

بررسی عوامل مؤثر بر «مقاومت به خوردگی» ناشی از فرایند نیتروکربوراسیون

پلاسمایی الکترولیتی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۱۶L

محمود علی‌اف‌خضرای (کارشناس ارشد)

دانشکده‌ی فنی و مهندسی - بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

پیمان طاهری (کارشناس ارشد)

دانشکده‌ی فنی - گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

علیرضا صبورروح‌اقدم (استادیار)

دانشکده‌ی فنی و مهندسی - بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

چنگیز دهقانیان (دانشیار)

دانشکده‌ی فنی - گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

به‌منظور افزایش «مقاومت به خوردگی» در حین فرایند سخت کردن سطح فولاد، تحقیقات زیادی در زمینه‌ی فرایند نیتروکربوراسیون پلاسمایی الکترولیتی صورت گرفته است، اگرچه هیچ کدام از آنها در پی بهینه‌کردن عوامل مؤثر بر این فرایند نبوده‌اند. در این نوشتار با استفاده از طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی، سعی شده است مقادیر بهینه‌ی عوامل مؤثر بر فرایند نیتروکربوراسیون پلاسمایی الکترولیتی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۱۶L مشخص شوند. آزمایش‌ها شامل چهار عامل (غلظت کربامید، هدایت الکتریکی الکترولیت، ولتاژ اعمالی و زمان فرایند)، و سه سطح در هر عامل هستند. برای تعیین مقاومت به خوردگی نمونه‌ها از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، و برای بررسی دقیق‌تر از آنالیز علائم به نوسانات استفاده شده است. مشخص شده است که پوشش بهینه برای دستیابی به بالاترین مقاومت به خوردگی به‌اازی غلظت کربامید ۱۱۵ گرم بر لیتر، هدایت الکتریکی الکترولیت ۳۶۰ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر، ولتاژ اعمالی ۲۶۰ ولت و زمان عملیات ۶ دقیقه به دست می‌آید. میزان تأثیر هرکدام از عامل‌های مؤثر به‌طریق آنالیز واریانس محاسبه شده است. همچنین نتایج نشان‌دهنده‌ی آن است که ولتاژ اعمالی بیشترین تأثیر را بر مقاومت به خوردگی نمونه‌های سخت‌شده دارد.

۱. مقدمه

در این نوشتار برای ایجاد پوشش‌های نفوذی بر روی فولاد زنگ‌زن

آستنیتی ۳۱۶L از روش جدید به نام الکترولیز پلاسمایی استفاده شده است.^[۱،۲] در میان روش‌های مختلف نیتروکربوراسیون، این روش نه‌تنها باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولادها نمی‌شود بلکه با کنترل عوامل مؤثر بر این فرایند می‌توان مقاومت به خوردگی نمونه را افزایش داد. تاکنون تحقیقی برای بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر این فرایند به‌منظور افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های سخت‌شده صورت نگرفته است. راه ساده برای بررسی تأثیر عوامل گوناگون، انجام فرایند در تمام حالات ممکن و مقایسه‌ی نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی نمونه‌هاست. این روش که اصطلاحاً بررسی کلیه عوامل شناخته می‌شود موجب صرف هزینه و زمان زیادی است. در پنج دهه‌ی اخیر، برای بررسی تأثیر عوامل مختلف از روشی به نام آنالیز آماری تاگوچی استفاده شده است.^[۳،۴]

در روش تاگوچی برای بررسی تأثیر عوامل مختلف بر هدف مورد

نظر از آرایه‌های متعامد، و همچنین از کم‌ترین تعداد آزمایش‌ها استفاده

مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌زن در بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب است ولی مقاومت به سایش آنها برای مصارف صنعتی چندان مناسب نیست. این مشکل عموماً توسط روش‌های سخت‌کاری سطحی حل می‌شود. دمای فرایند در این روش‌ها به‌عنوان عامل مؤثر بر مقاومت به خوردگی قطعات باید به‌دقت کنترل شود. تاکنون بعضی از این روش‌ها (مانند نیترواسیون پلاسمایی و کاشت یون پلاسمایی) با موفقیت در این زمینه به‌کار گرفته شده‌اند.^[۵-۷] برای عملیات سخت‌کاری سطحی، حداقل دمای مورد نیاز ۳۰۰°C است.^[۵] با افزایش دما تا مرز ۴۵۰°C سختی بدون اثر معکوس بر «مقاومت به خوردگی»، افزایش می‌یابد.^[۸] اما با گذشتن دما از مرز ۴۵۰°C، با وجود افزایش سختی مقاومت به خوردگی، به علت تشکیل نیتريد و کاربید کروم و در نتیجه فقیر شدن لایه‌ی پیسو از کروم، کاهش می‌یابد.^[۹،۱۰] در ضمن باید توجه داشت که افزایش زمان عملیات در دماهای کم موجب افزایش هزینه‌ی عملیات می‌شود.

