

بررسی عوامل مؤثر بر «مقاومت به خوردگی» ناشی از فرایند نیتروکربوراسیون پلاسمایی الکترولیتی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۱۶L

محمود علی‌اف‌خضایی (کارشناس ارشد)

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

بیمان طاهری (کارشناس ارشد)

دانشکده‌ی فنی - گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

علیرضا صبوروح‌آقدم (استادیار)

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

جنگیز دهقانیان (دانشیار)

دانشکده‌ی فنی - گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

به منظور 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 بین 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 پلازماسیون پتانسیوبدینامیک، و برای بررسی دقیق‌تر از آنالیز علاطم به نوسانات استفاده شده است. مشخص شده است که پوشش بهینه برای دست‌یابی به بالاترین مقاومت به خوردگی به ازای غلظت کربامید ۱۱۵۰ گرم بر لیتر، هدایت الکتریکی الکترولیت ۳۶۰ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر، ولتاژ اعمالی ۲۶۰ ولت و زمان عملیات ۶ دقیقه به دست می‌آید. میزان تأثیر هر کدام از عامل‌های مؤثر به طریق 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.^[۱۰,۹]

در میان روش‌های مختلف نیتروکربوراسیون، این روش نه تنها 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 به منظور 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 نمونه‌های است. 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.^[۱۱,۱۲]

در روش تاگوچی برای بررسی تأثیر عوامل مختلف بر هدف مورد نظر از آرایه‌های معتمد، 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 به عنوان عامل مؤثر بر مقاومت به خوردگی قطعات باید بدقت کنترل شود. تاکنون بعضی از این روش‌ها (مانند نیترواسیون پلاسمایی و کاشت یون پلاسمایی) با موفقیت در این زمینه به کار گرفته شده‌اند.^[۱-۴] برای عملیات سخت‌کاری سطحی، حداقل دمای مورد نیاز C^{300} است.^[۵] با افزایش دما تا مرز C^{450} سختی بدون اثر معکوس بر « مقاومت به خوردگی »، افزایش می‌یابد.^[۶,۵] اما با گذشتن دما از مرز C^{450} ، با وجود افزایش سختی مقاومت به خوردگی، به علت تشکیل نیترید و کاربید کروم و در نتیجه فقری شدن لایه‌ی پیسو از کروم، کاهش می‌یابد.^[۷,۸] در ضمن باید توجه داشت که افزایش زمان عملیات در دماهای کم موجب افزایش هزینه عملیات می‌شود.

۲۷۳A انجام شده‌اند و نتایج به دست آمده توسط نرم افزار مربوطه (Soft Corr III) و قسمت PARC این نرم افزار محاسبه شده‌اند. آزمایش‌های خوردگی در یک پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی و با استفاده از الکترود کالولم اشباع به عنوان الکترود مرجع انجام شده‌اند. نسبت حجم محلول $3/5\text{wt}$ % نمک طعام به سطح الکترود کار $^2\text{ Cm}^3/\text{ml}$ است. پس از به ثبات رسیدن پتانسیل نمونه (در حدود ۳۰ دقیقه) آزمایش‌های پلاریزاسیون با سرعت روبش $0/1\text{ mili Volt per second}$ ولت بر ثانیه از $0/2$ - $0/6$ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز به طرف پتانسیل‌های مثبت‌تر تا $1/6$ ولت نسبت به الکترود مرجع انجام شده‌اند.

