surface morphology and phosphorus content of coatings. The phosphorous content of coatings varies from 7.8 to 10.1 wt%. The coating fabricated in pH 5.4 and 84°C has the highest hardness about 650 HV. The coating fabricated in pH 5.2, 86°C and the sample exit rate from the electroless bath 0.11mm/min has the highest gradient of thickness, about 3μm/mm.

Keywords: Electroless, response surface method, gradient coating, Ni-P coating.

E-mail of Corresponding author: sajad.touri1994@gmail.com.

مقدمه

روش معمول برای انجام آزمایش‌ها روش یک عامل در هر زمان^۱ است که به دلیل بالا بودن تعداد آزمایش‌ها وقت‌گیر و هزینه بر می‌باشد، همچنین اندرکنش بین متغیرها ممکن است باعث خطا در محاسبات شود [۱۸]. روش سطح پاسخ (RSM)^۲، روش آماری معتبر برای طراحی آزمایش، مدل کردن داده‌ها، بهینه‌سازی و تحلیل روابط بین داده‌ها می‌باشد که توسط دو روش طراحی مرکب مرکزی^۳ (CCD) و طراحی باکس بنکن^۴ (BBD) قابل انجام است. در بین این دو روش، طراحی مرکب مرکزی از عمومیت بیشتری برخوردار است. این روش بر اساس انجام آزمایش در نقاط خارجی و تکرار در نقطه‌ی مرکزی طراحی شده است که باعث افزایش نسبی دقت مدل ارائه شده توسط این روش نسبت به روش‌های دیگر می‌شود [۱۹].

به‌طور کلی می‌توان گفت در حال حاضر مطالعات اندکی روی پوشش‌های FGC و عمدتاً با تغییرات خواص در جهت ضخامت انجام گرفته است. با توجه به اینکه هیچ‌گونه مطالعه‌ای در زمینه ایجاد پوشش‌های FGC با ضخامت متغیر در جهت موازی با سطح پوشش توسط آبخاری الکترولس در حال حاضر گزارش نگردیده است، از این رو ایجاد پوشش‌های ضخامت متغیر علاوه بر بهبود خواص قسمتی از سطح مورد نیاز، باعث مقرون به‌صرفه شدن نسبت به پوشش‌دهی کل سطح با ضخامت بالا خواهد بود [۵]. برای مثال در کریستالیزاتورهای صنایع فولاد با توجه به اینکه قسمت خروجی قالب تحت سایش بیشتری نسبت به سایر قسمت‌های قالب قرار دارد، لذا ایجاد پوشش مقاوم به سایش در سرتاسر قالب هزینه‌بر خواهد بود در صورتی که توسط ایجاد پوشش با ضخامت متغیر می‌توان پوششی ایجاد کرد که ضخامت آن فقط در قسمتی از قالب که تحت سایش بیشتری قرار دارد

در سال ۱۹۴۴ روشی نوین در فرآیندهای پوشش‌دهی توسط برنر و ریدل توسعه پیدا کرد و به دلیل بی‌نیاز بودن به جریان الکتریکی، الکترولس نامیده شد [۱]. پوشش‌دهی الکترولس، یک روش بر پایه‌ی احیای شیمیایی یک یون فلزی از محلول آبی آن و رسوب‌گذاری روی زیرلایه، بدون استفاده از جریان الکتریکی می‌باشد [۲]. در بین انواع مختلف پوشش‌های الکترولس، پوشش الکترولس نیکل از عمومیت و محبوبیت بالاتری برخوردار است [۳]. یکنواختی ضخامت پوشش، سختی بالا، چسبندگی بالا، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش از مزیت‌های این پوشش‌ها است [۴]. میزان فسفر موجود در پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر تعیین‌کننده‌ی بسیاری از خواص مثل سختی، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی، مقاومت الکتریکی و خواص مغناطیسی این پوشش‌ها است [۵-۸]. به این‌صورت که با کاهش مقدار فسفر، ساختار پوشش نیکل - فسفر از آمورف به نانوکریستالی تغییر پیدا می‌کند که باعث تغییر خواصی مثل سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی می‌شود [۹-۱۲]. در سال‌های اخیر پوشش‌های با تغییرات تدریجی به دلیل خواص منحصربفردشان مورد توجه بسیاری از محققان و صنایع قرار گرفته‌اند. Functionally Graded Coating (FGC) زیرمجموعه‌ای از پوشش‌های هیبریدی است که خواص آن به صورت تدریجی تغییر می‌کند [۱۳-۱۷]. این تغییر خواص می‌تواند تغییر تدریجی در سختی، مقاومت به خوردگی، مقاومت الکتریکی، مقاومت به سایش، خاصیت مغناطیسی و یا ضخامت پوشش باشد که در این مطالعه به بررسی تأثیر پارامترهای حمام الکترولس بر تغییرات ضخامت پوشش در امتداد سطح پرداخته شده است.

¹ One at a time designs

² Response Surface Method

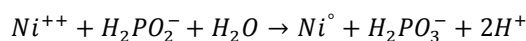
³ Central composite design

⁴ Box behnken design

حمام الکترولس نیکل-فسفر

به منظور آبکاری الکترولس نیکل-فسفر از حمام تجاری ۴ جزئی SLOTONIP 70A ساخت شرکت اسلوتور^۲ استفاده شد که دارای سولفات نیکل به عنوان منبع یون نیکل و هیپوفسفیست سدیم به عنوان عامل احیاکننده می باشد. مطابق رابطه (۱) با توجه به این که pH حمام آبکاری در حین پوشش دهی به دلیل آزاد شدن H⁺ حاصل از احیای یون نیکل توسط هیپوفسفیست، کاهش پیدا می کند؛ pH حمام آبکاری هر ۱۰ دقیقه اندازه گیری شده و از آمونیاک جهت افزایش و تثبیت pH حمام آبکاری در حین فرآیند استفاده شده است [۲۱].

رابطه (۱)



به منظور ایجاد پوشش با ضخامت متغیر از یک موتور گیربکس ۱۲ ولتی برای خارج کردن نمونه از حمام آبکاری و از یک منبع تغذیه با دقت ۰/۱ ولت برای کنترل دقیق ولتاژ ورودی به موتور و رسیدن به سرعت های دلخواه و تثبیت سرعت موتور استفاده شده است.