۲۷۳A انجام شده‌اند و نتایج به دست آمده توسط نرم‌افزار مربوطه (Soft Corr III) و قسمت PARC این نرم‌افزار محاسبه شده‌اند. آزمایش‌های خوردگی در یک پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی و با استفاده از الکترود کاتولیک اشباع به‌عنوان الکترود مرجع انجام شده‌اند. نسبت حجم محلول ۳/۵wt٪ نمک طعام به سطح الکترود کار 200 ml/Cm^2 است. پس از به ثبات رسیدن پتانسیل نمونه (در حدود 30° دقیقه) آزمایش‌های پلاریزاسیون با سرعت روبش 0.8° میلی‌ولت بر ثانیه از 0.2° ولت نسبت به پتانسیل مدار باز به طرف پتانسیل‌های مثبت‌تر تا 1.6° ولت نسبت به الکترود مرجع انجام شده‌اند.

۲.۲. طراحی آزمایش‌های تاگوجی

۱.۲.۲. طراحی آرایه‌ی متعامد و آنالیز سیگنال به نویز

مقادیر چهار عامل مؤثر بر فرایند در سه سطح انتخاب شده، در جدول ۱ مشاهده می‌شود. با توجه به انتخاب چهار عامل و سه سطح برای آنها، آرایه‌ی متعامد $L_9(3^4)$ برای آزمایش‌ها طراحی شده است. ۹ آزمایش آرایه تاگوجی به‌منظور اطمینان بیشتر از صحت نتایج به دست آمده دوبار انجام گرفته و نتایج در آنالیز علائم به نوسانات مورد استفاده قرار گرفته است. برای کمینه‌کردن میزان تغییرات «مقاومت به خوردگی» بر روی نتایج به دست آمده، از علائم به نوسانات استفاده شده است که در آن میزان مقاومت به خوردگی به دست آمده، برای مقایسه‌ی بهتر، به مقداری تبدیل می‌شود که عبارت است از همان S/N و بر مبنای شرایط در سه حالت می‌تواند تعریف شود: [۱۸]

کم‌تر بهتر است. (LB)

متوسط بهتر است. (NB)

بیشتر بهتر است. (HB)

در این تحقیق از حالت سوم، یعنی (HB) برای «مقاومت به خوردگی» نمونه‌ها استفاده شده است، بنابراین فرمول آن عبارت است از:

$$S/N_{HB} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{pi}^2} \right) \quad (1)$$

که در آن n تعداد تکرار هر آزمایش در شرایط مشابه و R_{pi} مقاومت

جدول ۱. طراحی عامل‌ها و سطوح.

سطح	عامل		
	غلظت کربامید (gr/lit)	هدایت الکتریکی الکترولیت (mS.Cm ⁻¹)	ولتاژ اعمالی (V)
۱	۱۰۵۰	۳۰۰	۲۴۰
۲	۱۱۱۰	۳۳۰	۲۵۰
۳	۱۱۷۰	۳۶۰	۲۶۰

می‌شود که به صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌انجامد. منظور از آرایه‌ی متعامد در روش تاگوجی آن است که طراحی آزمایش‌ها به‌گونه‌ی است که تأثیر یک عامل بر عامل دیگر، طی آزمایش‌ها موجب خطا نمی‌شود. [۱۸] در این تحقیق از روش تاگوجی برای پیدا کردن مقادیر بهینه‌ی عوامل مؤثر، به‌منظور دستیابی به بالاترین مقاومت به خوردگی نمونه‌ها استفاده شده است. تحقیقات قبلی در مورد اکسایش با روش مشابه، ترکیب ضخامت و مورفولوژی (یا تخلخل) پوشش‌ها را با استفاده از عامل‌های کلیدی مانند زمان عملیات، چگالی جریان و غلظت‌های هیدروکسیدپتاسیم و آلومینات سدیم بررسی کرده‌اند. [۱۶-۱۳] سعی شده است از عوامل مؤثر بر فرایند، که مستقل از یکدیگرند، استفاده شود. در این تحقیق تأثیر چهار عامل غلظت کربامید، هدایت الکتریکی الکترولیت، ولتاژ اعمالی و زمان عملیات در سه سطح مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی نمونه‌ها از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شده است. پس از تعیین مقادیر بهینه‌ی عوامل مؤثر، آزمایش دیگری به‌منظور تأیید نتایج به دست آمده با مقادیر بهینه‌ی عوامل به دست آمده انجام شده است. درصد تأثیر هر یک از این عامل‌ها نیز توسط آنالیز واریانس محاسبه شده است.