۲.۲. طراحی آزمایش‌های تاگوچی

۱.۲.۲. طراحی آرایه‌ی متعماد و آنالیز سیگنال به نویز مقادیر چهار عامل مؤثر برآورده در سه سطح انتخاب شده، در جدول ۱ مشاهده می‌شود. با توجه به انتخاب چهار عامل و سه سطح برای آنها، آرایه‌ی متعماد $L_9(4^3)$ برای آزمایش‌ها طراحی شده است. آزمایش آرایه تاگوچی به منظور اطمینان بیشتر از صحت نتایج به دست آمده دوبار انجام گرفته و نتایج در آنالیز علاوه بر نوسانات مورد استفاده قرار گرفته است. برای کمینه‌کردن میزان تغییرات « مقاومت به خوردگی » برروی نتایج به دست آمده، از علامت 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:^[۱۱]

$$\begin{aligned} &\text{کمتر بهتر است. (LB)} \\ &\text{متوسط بهتر است. (NB)} \\ &\text{بیشتر بهتر است. (HB)} \end{aligned}$$

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

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

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

جدول ۱. طراحی عامل‌ها و سطوح.

عامل				سطح غلظت کربامید (gr/lit)
زمان (min)	ولتاژ اعمالی (V)	هدایت الکتریکی الکترولیت (mS.Cm $^{-1}$)		
۳	۲۴۰	۳۰۰	۱۰۵۰	۱
۴,۵	۲۵۰	۳۲۰	۱۱۱۰	۲
۶	۲۶۰	۳۶۰	۱۱۷۰	۳

می‌شود که به صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌نجامد. منظور از آرایه‌ی متعماد در روش تاگوچی آن است که طراحی آزمایش‌ها به‌گونه‌ی است که تأثیر یک عامل بر عامل دیگر، طی آزمایش‌ها موجب خطا نمی‌شود.^[۱۱] در این تحقیق از روش تاگوچی 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 مورفلوژی (یا تخلخل) پوشش‌ها را با استفاده از عامل‌های کلیدی مانند زمان عملیات، چگالی جریان و غلظت‌های هیدروکسیدپتاسیم و آلمینات سدیم بررسی کرده‌اند.^[۱۶-۱۳] سعی شده است از عوامل مؤثر برآورده، 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 هریک از این عامل‌ها نیز توسط آنالیز واریانس محاسبه شده است.

۲. شرح آزمایش‌های انجام شده

۱.۲. مواد و تجهیزات

از نمونه‌های استوانه‌یی به ارتفاع ۵ میلی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر، و از جنس فولاد زنگ‌زن آستینتی $2/16\text{L}\text{ wt} ۳/۵\text{ wt} ۰/۰\text{ wt}$ ٪ کربن، $۰/۳\text{ wt} ۰/۶\text{ wt}$ ٪ سیلیسیم، $۰/۰\text{ wt} ۰/۴\text{ wt}$ ٪ منگنز، $۰/۰\text{ wt} ۰/۴\text{ wt}$ ٪ فسفر، $۰/۰\text{ wt} ۰/۱\text{ wt}$ ٪ گوگرد، $۰/۰\text{ wt} ۰/۱\text{ wt}$ ٪ کروم، $۰/۰\text{ wt} ۰/۳\text{ wt}$ ٪ مولیبدن و $۰/۰\text{ wt} ۰/۱\text{ wt}$ ٪ نیکل 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 ($\text{CO(NH}_2)_2$) در آب دو بار تقطیر و اضافه‌کردن کربنات سدیم خالص به آن به دست آمد. طی فرایند، نمونه‌ها به عنوان کاتد سیستم، و یک استوانه‌ی توخالی فولادی ضدزنگ به قطر ۱۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر به عنوان آند سیستم، به یک منبع تغذیه‌ی یکسوشده با حداکثر توان ۲۰ KW $۰/۵\text{ wt}$ ٪، $۳/۴\text{ آمپر (ماکریم)}$ 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 پتانسیواستات EG&G مدل

جدول ۲. نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیویدینامیک.