مدل سازی ریاضی توسط روش سطح پاسخ

به منظور پیش بینی و بدست آوردن رابطه ریاضی برای سختی و تغییرات ضخامت پوشش و بررسی تأثیرگذاری هر یک از پارامترها از روش طراحی آزمایش RSM توسط نرم افزار Minitab استفاده شده است. مطابق این طراحی برای پیش بینی سختی پوشش، پارامترهای pH و دما به عنوان ورودی مدل در نظر گرفته شده اند و همینطور جهت پیش بینی تغییرات ضخامت پوشش، پارامترهای pH، دما و نرخ خارج کردن نمونه از حمام آبکاری به عنوان ورودی های مدل تعریف شدند. مقادیر حداکثر و حداقل پارامترها در جدول (۱) آورده شده است (به منظور تنظیم pH محلول از آمونیاک خالص و اسیدسولفوریک ۱۰٪ استفاده شده است). شایان ذکر است که این محدوده ها

ضخیم تر باشد و ضخامت آن متناسب با کاهش شدت سایش تغییر پیدا کند. به همین منظور ما^۱ و همکارانش مدل های مختلفی جهت ایجاد پوشش با ضخامت متغیر در قالب های کریستالیزاتور توسط روش های HVOF و آبکاری الکتریکی ارائه کرده اند [۲۰]. همچنین در نیمه رساناها از این پوشش جهت ایجاد رسانایی متفاوت در قسمت های مختلف قطعه، در قطعات مغناطیسی جهت ایجاد خواص مغناطیسی متفاوت در قسمت های مختلف قطعه و در سایر قطعات صنعتی و نظامی به منظور ایجاد خواص متفاوت در سطح که به ضخامت پوشش بستگی دارند می توان استفاده نمود. در این پژوهش پوشش با تغییرات ضخامت توسط آبکاری الکترولس ایجاد شده و مقدار تأثیرگذاری پارامترهای حمام آبکاری روی تغییرات ضخامت و سختی پوشش توسط روش سطح پاسخ بدست آمده و پس از تحلیل داده های آماری بدست آمده، مدل مناسب برای تخمین تغییرات ضخامت و سختی پوشش با دقت بالا و مناسب ارائه شده است.

مواد و روش تحقیق

آماده سازی زیرلایه

در این پژوهش از فولاد ساده کربنی به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه ها از جنس فولاد St37 در ابعاد ۱۵×۲۰ میلی متر و ضخامت ۲ میلی متر تهیه شدند و سطح نمونه ها به منظور آماده سازی سطحی توسط سمباده های ۸۰ تا ۲۴۰۰ مورد پرداخت و پولیش قرار داده شد. سپس نمونه ها به منظور تمیزکاری و چربی زدائی به مدت ۱۵ دقیقه در استون و به مدت ۱۰ دقیقه در محلول ۲۵ g/lit هیدروکسید سدیم در دمای ۵۰°C غوطه ور شدند. جهت از بین بردن لایه ی اکسید غیرفعال سطحی، نمونه ها به مدت ۱ دقیقه در محلول ۳۰٪ حجمی هیدروکلریک اسید غوطه ور شدند.

² Schloter

¹ Xinqing Ma

ارزیابی پوشش‌ها

به منظور ارزیابی سختی پوشش‌ها از آزمون میکروسختی سنجی ویکرز با بار ۵۰ گرم استفاده شد و برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش از تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز تفکیک انرژی برای بررسی مورفولوژی سطحی و آنالیز عنصری پوشش‌ها استفاده شد. همچنین قابل ذکر است که نمودارها و رویه‌های مدل‌ها توسط نرم‌افزار MATLAB رسم شده است.

جدول ۱. پارامترهای ورودی طراحی آزمایش

پارامتر	دما (±۱°C)	pH (±۰/۱)	نرخ خارج کردن نمونه از حمام (±۰/۰۱ mm/min)
محدوده بالایی (+۱)	۸۶	۵/۲	۰/۱۷
محدوده پایینی (-۱)	۸۲	۴/۴	۰/۱۱

طراحی آزمایش جهت بررسی تأثیر پارامترهای حمام

آبکاری بر سختی و تغییرات ضخامت پوشش

به منظور بررسی تأثیر پارامترهای حمام آبکاری بر سختی پوشش‌ها و بدست آوردن رابطه‌ی ریاضی مناسب جهت پیش‌بینی سختی پوشش‌ها بر اساس پارامترهای حمام الکترولس ابتدا پوشش‌دهی نمونه‌ها در شرایط ارائه شده توسط روش RSM مطابق جدول (۲) و به ترتیب شماره انجام آزمون (رعایت اصل تصادف) انجام شده و سختی تمامی نمونه‌ها اندازه‌گیری و ثبت شده است. با توجه به انحراف معیار ±۵ ویکرز برای سختی پوشش‌ها، مشاهده می‌شود که مقدار سختی برای پوشش‌های ایجاد شده در مقادیر متوسط پارامترهای ورودی حمام (شماره استاندارد

بر اساس رفتار محلول الکترولس انتخاب گردیده‌اند بطوریکه در دما و pH های پایین محلول الکترولس عملاً کارایی خود را تا حد زیادی از دست می‌دهد و در مقابل در دما و pH بالا محلول ناپایدار شده و قابلیت کنترل فرآیند از بین می‌رود، لذا این پارامترها بر اساس مرز پایین بودن سرعت رسوب (جدول ۲-آزمون ۱) و مرز ناپایداری محلول (جدول ۲-آزمون ۴) و با رعایت ضریب اطمینان مناسب انتخاب شده‌اند. همچنین محدوده پارامتر نرخ خروج از حمام آبکاری بر اساس زمان پوشش دهی مناسب و رایج در صنایع انتخاب گردیده است. مدل استفاده شده برای روش سطح پاسخ در این پژوهش، مدل مرکب مرکزی یا CCD می‌باشد. مدل درجه ۲ کلی روش سطح پاسخ در رابطه (۲) آورده شده است که β_0 یک مقدار ثابت است، $\sum_{i=1}^k \beta_i x_i$ اثرات اصلی، $\sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2$ اثر انحنای یا غیرخطی بودن هر فاکتور، $\sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j$ برهمکنش دوتایی یک فاکتور با فاکتورهای دیگر و ε باقیمانده یا خطا می‌باشد. در اینگونه آزمایشات، دقت آزمایش با استفاده از تحلیل واریانس ANOVA تعیین می‌شود [۱۹].

رابطه (۲)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

در این روش برای کاهش خطاهای انسانی و سیستماتیک و همچنین شامل بودن اصل تکرار در آزمون، از تکرار در نقطه مرکزی استفاده می‌شود که برای ارزیابی سختی پوشش از ۵ نقطه و برای ارزیابی تغییرات ضخامت پوشش از ۶ نقطه مرکزی استفاده شده است. برای تصادفی شدن انجام آزمایش‌ها، ترتیب انجام آزمون‌ها نیز توسط این روش ارائه می‌شود. [۱۹]. در این پژوهش مقدار انحراف معیار $\pm 1^\circ C$ برای اندازه‌گیری دما، مقدار $\pm 0/1$ برای اندازه‌گیری pH و $\pm 0/01 \text{ mm/min}$ برای اندازه‌گیری نرخ خارج کردن نمونه از حمام الکترولس در نظر گرفته شده است.