۲. شرح آزمایش‌های انجام‌شده

۱.۲. مواد و تجهیزات

از نمونه‌های استوانه‌ی به ارتفاع ۵ میلی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر، و از جنس فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶L ($0.02 \text{ wt} \% \text{C}$ ، $0.035 \text{ wt} \% \text{Si}$ ، $0.0047 \text{ wt} \% \text{Mn}$ ، $0.0029 \text{ wt} \% \text{P}$ ، $0.0044 \text{ wt} \% \text{S}$ ، $0.02 \text{ wt} \% \text{Ni}$ ، $0.033 \text{ wt} \% \text{Fe}$)، $0.0044 \text{ wt} \% \text{Cr}$ ، $0.02 \text{ wt} \% \text{Mo}$ ، $0.033 \text{ wt} \% \text{Ni}$) برای آزمایش‌ها استفاده شده‌اند. تمامی نمونه‌ها از ماشین‌کاری میله‌ی فولادی تهیه شدند. سطح نمونه‌ها ابتدا پرداخت، و سپس با استن چربی‌زدایی شد. الکترولیت مورد استفاده در فرایند از حل کردن کربامید $(CO(NH_2)_2)$ در آب دو بار تقطیر و اضافه‌کردن کربنات سدیم خالص به آن به دست آمد. طی فرایند، نمونه‌ها به‌عنوان کاتد سیستم، و یک استوانه‌ی توخالی فولادی ضدزنگ به قطر ۱۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر به‌عنوان آند سیستم، به یک منبع تغذیه‌ی یکسوسه با حداکثر توان 20 KW (590° ولت، 34° آمپر (ماکزیمم)) متصل شدند. همچنین ولتاژ در سطح مربوط به خود ثابت نگه داشته شد. جزئیات بیشتر درباره‌ی دستگاه مورد استفاده در دسترس است. [۱۷] مشخصه‌ی کیفی مورد نظر در این تحقیق، «مقاومت به خوردگی» نمونه‌های سخت شده بوده است که از نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استخراج شده است. این آزمایش‌ها توسط دستگاه پتانسیوستات EG&G مدل

جدول ۲. نتایج آزمایش پلاریزسیون پتانسیودینامیک.

آزمایش	$\beta_a(V/decade)$		$\beta_c(V/decade)$		$i_{corr}(\times 10^{-10} A/Cm^2)$		$R_p(K\Omega.Cm^2)$	
	آزمایش اول	آزمایش دوم	آزمایش اول	آزمایش دوم	آزمایش اول	آزمایش دوم	آزمایش اول	آزمایش دوم
۱	۰/۲۸۵۹۴	۰/۳۲۷۰۲	۰/۸۰۸۷۷	۰/۳۰۲۳۸	۰/۷۴۳۷	۰/۵۴۷۶	۱۲۳/۵۰۴	۱۲۴/۷۳۵
۲	۰/۱۹۱۰۹	۰/۳۹۵۵۲	۰/۳۲۷۸۸۹	۰/۱۰۱۵۲۹	۰/۵۸۳۷	۰/۹۰۲۱	۱۳۴/۵۰۱	۱۳۷/۱۹۰
۳	۰/۱۲۲۹۴	۰/۰۷۱۶۵	۰/۳۵۹۹۲	۰/۳۰۲۱۲	۰/۲۴۱۷	۰/۱۴۸۳	۱۶۴/۸۴۰	۱۶۹/۷۹۳
۴	۰/۰۹۷۹۷	۰/۱۰۱۶۲	۰/۴۱۹۹۹۹	۰/۴۵۵۷۵۱	۰/۲۹۸۶	۰/۲۹۸۳	۱۳۹/۳۷۸	۱۴۴/۸۷۲
۵	۰/۱۱۴۱۰	۰/۲۰۲۸۷	۰/۳۲۹۹۳	۰/۲۹۷۱۳۰	۰/۲۵۲۱	۰/۵۳۷۸	۱۴۶/۲۰۰	۱۵۳/۵۱۰
۶	۰/۴۵۶۷۴	۰/۲۲۶۷۶	۰/۲۳۶۸۶۲	۰/۱۸۳۶۲۱	۱/۳۱۰۵	۰/۶۶۴۴	۱۲۷/۰۳۵	۱۳۲/۰۸۰
۷	۰/۱۵۰۸۱	۰/۱۰۹۱۸	۰/۲۱۱۰۴	۰/۱۱۵۲۸	۰/۲۴۹۶	۰/۱۵۴۸	۱۵۳/۲۰۳	۱۵۷/۴۸۷
۸	۰/۴۴۳۵۲	۰/۲۳۴۰۷	۰/۱۵۴۸۵۸	۰/۲۲۲۴۸	۱/۱۰۸۱	۰/۳۵۹۶	۱۳۵/۲۷۸	۱۳۷/۹۰۴
۹	۰/۱۹۵۷۳	۰/۳۰۹۸۶	۰/۴۱۴۲۶	۰/۳۴۱۹۶	۰/۴۳۵۲	۰/۵۲۷۷	۱۳۲/۸۰۶	۱۳۳/۹۲۶
۳۱۶L	۰/۴۹۷۶۴		۰/۱۷۲۱۰۲		۱/۵۲۱۰		۱۱۰/۳۴۴	