$R_p(K\Omega.Cm^2)$	$i_{corr}(\times 10^{-10} A/Cm^2)$	$\beta_c(V/decade)$	$\beta_a(V/decade)$	آزمایش
آزمایش اول	آزمایش دوم	آزمایش اول	آزمایش دوم	آزمایش اول
۱۲۴,۷۲۵	۱۲۳,۵۰۴	۰,۵۴۷۶	۰,۷۴۳۷	۰,۰۳۰۲۳۸
۱۳۷,۱۹۰	۱۳۴,۵۰۱	۰,۹۰۲۱	۰,۵۸۳۷	۰,۱۰۱۵۲۹
۱۶۹,۷۹۳	۱۶۴,۸۴۰	۰,۱۴۸۳	۰,۲۴۱۷	۰,۰۳۰۲۱۲
۱۴۴,۸۷۲	۱۳۹,۳۷۸	۰,۲۹۸۳	۰,۲۹۸۶	۰,۴۵۵۷۵۱
۱۵۳,۵۱۰	۱۴۶,۲۰۰	۰,۵۳۷۸	۰,۲۵۲۱	۰,۰۲۹۷۱۳۰
۱۳۲,۰۸۰	۱۲۷,۰۳۵	۰,۶۶۴۴	۱,۳۱۰۵	۰,۱۸۳۶۲۱
۱۵۷,۴۸۷	۱۵۲,۲۰۳	۰,۱۵۴۸	۰,۲۴۹۶	۰,۰۱۱۵۲۸
۱۳۷,۹۰۴	۱۳۵,۲۷۸	۰,۳۵۹۶	۱,۱۰۸۱	۰,۰۲۲۲۴۸
۱۳۳,۹۲۶	۱۳۲,۸۰۶	۰,۵۲۷۷	۰,۴۳۵۲	۰,۰۳۴۱۹۶
۱۱۰,۳۴۴			۱,۵۲۱۰	۰,۰۱۷۲۱۰۲
				۰,۰۴۹۷۸۴
				۳۱۶L

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

پلاریزاسیون 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 بیشترین سایرین است، به دست آمده است.

۲.۲.۲ آنالیز واریانس

با استفاده از آنالیز واریانس، محاسبه‌ی درصد تأثیر هریک از عامل‌ها امکان‌پذیر خواهد بود. این آنالیز برایه‌ی 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): نشان‌دهنده‌ی جمع مربعات عامل‌های SS_P است. SS_e نشان‌دهنده‌ی خطای جمع مربعات، و SS_T نشان‌دهنده‌ی مجموع جمع مربعات است. طبق رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود:

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

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 رابطه‌ی ۳ محاسبه می‌شود:

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

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

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

$$V_P(\%) = \frac{SS'_P}{D_P} \times 100 \quad (4)$$

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

۱.۳ مقاومت به خوردگی نمونه‌ها

برای محاسبه‌ی «مقاومت به خوردگی» از رابطه‌ی ۷ استفاده شده است، و فرض براین است که در نزدیکی پتانسیل خوردگی شاهد پلاریزاسیون 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 شبیه‌های 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

جدول ۳. نسبت‌های S/N

نسبت S/N	مقاومت خوردگی (KΩ.Cm⁻¹)(R _p)		زمان (min)	ولتاژ اعمالی (V)	هدایت الکتریکی الکتروولیت (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	۲۳۰	۱۰۵۰	۲
۴۴,۴۶۸	۱۶۹,۷۹۳	۱۶۴,۸۴۰	۶	۲۶۰	۲۶۰	۱۰۵۰	۳
۴۳,۰۴۹	۱۴۴,۸۷۲	۱۳۹,۳۷۸	۶	۲۵۰	۳۰۰	۱۱۱۰	۴
۴۳,۵۰۶	۱۵۳,۵۱۰	۱۴۶,۲۰۰	۳	۲۶۰	۲۳۰	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	۲۳۰	۱۱۷۰	۸
۴۲,۵۰۱	۱۳۳,۹۲۶	۱۳۲,۸۰۶	۳	۲۵۰	۳۶۰	۱۱۷۰	۹