۱۲	۷	۴/۸	۸۴	۵۹۴
۱۳	۶	۴/۸	۸۴	۵۹۶

جدول ۳. آزمایش‌های طراحی شده توسط روش سطح پاسخ برای

ارزیابی تغییرات ضخامت پوشش و نتایج آن‌ها

شماره استاندارد	شماره انجام آزمون	pH	دما (°C)	سرعت خارج کردن نمونه از حمام آبکاری (mm/min)	تغییرات ضخامت (±۰/۲) (μm/mm)
۱	۱۵	۴/۴	۸۲	۰/۱۱	۱
۲	۳	۵/۲	۸۲	۰/۱۱	۲/۵
۳	۴	۴/۴	۸۶	۰/۱۱	۱/۷
۴	۱۶	۵/۲	۸۶	۰/۱۱	۳
۵	۶	۴/۴	۸۲	۰/۱۷	۰/۴
۶	۱۷	۵/۲	۸۲	۰/۱۷	۱/۱
۷	۱۳	۴/۴	۸۶	۰/۱۷	۱/۱
۸	۷	۵/۲	۸۶	۰/۱۷	۱/۸
۹	۱	۴/۱	۸۴	۰/۱۴	۰/۷
۱۰	۱۸	۵/۵	۸۴	۰/۱۴	۲/۵
۱۱	۹	۴/۸	۸۱	۰/۱۴	۱/۱
۱۲	۱۰	۴/۸	۸۷	۰/۱۴	۲/۳
۱۳	۱۹	۴/۸	۸۴	۰/۰۹	۲/۳۵
۱۴	۱۱	۴/۸	۸۴	۰/۱۹	۰/۷۵
۱۵	۲	۴/۸	۸۴	۰/۱۴	۱/۸۵
۱۶	۸	۴/۸	۸۴	۰/۱۴	۱/۸۰
۱۷	۲۰	۴/۸	۸۴	۰/۱۴	۱/۸۵
۱۸	۱۲	۴/۸	۸۴	۰/۱۴	۱/۹
۱۹	۱۴	۴/۸	۸۴	۰/۱۴	۱/۸۵
۲۰	۵	۴/۸	۸۴	۰/۱۴	۱/۸۵

مشاهده شد که افزایش ضخامت پوشش در زمان‌های اولیه‌ی آبکاری بیشتر بوده و با افزایش زمان آبکاری، کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر کاهش سرعت رسوب‌گذاری به دلیل کاهش خاصیت کاتالیتیکی سطح با افزایش ضخامت پوشش می‌باشد [۳].

به منظور اندازه‌گیری تغییرات ضخامت، ابتدا و انتهای پوشش‌ها توسط میکروسکوپ نوری و با استفاده از نرم‌افزار ImageJ ضخامت سنجی شده و تغییرات ضخامت پوشش‌ها بر حسب $\mu\text{m}/\text{mm}$ بدست آمد. بدیهی است که مقادیر تغییرات ضخامت یک مقدار متوسط برای پوشش

۹ الی ۱۳؛ تکرار در نقطه‌ی مرکزی) برابر است که نشانگر دقت بالای آزمایش‌ها می‌باشد. همچنین در این مدل علاوه بر نقاط داخلی محدوده انتخاب شده از دو نقطه خارجی پایین و بالا نیز به منظور بهبود خاصیت برون‌یابی علاوه بر خاصیت درونیابی مدل استفاده می‌شود که این مقادیر توسط نرم‌افزار Minitab مطابق جدول (۳) برای pH ۴/۱ و ۵/۵، برای دما ۸۱ و ۸۷ (سانتیگراد) و برای نرخ خروج نمونه از محلول ۰/۰۹ و ۰/۱۹ (میلی‌متر بر دقیقه) انتخاب گردیدند.

جهت مطالعه‌ی تأثیر متغیرهای حمام الکترولس بر تغییرات ضخامت پوشش‌ها و دستیابی به رابطه‌ی ریاضی مناسب برای پیش‌بینی تغییرات ضخامت پوشش‌ها بر اساس پارامترهای حمام آبکاری ابتدا پوشش‌دهی نمونه‌ها در شرایط ارائه شده توسط روش RSM مطابق جدول (۳) و به ترتیب شماره انجام آزمون (رعایت اصل تصادف) انجام شد. پس از بررسی سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌دهی شده توسط میکروسکوپ نوری و پس از ده مرتبه تکرار ضخامت‌سنجی، مقادیر متوسط تغییرات ضخامت پوشش‌ها بدست آمده و ثبت شد.

جدول ۲. آزمایش‌های طراحی شده توسط روش سطح پاسخ برای

ارزیابی سختی پوشش و نتایج آن‌ها

شماره استاندارد	شماره انجام آزمون	pH	دما (°C)	سختی (±۵) (HV)
۱	۳	۴/۴	۸۲	۵۵۲
۲	۱۲	۵/۲	۸۲	۶۳۰
۳	۱۳	۴/۴	۸۶	۵۶۰
۴	۸	۵/۲	۸۶	۶۳۹
۵	۲	۴/۲	۸۴	۵۳۰
۶	۱۱	۵/۴	۸۴	۶۵۰
۷	۱	۴/۸	۸۱	۵۹۰
۸	۵	۴/۸	۸۷	۶۰۸
۹	۹	۴/۸	۸۴	۵۹۴
۱۰	۱۰	۴/۸	۸۴	۵۹۲
۱۱	۴	۴/۸	۸۴	۵۹۷

جدول ۴. نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل سختی پوشش

عامل	مجموع مربعات	درجه آزادی	F-Value	P-Value
مدل	۱۳۶۴۸/۹	۵	۴۲۰/۵۰	۰/۰۰۰
pH	۱۳۳۴۲/۱	۱	۲۰۵۵/۲۶	۰/۰۰۰
دما (T)	۲۲۵/۳	۱	۳۴/۷۱	۰/۰۰۱
pH ²	۳۱/۰	۱	۴/۷۸	۰/۰۶۵
T ²	۳۹/۷	۱	۶/۱۱	۰/۰۴۳
pH × T	۰/۳	۱	۰/۰۴	۰/۸۵۰
باقی مانده	۴۵/۴	۷	-	-
عدم برازش	۳۰/۲	۳	۲/۶۵	۰/۱۸۵
جمع کل	۱۳۶۹۴/۳	۱۲	-	-