یک است. درجهی آزادی کل (D_T) برابر تعداد کل نتایج به دست آمده منهای یک است. درجهی آزادی خطا (D_e) نیز برابر درجهی آزادی کل منهای مجموع درجات آزادی برای هر عامل است. ج) واریانس (V): واریانس عبارت است از نسبت جمع مربعات هر عامل به درجهی آزادی آن عامل.

$$V_p(\%) = \frac{SS_p}{D_p} \times 100 \quad (4)$$

د) جمع مربعات تصحیح شده SS'_p : عبارت است از جمع مربعات هر عامل منهای حاصل ضرب خطای واریانس در درجهی آزادی هر عامل.

$$SS'_p = SS_p - D_p V_e \quad (5)$$

ه) درصد تأثیر نسبت به تغییرات کلی (P): عبارت است از درصد واریانس هر عامل مستقل.

$$P_p(\%) = \frac{SS'_p}{SS_T} \times 100 \quad (6)$$

۳. بحث

۳.۱. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها

برای محاسبه «مقاومت به خوردگی» از رابطه ۷ استفاده شده است، و فرض بر این است که در نزدیکی پتانسیل خوردگی شاهد پلاریزسیون خطی هستیم. [۱۸]

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2/3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (7)$$

که در آن β_a, β_c به ترتیب شیب‌های آندی و کاتدی تافل، i_{corr} چگالی جریان خوردگی، و R_p مقاومت خوردگی نمونه است. نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در

پلاریزسیون نمونه‌ی سخت شده در آزمایش نام است. پس از محاسبه‌ی نسبت‌های S/N در هر سطح برای عامل‌های مختلف و رسم منحنی آنها، سطح بهینه که دارای نسبت S/N بیشتر بین سایرین است، به دست آمده است.

۳.۲. آنالیز واریانس

با استفاده از آنالیز واریانس، محاسبه‌ی درصد تأثیر هر یک از عامل‌ها امکان‌پذیر خواهد بود. این آنالیز برپایه‌ی استفاده از جمع مربعات (SS)، درجهی آزادی (D)، واریانس (V) و درصد تأثیر نسبت به تغییرات کلی (P) بنا شده است.

الف) جمع مربعات (SS): SS_p نشان‌دهنده‌ی جمع مربعات عامل‌های A, B, C, D است. SS_e نشان‌دهنده‌ی خطای جمع مربعات، و SS_T نشان‌دهنده‌ی مجموع جمع مربعات است. طبق رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$SS_T = \sum_{i=1}^m \eta_i^2 - \frac{1}{m} \left[\sum_{i=1}^m \eta_i \right]^2 \quad (2)$$

که در آن m تعداد کل آزمایش‌ها و n_i مقدار نسبت S/N در آزمایش نام است. جمع مربعات عامل‌های آزمایش شده (SS_p) طبق رابطه ۳ محاسبه می‌شود:

$$SS_p = \sum_{j=1}^p \frac{(S_{\eta_{ij}})^2}{t} - \frac{1}{m} \left(\sum_{i=1}^m \eta_i \right)^2 \quad (3)$$

که در آن p نشان‌دهنده‌ی یکی از عامل‌های آزمایش شده، t فاکتور p, t میزان تکرار هر سطح عامل P ، و $S_{\eta_{ij}}$ مجموع نسبت‌های S/N برای این عامل و سطح t است.

ب) درجهی آزادی (D): نشان‌دهنده‌ی تعداد متغیرهای مستقل است. درجهی آزادی برای هر عامل D_p برابر تعداد سطوح آن عامل منهای

جدول ۳. نسبت‌های S/N.

نسبت S/N	مقاومت خوردگی ($K\Omega.Cm^2$)(R_p)		زمان (min)	ولتاژ اعمالی (V)	هدایت الکتریکی الکترولیت ($mS.Cm^{-1}$)	غلظت کربامید (gr/lit)	آزمایش
	آزمایش اول	آزمایش دوم					
۴۱,۸۷۶	۱۲۴,۷۳۵	۱۲۳,۵۰۴	۳	۲۴۰	۳۰۰	۱۰۵۰	۱
۴۲,۶۶۰	۱۳۷,۱۹۰	۱۳۴,۵۰۱	۴,۵	۲۵۰	۳۳۰	۱۰۵۰	۲
۴۴,۴۶۸	۱۶۹,۷۹۳	۱۶۴,۸۴۰	۶	۲۶۰	۳۶۰	۱۰۵۰	۳
۴۳,۰۴۹	۱۴۴,۸۷۲	۱۳۹,۳۷۸	۶	۲۵۰	۳۰۰	۱۱۱۰	۴
۴۳,۵۰۶	۱۵۳,۵۱۰	۱۴۶,۲۰۰	۳	۲۶۰	۳۳۰	۱۱۱۰	۵
۴۲,۲۴۴	۱۳۲,۰۸۰	۱۲۷,۰۳۵	۴,۵	۲۴۰	۳۶۰	۱۱۱۰	۶
۴۳,۸۲۳	۱۵۷,۴۸۷	۱۵۳,۲۰۳	۴,۵	۲۶۰	۳۰۰	۱۱۷۰	۷
۴۲,۷۰۷	۱۳۷,۹۰۴	۱۳۵,۲۷۸	۶	۲۴۰	۳۳۰	۱۱۷۰	۸
۴۲,۵۰۱	۱۳۳,۹۲۶	۱۳۲,۸۰۶	۳	۲۵۰	۳۶۰	۱۱۷۰	۹