جدول ۴. میانگین مقادیر S/N

فاکتور				
زمان (min)	ولتاژ اعمالی (V)	هدایت الکتریکی الکتروولیت (mS.Cm⁻¹)	سطح غلظت کربامید (gr/lit)	
۴۲,۶۲۸	۴۲,۲۷۵	۴۲,۹۱۶	۲۴,۰۰۱	۱
۴۲,۹۰۹	۴۲,۷۳۷	۴۲,۹۵۸	۴۲,۹۳۳	۲
۴۳,۴۰۸	۴۳,۹۳۲	۴۳,۰۷۱	۴۳,۰۱۰	۳

افزایش هدایت الکتریکی الکتروولیت در شکل ۲ موجب افزایش پیوسته‌ی مقدار N/S می‌شود. با افزایش هدایت الکتریکی الکتروولیت دریک ولتاژ ثابت مقدار بیون‌های بیشتری از طرف الکتروولیت به سمت سطح قطعه حرکت می‌کند و درنتیجه میزان نفوذ در زمان معین بیشتر می‌شود. بنابراین ضخامت پوشش ایجاد شده بروی نمونه بیشتر می‌شود و درنتیجه 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.

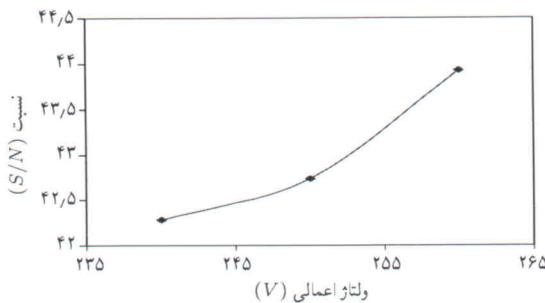
چنان‌که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، افزایش ولتاژ اعمالی درین فرایند موجب افزایش مقدار N/S به صورت پیوسته می‌شود. ولتاژ اعمالی در این فرایند مهم‌ترین عامل مرتبط با دمای سطح نمونه است. افزایش ولتاژ از ۲۳۰ ولت به ۲۵۰ ولت باعث افزایش دمای سطح نمونه از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود.^[۹]

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

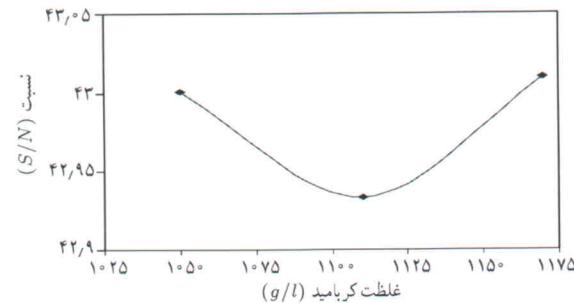
جدال ۲ و ۳ آمده است. چنان‌که ملاحظه می‌شود کلیه نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه خام از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردارند. در مرور نمونه شماره ۳ ظاهراً زمان عملیات بیشتر و غلظت کربامید کمتر موجب افزایش مقاومت به خوردگی در حدود ۵۰٪ شده است.