با توجه به این که فقط مقادیر P-Value زیر ۰/۰۵ معنی دار هستند، مشاهده می شود که این مقدار برای مدل زیر ۰/۰۵ است و حاکی از معتبر بودن مدل می باشد و در مقابل هر چه مقدار F-Value بیشتر از مقدار بحرانی باشد مدل از اعتبار بیشتری برخوردار خواهد بود. مقدار F بحرانی برای F(۵,۷) با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ برابر ۳/۹۷ می باشد که اختلاف بسیار زیاد بین مقدار F بحرانی و مقدار F مدل نشان دهنده دقت مدل است. همچنین مقدار R² (ضریب همبستگی) برای مدل ارائه شده حدود ۹۹/۶٪ بدست آمد که نشان می دهد مدل بدست آمده بیش از ۹۹٪ داده ها را پوشش می دهد و اعتبار مدل بدست آمده را تایید می کند. عدم معنی دار بودن مقدار عدم برازش نیز نشان دهنده ی برازش مناسب داده ها و قوی بودن مدل بدست آمده می باشد. با بررسی جدول تحلیل واریانس مشاهده می شود که مقدار P-Value برای توان دوم pH و تأثیر متقابل بین دما و pH بالاتر از ۰/۰۵ است، لذا این پارامترها معنی دار نبوده و باید از رابطه ی (۳) حذف شوند. با بررسی نسبت مقادیر مجموع مربعات هر یک از متغیرها به مجموع مربعات کل مدل در جدول تحلیل واریانس ANOVA می توان نتیجه گرفت که pH بیش از ۹۷٪ بر

است، درحالی که تغییرات ضخامت در ابتدای پوشش بیشتر از انتهای پوشش مشاهده شد؛ این موضوع نشان دهنده این است که افزایش ضخامت پوشش دارای حالتی غیرخطی می باشد [۳].

نتایج و بحث

تأثیر پارامترهای حمام آبکاری بر سختی پوشش

مقادیر سختی بدست آمده از پوشش ها (مطابق جدول (۲)) وارد نرم افزار Minitab شده و رابطه سختی به عنوان تابعی از pH و دمای حمام آبکاری بدست آمد، که در این رابطه P نشان دهنده pH حمام آبکاری، T دمای حمام آبکاری برحسب درجه سانتی گراد می باشد. معادله بدست آمده از روش سطح پاسخ در رابطه (۳) آورده شده است. شایان ذکر است که محدوده های مجاز برای استفاده در رابطه های ۳ و ۴ مطابق مقادیر حداکثر و حداقل پارامترهای انتخابی در آزمون ها می باشد اما بر اساس مراجع مدل های بدست آمده توسط روش سطح پاسخ از برون یابی مناسبی هم برخوردار هستند لذا می توان از مقادیر خارج از محدوده تعیین شده نیز با احتیاط در این روابط استفاده نمود [۲۲].

رابطه (۳)

$$Hardness (Vickers) = 3915 + 203P - 99.1T - 13.20P^2 + 0.597T^2 + 0.31PT$$

به منظور بررسی صحت مدل از تحلیل واریانس ANOVA استفاده شد و با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ مشاهده شد که مدل از اعتبار خوبی برخوردار است. نتایج تحلیل واریانس مدل در جدول (۴) آورده شده است.

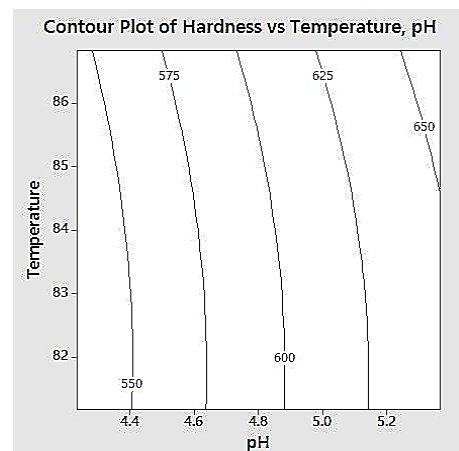
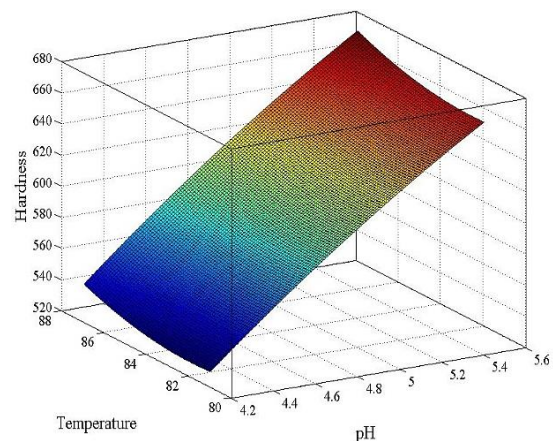
تأثیر پارامترهای فرآیند بر تغییرات ضخامت پوشش مقادیر تغییرات ضخامت مطابق جدول (۳) وارد نرم افزار Minitab شد و رابطه‌ی تغییرات ضخامت به عنوان تابعی از pH، دما و نرخ خارج شدن نمونه از حمام بیان شد که در این رابطه P نمایانگر pH (با واحد تغییرات حدوداً ۰/۳۵)، T دما برحسب سانتی‌گراد (با واحد تغییرات حدوداً ۱/۵ درجه سانتی‌گراد) و R نرخ خارج شدن نمونه از حمام آبکاری برحسب میلی‌متر بر دقیقه (با واحد تغییرات حدوداً ۰/۰۳ میلی‌متر بر دقیقه) می‌باشد. معادله بدست آمده از روش سطح پاسخ برای تغییرات ضخامت پوشش در رابطه (۴) آورده شده است. به منظور تحلیل صحت مدل از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد و با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ مشاهده شد که مدل از اعتبار خوبی برخوردار است.

رابطه (۴)

$$\text{Thickness gradient } (\mu\text{m}/\text{mm}) = -153.8 + 11.64P + 2.732T + 54.0R - 0.5887P^2 - 0.01471T^2 - 124.3R^2 - 0.0313PT - 14.58PR + 0.417TR$$

نتایج تحلیل واریانس مدل در جدول (۵) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار P-Value کوچک‌تر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده معتبر بودن مدل می‌باشد. مقدار F بحرانی برای F(۹,۱۰) با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ برابر ۳/۰۲ می‌باشد که اختلاف بسیار زیاد بین مقدار F بحرانی و مقدار F مدل نشان‌دهنده دقت مدل است. همچنین مقدار R² (ضریب همبستگی) بالاتر از ۹۹/۸٪ نیز حاکی از اعتبار مدل می‌باشد که نشان می‌دهد مدل بدست آمده بیش از ۹۹٪ داده‌ها را پوشش می‌دهد. عدم معنی دار بودن مقدار عدم برازش نیز نشان‌دهنده‌ی برازش مناسب داده‌ها و قوی بودن مدل بدست آمده می‌باشد.