جدول ۴. میانگین مقادیر S/N.

فاکتور				سطح
زمان (min)	ولتاژ اعمالی (V)	هدایت الکتریکی الکترولیت ($mS.Cm^{-1}$)	غلظت کربامید (gr/lit)	
۴۲,۶۲۸	۴۲,۲۷۵	۴۲,۹۱۶	۳۴,۰۰۱	۱
۴۲,۹۰۹	۴۲,۷۳۷	۴۲,۹۵۸	۴۲,۹۳۳	۲
۴۳,۴۰۸	۴۳,۹۳۲	۴۳,۰۷۱	۴۳,۰۱۰	۳

افزایش هدایت الکتریکی الکترولیت در شکل ۲ موجب افزایش پیوسته‌ی مقدار S/N می‌شود. با افزایش هدایت الکتریکی الکترولیت در یک ولتاژ ثابت مقدار یون‌های بیشتری از طرف الکترولیت به سمت سطح قطعه حرکت می‌کنند و در نتیجه میزان نفوذ در زمان معین بیشتر می‌شود. بنابراین ضخامت پوشش ایجاد شده بر روی نمونه بیشتر می‌شود و در نتیجه مقاومت به خوردگی نمونه افزایش می‌یابد. از این نکته می‌توان نتیجه گرفت که ضخامت پوشش عامل بسیار مهمی در تعیین مقاومت به خوردگی نمونه است.

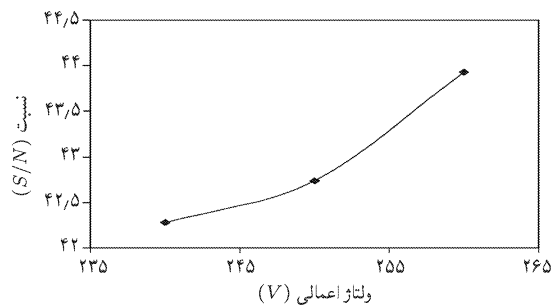
چنان که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، افزایش ولتاژ اعمالی در حین فرایند موجب افزایش مقدار S/N به صورت پیوسته می‌شود. ولتاژ اعمالی در این فرایند مهم‌ترین عامل مرتبط با دمای سطح نمونه است. افزایش ولتاژ از ۲۳۰ ولت به ۲۵۰ ولت باعث افزایش دمای سطح نمونه از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود.^[۹]

ولتاژهای اعمالی در این تحقیق برای تشکیل لایه‌ی ترکیبی بر روی سطح کافی هستند. بنابراین با افزایش ولتاژ، ضخامت لایه اکسیدی-نیتریدی افزایش می‌یابد و با حضور این لایه اثر منفی پدیده‌ی فقیر شدن کروم در نواحی مجاور سطح بر روی مقاومت به خوردگی حذف می‌شود، و مقاومت به خوردگی نمونه نه تنها کاهش نمی‌یابد بلکه در مقایسه با

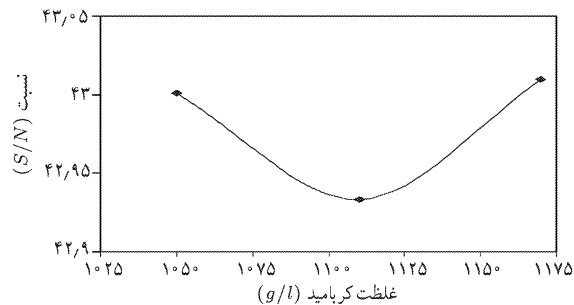
جدول ۲ و ۳ آمده است. چنان که ملاحظه می‌شود کلیه‌ی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه‌ی خام از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردارند. در مورد نمونه‌ی شماره ۳ ظاهراً زمان عملیات بیشتر و غلظت کربامید کم‌تر موجب افزایش مقاومت به خوردگی در حدود ۵۰٪ شده است.