۲.۳. محاسبه‌ی مقادیر بهینه

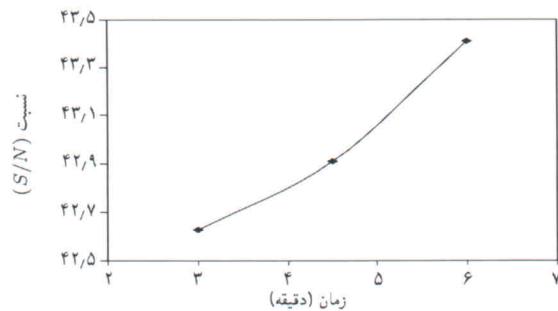
برای هر آزمایش دو مقدار مقاومت به خوردگی به دست آمد که با توجه به معادله ۱ تبدیل به یک مقدار S/N شدند. در این تحقیق از مقادیر S/N به دست آمده به جای مقاومت به خوردگی نمونه‌ها برای بررسی تأثیر عوامل مختلف استفاده شده است. میانگین مقادیر S/N هر عامل در هر سطح در جدول ۴ آمده است. شکل‌های ۱ تا ۴ نشان‌دهنده روند تغییرات مقادیر S/N برای هریک از چهار عامل مورد بررسی است. چنان‌که 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 بروی آن است. تأثیر این عامل نیز قبلاً توسط مؤلفان بررسی شده است.^[۱۰] افزایش غلظت کربامید تا مقدار ۱۱۰ gr/lit موجب پیدایش جرقه‌های زردزنگ بروی سطح نمونه در حین عملیات سختکاری می‌شود؛ و همین باعث می‌شود که عمل پوشش‌دهی به خوبی انجام نشود و سطح نمونه اکسید شود. جرقه‌های زردزنگ که دارای دماهای بسیار بالایی هستند باعث پیدایش مناطق فقیر از کروم در سطح نمونه می‌شوند. افزایش غلظت کربامید از ۱۱۰ gr/lit به ۱۱۶ gr/lit موجب پیدایش جرقه‌های آبی‌رنگ بروی سطح نمونه می‌شود که بدلیل ایجاد لایه‌ی ضخیم از جنس اکسید-نیترید بروی سطح موجب افزایش مقاومت به خوردگی نمونه می‌شود.



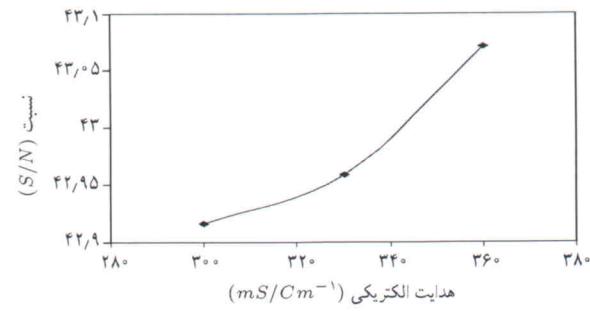
شکل ۳. تأثیر غلظت کربامید بر مقدار N/S .



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



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



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

۷۸٪ و ۱۹٪؛ و نیز درصد تأثیر ولتاژ اعمالی (۲۴٪) از مجموع درصد تأثیرات سه عامل دیگر (۲۶٪، ۲۱٪) بیشتر است. این مسئله نشان‌دهنده‌ی این نکته است که ولتاژ اعمالی در حین فرایند، نسبت به سایر عوامل، بیشترین تأثیر را بر مقاومت به خوردگی نمونه‌ها دارد. زمان عملیات عامل تأثیرگذار دوم است و می‌توان تصور کرد که غلظت کربامید و هدایت الکتریکی الکترولیت، میزان تأثیرات مشابهی دارند. شایان ذکر است که در آنالیز واریانس اگر درصد خطا (P_e) از ۱۵٪ کمتر باشد، هیچ عامل مهم تأثیرگذار بر فرایند از یاد نرفته است. بر عکس اگر این مقدار از ۵٪ بیشتر باشد، قطعاً عامل مؤثری از یاد رفته است و آزمایش‌ها باید مجدداً تکرار شوند.^[۱۲] با توجه به مقدار P_e به دست آمده در این تحقیق (۰٪)، مشخص می‌شود که هیچ عامل مهم و تأثیرگذاری از قلم نیفتاده است.

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 آرایه‌یی دیگر طراحی، و آزمایش‌ها مجدداً تکرار شوند. آزمایش نهایی با تنظیم مقادیر چهار عامل مؤثر به صورت: ۱۰۵ gr/lit، ۲۶۰ V برای غلظت کربامید، ۳۶۰ gr/lit برای هدایت الکتریکی الکترولیت، ۵ دقیقه برای زمان عملیات انجام شد. شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی منحنی پلاریزاسیون به دست آمده از پوشش آزمایش نهایی و زمینه‌ی خام فولاد زنگ‌زنن آستنیتی ۳۱۶L است. چنان‌که ملاحظه