سختی پوشش تأثیرگذار است، درحالی‌که این مقدار برای دما کمتر از ۳٪ بدست آمد [۲۲]. در شکل (۱) رویه و کانتور مربوط به مدل بدست آمده رسم شده است. مطابق این نمودارها مشاهده می‌شود که pH حمام آبکاری نسبت به دمای حمام، تأثیر بیشتری بر سختی پوشش‌ها دارد. این تأثیر چشم‌گیر به این دلیل است که با افزایش pH حمام آبکاری غلظت OH⁻ در محلول افزایش پیدا کرده و باعث به تأخیر افتادن احیای فسفر می‌شود، لذا پوشش با مقدار فسفر پایین ایجاد شده و از سختی بالایی برخوردار خواهد بود. در مقابل، افزایش دما به میزان کمی باعث کاهش میزان فسفر پوشش شده و موجب افزایش سختی آن می‌شود [۲۳، ۳].

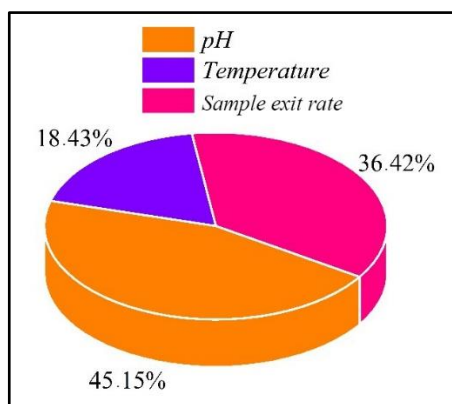


شکل ۱. رویه و کانتور سختی برحسب دما و pH حمام آبکاری.

جدول ۵. نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل تغییرات ضخامت پوشش

عامل	مجموع مربعات	درجه آزادی	F-Value	P-Value
مدل	۹/۰۳۱	۹	۶۲۳/۱۴	۰/۰۰۰
pH	۳/۸۲۵	۱	۲۳۷۵/۱۳	۰/۰۰۰
دما (T)	۱/۵۶۲	۱	۹۶۹/۸۰	۰/۰۰۰
سرعت خارج کردن نمونه از حمام آبکاری (R)	۳/۰۸۵	۱	۱۹۱۵/۸۰	۰/۰۰۰
pH ²	۰/۱۲۸	۱	۷۹/۴۰	۰/۰۰۰
T ²	۰/۰۵۰	۱	۳۰/۹۸	۰/۰۰۰
R ²	۰/۱۸۰	۱	۱۱۲/۰۱	۰/۰۰۰
pH × T	۰/۰۰۵	۱	۳/۱۱	۰/۱۰۹
pH × R	۰/۲۴۵	۱	۱۵۲/۱۵	۰/۰۰۰
T × R	۰/۰۰۵	۱	۳/۱۱	۰/۱۰۹
باقی مانده	۰/۰۱۶	۱۰	-	-
عدم برازش	۰/۰۱۱	۵	۲/۶۵	۰/۲۰۱
جمع کل	۹/۰۴۷	۱۹	-	-

پارامترهای توان دوم و تأثیرات متقابل در رابطه بدست آمده کم و قابل چشم‌پوشی است.

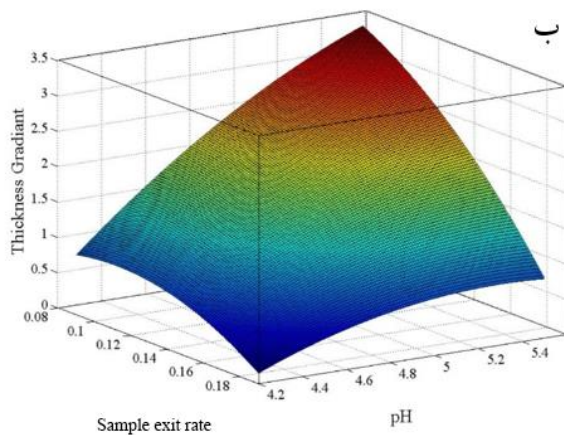


شکل ۲. مقدار تأثیرگذاری هر یک از متغیرهای رابطه‌ی بدست آمده بر تغییرات ضخامت پوشش که از طریق نسبت مقادیر مجموع مربعات هر یک از متغیرها به مجموع مربعات کل مدل در جدول تحلیل واریانس ANOVA بدست آمده است.

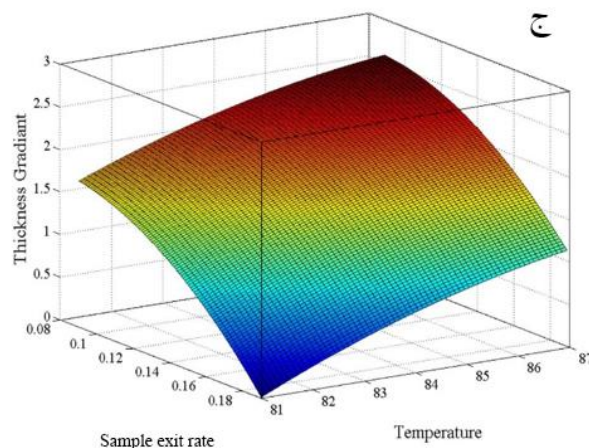
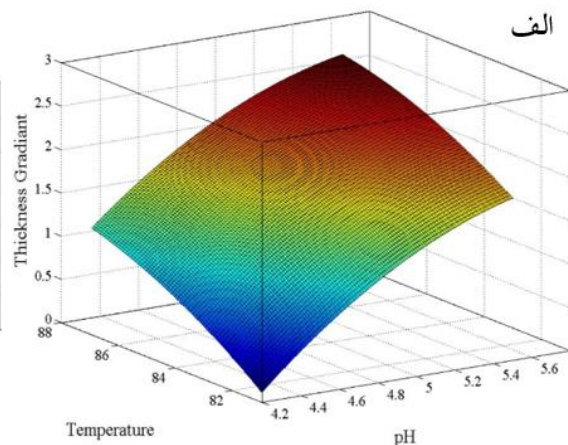
در شکل (۳) رویه‌های مربوط به مدل بدست آمده رسم شده است. همانطور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود، با افزایش دما و pH به دلیل افزایش سرعت رسوب گذاری، تغییرات ضخامت افزایش پیدا می‌کند. همچنین مشخص است که تأثیر pH در این زمینه بیشتر از تأثیر دما می‌باشد [۷]. علاوه بر آن، رویه تأثیرات متقابل