۲.۳. محاسبه‌ی مقادیر بهینه

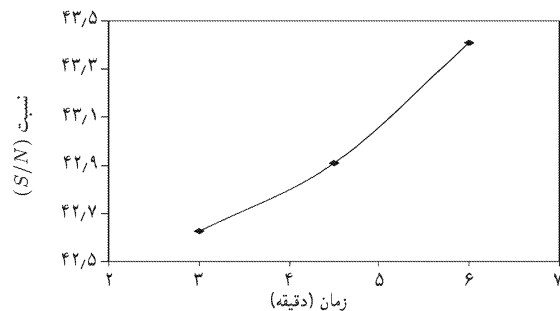
برای هر آزمایش دو مقدار مقاومت به خوردگی به دست آمد که با توجه به معادله‌ی ۱ تبدیل به یک مقدار S/N شدند. در این تحقیق از مقادیر S/N به دست آمده به جای مقاومت به خوردگی نمونه‌ها برای بررسی تأثیر عوامل مختلف استفاده شده است. میانگین مقادیر S/N هر عامل در هر سطح در جدول ۴ آمده است. شکل‌های ۱ تا ۴ نشان‌دهنده‌ی روند تغییرات مقادیر S/N برای هر یک از چهار عامل مورد بررسی است. چنان که در شکل ۱ مشخص است با افزایش غلظت کربامید مقدار S/N کمینه می‌شود و پس از آن مجدداً افزایش می‌یابد. این رفتار برای غلظت کربامید احتمالاً ناشی از خواص پوشش به دست آمده و میزان اکسیدهای موجود بر روی آن است. تأثیر این عامل نیز قبلاً توسط مؤلفان بررسی شده است.^[۱۹] افزایش غلظت کربامید تا مقدار 1110 gr/lit موجب پیدایش جرقه‌های زرد رنگ بر روی سطح نمونه در حین عملیات سخت‌کاری می‌شود؛ و همین باعث می‌شود که عمل پوشش‌دهی به خوبی انجام نشود و سطح نمونه اکسید شود. جرقه‌های زرد رنگ که دارای دماهای بسیار بالایی هستند باعث پیدایش مناطق فقیر از کروم در سطح نمونه می‌شوند. افزایش غلظت کربامید از 1110 gr/lit به 1160 gr/lit موجب پیدایش جرقه‌های آبی رنگ بر روی سطح نمونه می‌شود که به دلیل ایجاد لایه‌ی ضخیم از جنس اکسید-نیتريد بر روی سطح موجب افزایش مقاومت به خوردگی نمونه می‌شود.



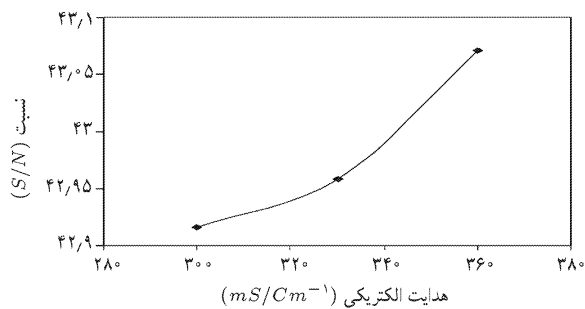
شکل ۳. تأثیر غلظت کربامید بر مقدار S/N.



شکل ۱. تأثیر غلظت کربامید بر مقدار S/N.



شکل ۴. تأثیر زمان عملیات بر مقدار S/N.



شکل ۲. تأثیر هدایت الکتریکی الکترولیت بر مقدار S/N.

سایر فرایندهای نیتروکربوراسیون افزایش می‌یابد. شکل ۴ نیز همانند شکل‌های ۲ و ۳ نمایانگر افزایش مقدار S/N در اثر افزایش زمان عملیات است. زمان عملیات مستقیماً با ضخامت لایه‌ی ترکیبی تشکیل شده بر روی سطح ارتباط دارد و افزایش زمان عملیات موجب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. باید توجه داشت که با افزایش زمان، از یک مقدار مشخص به بعد، ضخامت لایه‌ی ترکیبی چندان افزایش نمی‌یابد و بنابراین انتظار می‌رود که در زمان‌های بالا مقاومت به خوردگی چندان تغییری نکند.

با توجه به مطالب ذکر شده مشخص می‌شود که برای رسیدن به بیشینه‌ی «مقاومت به خوردگی» نمونه‌های سخت شده لازم است مقادیر عامل‌های مؤثر به صورت 1150 gr/lit برای غلظت کربامید، 360 mS.Cm^{-1} برای هدایت الکتریکی الکترولیت، 260 V ولت برای ولتاژ اعمالی و ۶ دقیقه برای زمان عملیات در نظر گرفته شوند. در مقدار خاصی از غلظت کربامید شاهد کاهش مقاومت به خوردگی هستیم؛ این در حالی است که افزایش یا کاهش غلظت از این مقدار موجب افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها می‌شود.