سایر فرایندهای نیتروکربوراسیون افزایش می‌یابد. شکل ۴ نیز همانند شکل‌های ۲ و ۳ نمایانگر افزایش مقدار N/S در اثر افزایش زمان عملیات است. زمان عملیات مستقیماً با ضخامت لایه‌ی ترکیبی شکل‌شده 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 مطالعه ذکر شده مشخص می‌شود که برای رسیدن به بیشینه‌ی «مقاومت به خوردگی» نمونه‌های سخت شده لازم است مقادیر عامل‌های مؤثر به صورت ۱۱۵ gr/lit برای غلظت کربامید، ۳۶۰ mS.Cm⁻¹ برای هدایت الکتریکی الکترولیت، ۲۶۰ 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. درصد تأثیر عامل‌های 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: ۰/۳٪، ۰/۴۱٪،

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, %)	ردودبندی
غلظت کربامید	۲	۰,۰۱۶۲	۰,۰۰۸۱	۰,۰۱۶۲	۰,۰۳۰	۴
هدایت الکتریکی الکترولیت	۲	۰,۱۳۰۰	۰,۰۶۵۰	۰,۱۳۰۰	۰,۲۴۱	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	۵,۳۹۴۷	۰	
مجموع	۱۷	۵,۳۹۴۷	۱۰۰			

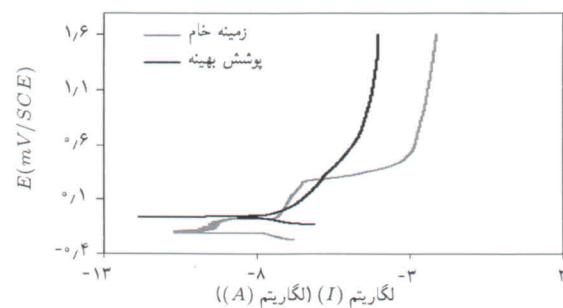
جدول ۶. نتایج آزمایش نهایی.

نمونه	$\beta_a(V/\text{decade})$	$\beta_c(V/\text{decade})$	$i_{corr}(\times 10 - 10 A/Cm^2)$	$R_p(K\Omega.Cm^2)$
۳۱۶L	۰,۰۴۹۷۶۴	۰,۱۷۲۲۱۰۲	۱,۵۲۱۰	۱۱۰,۲۴۴
پوشش بهینه	۰,۰۶۲۵۱	۰,۰۱۵۲۳۴	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 تاگوچی 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 نموده‌ها دارند. درصد تأثیر ولتاژ اعمالی، زمان عملیات، هدایت الکتریکی الکترولیت و غلظت کربامید به ترتیب عبارت اند از: ۷۸,۲۴٪، ۱۹,۰۵٪، ۰,۳٪ و ۰,۰۵٪، مقادیر بهینه‌ی به دست آمده، $10^0 gr/lit$ برای غلظت کربامید، $360 mS/Cm$ برای هدایت الکتریکی الکترولیت، $V=26^\circ$ برای ولتاژ اعمالی و 6° دقیقه برای زمان عملیات هستند. مقاومت به خوردگی پوشش بهینه ۵٪ بهتر از زمینه خام است.



شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک 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 $10^{-1} A/Cm^2$ کمتر از زمینه فولادی $10^{-1} A/Cm^2$ 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 ۵۲٪ 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 characterisation 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. Sheddin, 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. Aliofkhazraei, 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. علی اف خضرابی، محمود؛ صبور روح‌آقدم، علیرضا؛ طاهری، پیمان؛ دهقانیان، چنگیز؛ بررسی تأثیر عوامل مختلف بر فرایند نیتروکربوراسیون پلاسمایی الکترولیتی برای فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ لوح فشرده مجموعه مقلاط هفتینین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران (۲۶ و ۲۷). اردیبهشت ماه ۱۳۸۶.