با بررسی جدول تحلیل واریانس مشاهده می‌شود که مقدار P-Value برای پارامترهای تأثیر متقابل pH و دما و تأثیر متقابل دما و سرعت خارج کردن نمونه از حمام آبکاری بالای ۰/۰۵ می‌باشد و لذا باید از رابطه حذف شود [۲۲]. با بررسی نسبت مقادیر مجموع مربعات هر یک از متغیرها به مجموع مربعات کل مدل در جدول تحلیل واریانس ANOVA می‌توان نتیجه گرفت که pH، دما و سرعت خارج کردن نمونه از حمام آبکاری به ترتیب تقریباً ۴۵٪، ۱۸٪، ۳۶٪ بر تغییرات ضخامت پوشش تأثیرگذار هستند. همان‌طور که مطابق شکل (۲) مشاهده می‌شود pH بیشترین تأثیر را در تغییرات ضخامت دارد و دلیل آن تأثیر مستقیم pH روی سرعت رسوب گذاری می‌باشد که مقدار تأثیرگذاری آن از دما نیز بیشتر است. نرخ خارج شدن نمونه از حمام آبکاری که عامل اصلی ایجاد پوشش با ضخامت متغیر می‌باشد حدود ۳۶٪ در رابطه‌ی تغییرات ضخامت پوشش مؤثر است. تأثیر

نشان می دهد تأثیر تغییرات نرخ خارج شدن نمونه از حمام آبکاری بیشتر از تأثیر تغییرات دما می باشد. همچنین نقاط حداکثر رویه ها، شرایط حمام آبکاری برای رسیدن به حداکثر تغییرات ضخامت پوشش را نشان می دهند.



pH و سرعت خارج شدن نمونه از حمام آبکاری در شکل (۳-ب) آورده شده است که تأثیر تقریباً نزدیک pH و نرخ خارج شدن نمونه از حمام آبکاری را نشان می دهد همچنین رویه تأثیر متقابل دما و سرعت خارج شدن نمونه از حمام آبکاری در شکل (۳-ج) آورده شده است که



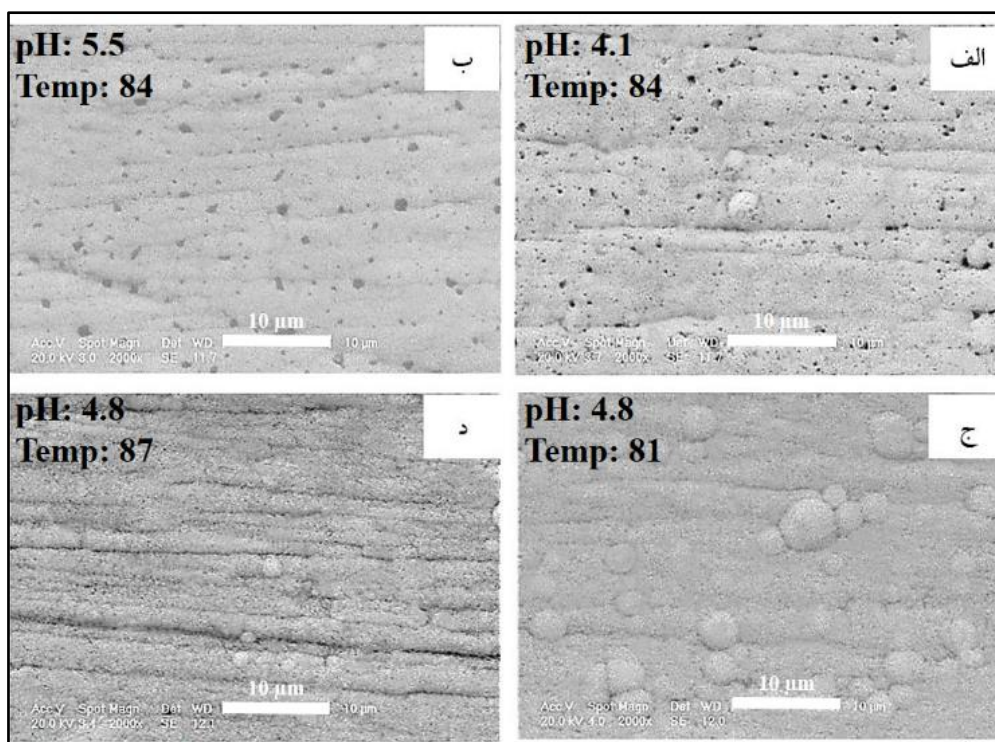
شکل ۳. رویه های تغییرات ضخامت: (الف) بر حسب دما و pH در نرخ خارج شدن ثابت و برابر ۰/۱۴ میلی متر بر دقیقه (ب) بر حسب نرخ خارج شدن نمونه از حمام آبکاری و pH در دمای ثابت ۸۴ درجه سانتی گراد (ج) بر حسب نرخ خارج شدن و دما در pH ثابت ۴/۸

مشخصه پوشش های با ضخامت متغیر

است ناشی از فرآیند آبکاری و متغیرهای حمام باشد قابل مشاهده می باشد. سطح نمونه پوشش دهی شده در دمای ۸۴ و pH برابر ۵/۵ (شکل ۴-ب) از یکنواختی و صافی بیشتری نسبت به حالت قبل برخوردار است که دلیل آن می تواند ریزتر شدن برآمدگی های سطحی پوشش در اثر افزایش pH باشد و افزایش سرعت جوانه زنی باشد.

در شکل (۴) مورفولوژی سطحی ۴ نمونه پوشش دهی شده در شرایط حداقل و حداکثر دما و pH جدول طراحی آزمایش برای بررسی تأثیر دما و pH روی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی نشان داده شده اند. در نمونه پوشش دهی شده در دمای ۸۴ و pH برابر ۴/۱ (شکل ۴-الف) سطحی صاف همراه با حفره های کوچک که ممکن

سطح نمونه پوشش‌دهی شده در دمای ۸۱ و pH برابر ۴/۸ (شکل ۴-ج) دارای ساختار تقریباً گل‌کلم مانند است [۲۵].
 که یکی از مشخصه‌ی پوشش‌های الکترولس می‌باشد [۲۴].



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر با ضخامت متغیر ایجاد شده در حمام‌های با pH و دمای متفاوت: (الف) دمای ۸۴ و pH برابر ۴/۱ (ب) دمای ۸۴ و pH برابر ۵/۵ (ج) دمای ۸۱ و pH برابر ۴/۸ (د) دمای ۸۷ و pH برابر ۴/۸.

(۲۰۰۰X) لذا حضور حفره‌های ریز و رشد پوشش داخلی اثرات شیاری پولیش امری غیرقابل چشم‌پوشی است.