۴.۳. بررسی نتایج به دست آمده

آزمایش نهایی به منظور تأیید نتایج به دست آمده، در حقیقت آخرین گام این تحقیق است. اگر آزمایش نهایی مؤید نتایج به دست آمده نباشد، باید آرایه‌ی دیگر طراحی، و آزمایش‌ها مجدداً تکرار شوند. آزمایش نهایی با تنظیم مقادیر چهار عامل مؤثر به صورت: 1050 gr/lit برای غلظت کربامید، 360 gr/lit برای هدایت الکتریکی الکترولیت، 260 V برای ولتاژ اعمالی و ۶ دقیقه برای زمان عملیات انجام شد. شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی منحنی پلاریزاسیون به دست آمده از پوشش آزمایش نهایی و زمینه‌ی خام فولاد زنگ‌نزن آستینیتی ۳۱۶L است. چنان که ملاحظه

۳.۳. درصد تأثیر عوامل مختلف

درصد تأثیر هر عامل با توجه به رابطه‌های ۲ تا ۶ محاسبه می‌شود. نتایج به دست آمده از آنالیز واریانس در جدول ۵ آمده است. چنان‌که مشاهده می‌شود درصد تأثیر غلظت کربامید، هدایت الکتریکی الکترولیت، ولتاژ اعمالی فرایند و زمان عملیات به ترتیب عبارت‌اند از: $2/41\%$ ،

جدول ۵. نتایج آنالیز واریانس برای «مقاومت به خوردگی».

عامل	درجه آزادی (D)	جمع مربعات (SS)	واریانس (V)	جمع مربعات تصحیح شده (SS) ^۱	درصد تأثیر (P,%)	رده بندی
غلظت کربامید	۲	۰٫۰۱۶۲	۰٫۰۰۸۱	۰٫۰۱۶۲	۰٫۰۳۰	۴
هدایت الکتریکی الکترولیت	۲	۰٫۱۳۰۰	۰٫۰۶۵۰	۰٫۱۳۰۰	۲٫۴۱	۳
ولتاژ اعمالی	۲	۴٫۲۲۰۷	۲٫۱۱۰۳	۴٫۲۲۰۷	۷۸٫۲۴	۱
زمان عملیات	۲	۱٫۰۲۷۸	۰٫۵۱۳۹	۱٫۰۲۷۸	۱۹٫۰۵	۲
خطا	۹	۰	۰	۰	۰	
مجموع	۱۷	۵٫۳۹۴۷			۱۰۰	

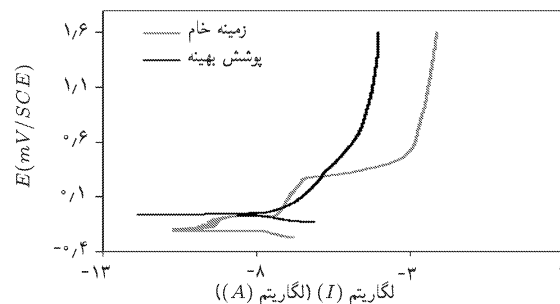
جدول ۶. نتایج آزمایش نهایی.

نمونه	$\beta a(V/decade)$	$\beta c(V/decade)$	$icorr(\times 10^{-6} A/Cm^2)$	$R_p(K\Omega.Cm^2)$
۳۱۶L	۰٫۰۴۹۷۶۴	۰٫۱۷۲۱۰۲	۱٫۵۲۱۰	۱۱۰٫۳۴۴
پوشش بهینه	۰٫۰۰۶۲۵۱	۰٫۰۱۵۳۳۴	۰٫۱۱۵۰	۱۶۷٫۸۹۰

مشاهده نمی‌شود. نرخ خوردگی نسبت به زمینه خام، پس از اعمال پوشش بهینه از $6/86 \times 10^{-5} mpy$ به $51/88 \times 10^{-6} mpy$ کاهش یافت.

۴. نتیجه‌گیری

روش آماری تاگوجی برای پیدا کردن مقادیر بهینه‌ی عامل‌های مؤثر بر «مقاومت به خوردگی» پوشش‌های حاصل از فرایند نیتروکربوراسیون پلاسمایی الکترولیتی بر روی فولاد ضد زنگ آستنیتی ۳۱۶L به کار گرفته شده است. مشخص شده است که ولتاژ اعمالی در حین فرایند مهم‌ترین عامل مؤثر بر مقاومت به خوردگی پوشش است. همچنین زمان عملیات در رده دوم تأثیرگذاری قرار دارد، در حالی که غلظت کربامید و هدایت الکتریکی تأثیر ناچیزی بر مقاومت به خوردگی نمونه‌ها دارند. درصد تأثیر ولتاژ اعمالی، زمان عملیات، هدایت الکتریکی الکترولیت و غلظت کربامید به ترتیب عبارت‌اند از: $78/24\%$ ، $19/05\%$ ، $2/41\%$ و $0/3\%$ ، و مقادیر بهینه‌ی به دست آمده، $1050 gr/lit$ برای غلظت کربامید، $360 mS/Cm$ برای هدایت الکتریکی الکترولیت، $260V$ برای ولتاژ اعمالی و ۶ دقیقه برای زمان عملیات هستند. مقاومت به خوردگی پوشش بهینه 50% بهتر از زمینه خام است.



شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای زمینه خام و پوشش بهینه.

می‌شود، پتانسیل خوردگی پوشش بهینه $(-0/06V/SCE)$ نجیب‌تر از پتانسیل خوردگی زمینه خام $(-0/19V/SCE)$ است. همچنین چگالی جریان خوردگی پوشش بهینه $10^{-10} A/Cm^2$ به $10^{-11} A/Cm^2$ کمتر از زمینه‌ی فولادی $10^{-10} A/Cm^2$ است. بنابراین، این پوشش در پتانسیل‌های بالاتر و با نرخ خوردگی کم‌تری دچار خوردگی می‌شود. جدول ۶ نشان‌دهنده‌ی نتایج به دست آمده از آزمایش نهایی است. «مقاومت به خوردگی» پوشش بهینه در حدود 52% بهتر از زمینه خام است. افزون بر این، چنان که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، در شاخه‌ی آندی منحنی مربوط به پوشش بهینه، اثری از حفره‌دار شدن

منابع

- Menthe, E. Rie, K.T. Schultze, J.W. Simson, S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, **74-75**, pp. 412-416 (1995).
- Sun, Y. Li, X.Y. Bell, T. X-ray diffraction char-

acterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels, *Journal of Materials Science*, **34**, pp. 4793-4802 (1999).

- Mandl, S. Gunzel, R. Richter, E. Moller, W. Nitriding of austenitic stainless steels using plasma immersion ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, pp. 372-376 (1998).

4. Camps, E. Muhl, S. Romero, S. Garcia, J.L. Microwave plasma nitrided austenitic AISI-304 stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, **106**, pp. 121-128 (1998).
 5. Samandi, M. Shedden, B.A. Smith, D.I. Collins, G.A. Hutchings, R. Tendy, J. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, **59**, pp. 261-266 (1993).
 6. Lei, M.K. Huang, Y. Zhang, Z.L. In situ Transformation of Nitrogen-induced h.c.p. Martensite in Plasma Source Ion-nitrided Austenitic Stainless Steel, *Journal of Materials Science Letters*, **17**, pp. 1165-1167 (1998).
 7. Williamson, D.L. Ozturk, O. Wei, R. Wilbur, P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies, *Surface and Coatings Technology*, **65**, pp. 15-23 (1994).
 8. Saker, A. Leroy, Ch. Michel, H. Frantz, C. Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels, *Materials Science Engineering A*, **140**, pp. 702-708 (1991).
 9. Nie, X. Tsotsos, C. Wilson, A. Yerokhin, A.L. Leyland, A. Matthews, A. Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels, *Surface and Coatings Technology*, **139**, pp. 135-142 (2001).
 10. Yerokhin, A.L. Nie, X. Leyland, A. Matthews, A. Dowey, S.J. Review of plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, **122**, pp. 73-93 (1999).
 11. Ross, P.J. Taguchi Techniques for Quality Engineering, McGraw-Hill International Editions, USA (1988).
 12. Phadke, M.S. Quality Engineering of Robust Design, AT&T Bell Laboratory, NJ, USA (1989).
 13. Khaselev, O. Weiss, D. Yahalom, J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking, *Corrosion Science*, **43**, pp. 1295-1307 (2001).
 14. Zhang, Y.J. Yan, C.W. Wang, F.H. Lou, H.Y. Cao, C.N. Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, **161**, pp. 36-43 (2002).
 15. Ma, Y. Nie, X. Northwood, D. Hu, H. Corrosion and erosion properties of silicate and phosphate coatings on magnesium, *Thin Solid Films*, **469-470**, pp. 472-477 (2004).
 16. Hsiao, H. Tsai, W. Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, **190**, pp. 299-308 (2005).
 17. Taheri, P. Dehghanian, Ch. Aliofkhaezraei, M. Sabour Rouhaghdam, A. A phenomenological model of plasma electrolytic saturation (PES) of steel in related solutions in order to nanocrystalline coating production, Tenth international conference on plasma surface engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany (10-15september 2006).
 18. Fontana, M.G. Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill International Editions, p. 42 (1996).
۱۹. علی‌اف‌خضرای، محمود؛ صبور روح‌اقدم، علیرضا؛ طاهری، بیمن؛ دهقانیان، جنگین؛ بررسی تأثیر عوامل مختلف بر فرایند نیتروکربوراسیون پلاسمایی الکترولیتی برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴، لوح فشرده مجموعه مقالات هفتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران (۲۶ و ۲۷ اردیبهشت ماه ۱۳۸۶).