جدول ۶. مقادیر زبری پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر بر اساس

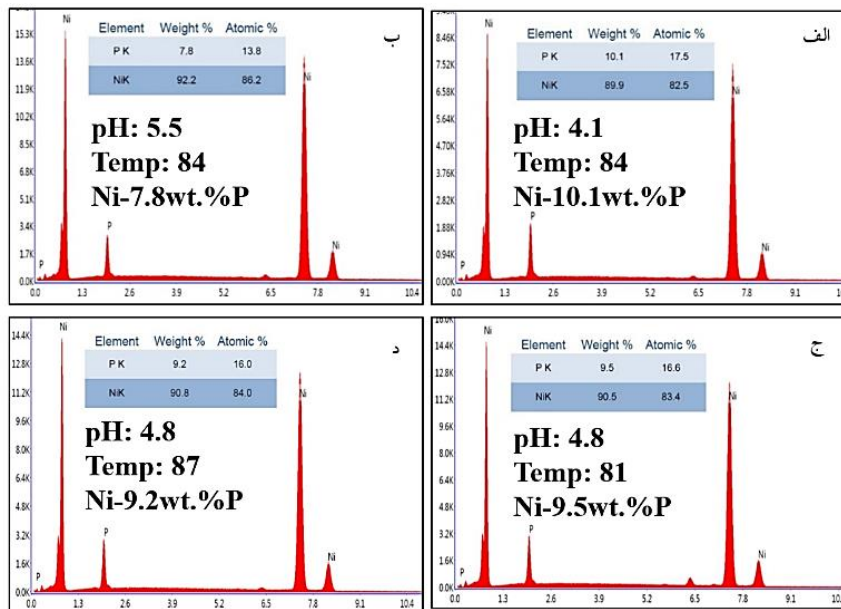
معیار R_a

R_a	دما	pH
۰/۱۸	۸۴	۴/۱
۰/۱۲	۸۴	۵/۵
۰/۱۱	۸۱	۴/۸
۰/۰۹	۸۷	۴/۸

با توجه به نتایج آنالیز تفکیک انرژی (EDS) در شکل (۵)، همان‌طور که مشاهده می‌شود pH حمام آبکاری تأثیر چشم‌گیری روی مقدار فسفر پوشش دارد. علاوه بر pH مشاهده می‌شود که دمای حمام آبکاری نیز روی میزان

سطح نمونه پوشش‌دهی شده در دمای ۸۷ و pH برابر ۴/۸ (شکل ۴-د) به دلیل بالا بودن دما، نرخ جوانه‌زنی افزایش یافته و ساختار با برآمدگی‌های ریزتری بدست آمده است. قابل ذکر است که تخلخل‌های موجود در سطح ممکن است به دلیل به دام افتادن هیدروژن در پوشش، وجود ناخالصی در محلول و یا سایر عوامل مؤثر باشد. همچنین مقادیر زبری پوشش‌ها بر اساس معیار R_a در جدول (۶) آورده شده که تایید کننده تأثیر pH و دما بر مورفولوژی و زبری سطحی پوشش‌ها می‌باشد. با توجه به اینکه سطح نمونه‌ها بصورت کامل پولیش شده و پوشش از صافی سطح بالایی برخوردار است جهت مشاهده مورفولوژی سطحی پوشش‌ها از بزرگنمایی بالایی استفاده شده

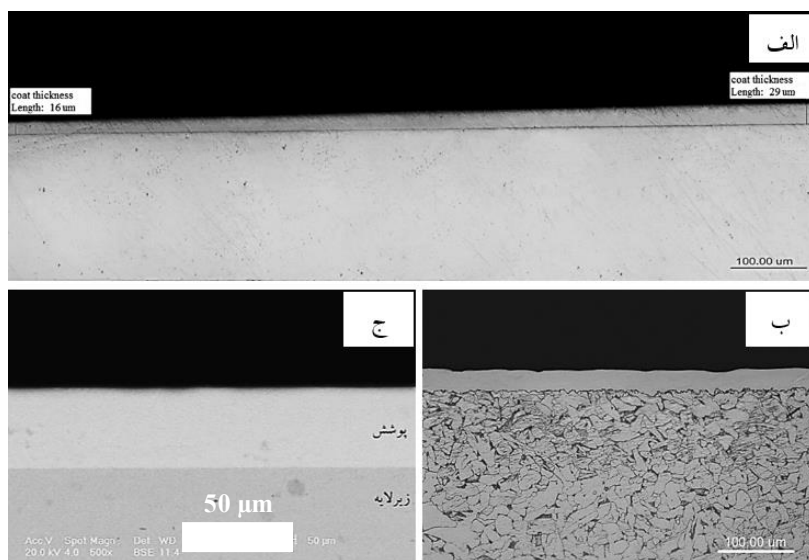
فسفر پوشش به مقدار کمی تأثیر گذار است که احتمالاً افزایش دما موجب افزایش سرعت احیای نیکل نسبت به افزایش فسفر شده و در نتیجه با افزایش دما مقدار فسفر پوشش کاهش پیدا می‌کند [۲۶].



شکل ۵. نتایج آنالیز EDS از سطح پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر ایجاد شده در حمام‌های با pH و دمای متفاوت: (الف) دمای ۸۴ و pH برابر ۴/۸ (ب) دمای ۸۴ و pH برابر ۵/۵ (ج) دمای ۸۱ و pH برابر ۴/۸ (د) دمای ۸۷ و pH برابر ۴/۸.

و بدون ناپیوستگی پله‌ای یا مرز از ضخامت $16\mu\text{m}$ تا $29\mu\text{m}$ می‌باشد. همچنین در شکل (۶-ب) تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع پوشش با زیرلایه اچ شده توسط نایتال ۲٪ به منظور مشاهده بهتر پوشش آورده شده است. در این تصویر قفل‌های مکانیکی متعدد پوشش با زیرلایه قابل رویت است که منجر به بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه از نظر کیفی می‌شوند. در شکل (۶-ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع پوشش آورده شده است که نشان‌دهنده یکنواختی مناسب پوشش می‌باشد.

در شکل (۶) تصاویر سطح مقطع پوشش قابل مشاهده است. شکل (۶-الف) تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش الکترولس نیکل- فسفر با ضخامت متغیر، پوشش‌دهی شده در حمام با pH برابر ۴/۸ و دمای ۸۱ را که از ترکیب ۴ تصویر پیوسته بدست آمده است نشان می‌دهد. به منظور مشاهده شدن بهتر تغییرات ضخامت در تصاویر میکروسکوپی از سرعت خارج کردن بسیار پایین (حدود $0.3/0$ میلی‌متر بر دقیقه) استفاده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش دارای ضخامت متغیر یکنواخت



شکل ۶. تصاویر سطح مقطع پوشش الکترولس نیکل-فسفر با ضخامت متغیر: (الف) تصویر میکروسکوپ نوری ایجاد شده از ترکیب ۴ تصویر پیوسته (ب) تصویر میکروسکوپ نوری از پوشش و زیرلایه‌ی اچ شده در نایتال ۲٪ (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی.

نتیجه‌گیری

دو عامل مهم و تأثیرگذار در مورفولوژی سطحی و میزان فسفر پوشش‌ها هستند که در مورد میزان فسفر پوشش تأثیر pH بیشتر است.

۵- بررسی نتایج مدل‌ها نشان داد که pH حمام آبکاری (با واحد تغییرات حدوداً ۰/۳۵) بیشترین تأثیر را بر روی سختی پوشش می‌گذارد، درحالی‌که تأثیر دما در این مورد ناچیز است. همچنین تأثیر pH بر مقدار تغییرات ضخامت (میکرومتر بر میلی‌متر)، حدود ۱/۵ برابر نرخ خارج شدن نمونه از حمام آبکاری (با واحد تغییرات حدوداً ۰/۰۳ میلی‌متر بر دقیقه) و ۲/۵ برابر دما (با واحد تغییرات حدوداً ۱/۵ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد.

مراجع

1. A. Brenner and G. Riddell, *Nickel plating by chemical reduction*, Patent US 2,532,283, (1950).
2. J. Balaraju, T. S. Narayanan and S. Seshadri, *Electroless Ni-P composite coatings*, Journal of applied electrochemistry, 33 (2003) 807-816.
3. G. O. Mallory and J. B. Hajdu, *Electroless plating: fundamentals and applications*, William Andrew, American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1990).

۱- خارج کردن پیوسته‌ی نمونه از حمام آبکاری در حین فرآیند روشی مناسب برای ایجاد پوشش‌های با تغییر تدریجی ضخامت به منظور کاربردهای خاص و مقرون به صرفه شدن نسبت به پوشش‌دهی کامل نمونه است.

۲- در میان پوشش‌های با ضخامت متغیر، پوشش ایجاد شده در pH برابر ۵/۴ و دمای ۸۴ °C دارای بیشترین مقدار سختی در حدود ۶۵۰HV می‌باشد، همچنین پوشش ایجاد شده در حمام آبکاری با pH برابر ۵/۲، دمای ۸۶ °C نرخ خارج شدن ۰/۱۱mm/min دارای بیشترین تغییرات ضخامت، برابر با ۳μm/mm می‌باشد.

۳- مدل‌های مناسب به منظور پیش‌بینی سختی و تغییرات ضخامت پوشش‌ها توسط روش RSM بدست آمد و مطابق جداول تحلیل واریانس (ANOVA) مشاهده شد که هر دو مدل از اعتبار بالایی برخوردار هستند و مقدار R^2 (ضریب همبستگی) بالای ۹۹٪ تایید کننده‌ی این موضوع است.

۴- بررسی سطح مقطع و مورفولوژی سطحی پوشش‌ها نشان داد که پوشش‌های با تغییر تدریجی ضخامت از یکنواختی و پیوستگی مناسبی برخوردار هستند. همچنین تصاویر SEM و نتایج آنالیز EDS نشان دادند که pH و دما

- deposit for replacement of conventional hard chromium*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3719-3726.
16. A. Hadipour, S. M. Monirvaghefi and M. Bahrololoom, *Electroless deposition of graded Ni-P coatings*, Surface Engineering, 31 (2015) 399-405.
 17. S. R. Anvari, S. M. Monirvaghefi and M. H. Enayati, *Fabrication and Characterization of Nanostructure Functionally Graded Ni-P Electroless Coating*, Journal of Advanced Materials and Processing, 4 (2016) 19-29.
 18. A. G. González, *Two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: a tutorial digest illustrated by case studies*, Analytica Chimica Acta, 360 (1998) 227-241.
 19. R. F. Gunst, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, ed: Taylor & Francis Group, (1996).
 20. X. Ma, and T. D. Xiao, *Casting molds coated for surface enhancement and methods of making*, Patent US 2008/0093047 A1, (2008).
 21. W. Riedel, *Electroless nickel plating*. ASM International, (1991).
 22. M. Anderson and P. Whitcomb, *DOE Simplified: Practical tools for effective experimentation: Portland, Productivity*, ed: Taylor & Francis Group, (2000).
 23. M. Czagány, P. Baumli and G. Kaptay, *The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel*, Applied Surface Science, 423 (2017) 160-169.
 24. P. Sahoo, *Optimization of electroless Ni-P coatings based on multiple roughness characteristics*, Surface and Interface Analysis, 40 (2008) 1552-1561.
 25. M. Czagány and P. Baumli, *Effect of pH on the characteristics of electroless Ni-P coatings*, Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy, (In Press) 2217-7175 (2017).
 26. C. Baldwin and T. Such, *The plating rates and physical properties of electroless nickel/phosphorus alloy deposits*, Transactions of the IMF, 46 (1968) 73-80.
 4. R. Parkinson, *Properties and applications of electroless nickel*, Nickel Development Institute, 37 (1997).
 5. J. Sudagar, J. Lian and W. Sha, *Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review*, Journal of Alloys and Compounds, 571 (2013) 183-204.
 6. T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa and H. Sawai, *Effect of phosphorus content of the magnetic and electric properties of electroless Ni-P film after heat treatment*, Japanese journal of applied physics, 27 (1988) 1885-1889.
 7. A. Taheri-Ardebili, *Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings*, Ph.D. Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, (2002).
 8. S. Kundu, S. K. Das and P. Sahoo, *Properties of electroless nickel at elevated temperature—a review*, Procedia Engineering, 97 (2014) 1698-1706.
 9. S. H. Park and D. N. Lee, *A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits*, Journal of materials science, 23 (1988) 1643-1654.
 10. K. Keong and W. Sha, *Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits and their engineering properties*, Surface Engineering, 18 (2002) 329-343.
 11. M. Yan, H. Ying and T. Ma, *Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating*, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 5909-5913.
 12. C. Cotell, J. Sprague and F. Smidth, *ASM Handbook*, Surface engineering, 5 (1994) 953-1008.
 13. H. Wang, S. Yao and S. Matsumura, *Preparation, characterization and the study of the thermal strain in Ni-W gradient deposits with nanostructure*, Surface and Coatings Technology, 157 (2002) 166-170.
 14. T. S. Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, and S. Parthiban, *Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3438-3445.
 15. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu and T. Xu, *A novel electrodeposited Ni-P gradient*