

بررسی خواص خوردگی و ساختاری پوشش ایجاد شده به روش نیتروژندهی پلاسمایی با توری فعال روی آلومینیم ۱۰۵۰

کیانوش طاهرخانی^۱، منصور سلطانیه^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Mansour_soltanieh@iust.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۰۵

چکیده

در این پژوهش، هدف بررسی اثر دما و زمان روی خواص خوردگی پوشش نیتریدی ایجادشده روی آلومینیم ۱۰۵۰ به روش نیتروژندهی پلاسمایی با استفاده از توری فعال آهنی است. عملیات نیتراسیون پلاسمایی با انتخاب زمان‌های ۵ و ۱۰ ساعت در دماهای ۴۵۰ °C و ۵۰۰ °C روی آلیاژ آلومینیم خالص در مخلوط گازی $N_2 + 20\% H_2$ انجام شد. بررسی‌های فازی و ریزساختاری به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس (GIXRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به آنالیزور EDS انجام شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه خام و نمونه‌های عملیات شده انجام شد. نتایج نشان دادند که پوشش ایجادشده روی سطح نمونه‌ها از فازهای Fe_3N و AlN تشکیل شده است. تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها، نشان داد که پوشش ایجادشده روی نمونه‌ها از ذرات نیتریدی با ابعاد نانومتری حدود ۸۵ نانومتر برای نمونه عملیات شده در دمای ۴۵۰ °C و مدت زمان ۵ ساعت تشکیل شده است. همچنین ذرات نیتریدی حدود ۲۳۳ نانومتر روی سطح نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰ °C و مدت زمان ۱۰ ساعت تشکیل می‌شود. با افزایش دما و زمان عملیات نیتراسیون ضخامت لایه ترکیبی از $1/4 \pm 0/4$ میکرومتر به $5/8 \pm 0/9$ میکرومتر تغییر می‌کند. بهترین مقاومت به خوردگی برای نمونه پوشش داده شده در دمای ۵۰۰ °C برای مدت زمان ۱۰ ساعت اندازه گیری شد. مکانیزم خوردگی پوشش ترکیبی نیتریدی از نوع خوردگی - حفره‌ای به صورت موضعی است.

کلمات کلیدی: نیتروژندهی پلاسمایی با توری فعال، آلومینیم ۱۰۵۰، نیترید آهن، نیترید آلومینیم، خوردگی؛

Investigation of Corrosion and Structural Properties of the Coating Created by Active Screen Plasma Nitriding on Al1050

K. Taherkhani¹, M. Soltanieh^{2*}

¹ Ph.D. Candidate, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Centre of Excellence for High Strength Alloys Technology, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: Mansour_soltanieh@iust.ac.ir

Submission: 2017, 12, 20 Acceptance: 2018, 05, 26

Abstract

In this research, the effect of time and temperature of active screen plasma nitriding (ASPN is a novel method of coating) treatment on the surface properties of aluminum alloy 1050 was investigated. Al1050 samples were subjected to ASPN treatment in an atmosphere of %20H₂-%80N₂ at temperatures of 450°C and 500°C for 5 and 10 hours. The obtained phases and microstructure were studied by Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) and Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) equipped with EDS analyzer. The corrosion resistance of treated and untreated samples was investigated by polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. The results showed that the formed layer on the surface of specimens consists of Fe₂-3N and AlN phases. Microscopic evaluations revealed that the ASPN treatment for 5 hours at 450°C resulted in the formation of nitride grains with an average diameter of ~85nm, while the average size of nitride grains after 10 hours treatment at 500°C was about 233 nm. In addition, as the time and temperature of ASPN treatment increased, the thickness of nitride layer increased from 1.4±0.4 to 5.8±0.9 micrometer. The best corrosion resistance, were measured in the sample of plasma nitrided at 500°C and 10h. The corrosion mechanism of the nitride coating was localized pitting corrosion.

Keywords: Active screen plasma nitriding, Al1050, Iron nitride, Aluminium nitride, Corrosion;

۱ - مقدمه

امروزه از آلومینیم و آلیاژهای آن به صورت گسترده در بسیاری از صنایع، مانند صنایع اتومبیل سازی و هوافضا استفاده می شود. چگالی و وزن کمتر آلومینیم در مقایسه با سایر فلزات، باعث کاهش مصرف سوخت و در نتیجه کاهش هزینه ها خواهد شد. آلومینیم و آلیاژهای آن ویژگی های از قبیل استحکام ویژه بالا، قابلیت ماشین کاری خوب، شکل پذیری و مقاومت به خوردگی بالا در برخی از محیط ها را دارند؛ اما متأسفانه مقاومت به سایش آن ها ضعیف و سختی پائینی دارند. با توجه به کاربرد روزافزون آلومینیم و آلیاژهای آن در صنایع مختلف، امروزه از روش های گوناگونی مانند اسپری حرارتی، آلیاژسازی با استفاده از لیزر، پوشش دهی لایه های نازک و عملیات پلاسمایی برای ایجاد لایه های سخت و مقاوم به سایش و خوردگی استفاده می شود [۱].

تشکیل نیتrideهای آهن روی سطح فلزات یکی از روش های سخت کاری سطحی است. تحقیقات نشان داده است که نیتrideهای آهن، مقاومت به خوردگی و سایش بالایی در فلزات ایجاد می کنند [۲ و ۳]. هم چنین نیتride آلومینیم نیز دارای خواص عالی مانند هدایت حرارتی بالا، مقاومت به خوردگی، الکتریکی، سایشی خوب و سختی بالا (۱۴۰۰ ویکرز) است [۴]. لایه نیتride را می توان به وسیله عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی روی فلزات ایجاد کرد. نیتروژن دهی، خواص تریبولوژی ضعیف آلومینیم و آلیاژهای آلومینیم را بهبود می بخشد. با وجود این نیتروژن دهی آلومینیم و آلیاژهای آن بسیار مشکل است. به دلیل واکنش پذیری زیاد اکسیژن با آلومینیم که منجر به تشکیل لایه اکسید آلومینیم در سطح فلز می شود [۵].

در حال حاضر نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی^۱ بیشترین استفاده را در نیتروژن دهی فولادها دارد. با وجود تمام مزایایی که روش نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی نسبت به روش های نیتروژن دهی مایع و گازی دارد. مشکلاتی از قبیل: نگهداری و حفظ یکنواختی دما در محفظه قطعه، محدودیت انجام عملیات روی قطعات با اشکال پیچیده، ایجاد لایه غیر یکنواخت در سطح قطعه، خطر آسیب قوس و پدیده کاند تو خالی^۲ در طی انجام فرآیند دیده می شود [۶]. تلاش هایی به منظور برطرف کردن معایب این روش صورت گرفته است، این تلاش ها منجر به توسعه روش نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی و هم چنین سبب ابداع روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال^۳ شده است. اساس روش کار عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال همانند روش نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی است، با این تفاوت که در روش نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال آهنی، توری به قطب منفی وصل می شود و تشکیل پلاسمای روی سطح توری صورت می گیرد [۷]. قابل ذکر است که توری دو نقش را ایفا می کند؛ یکی این که قطعات را تا دمای نیتروژن دهی توسط تشعشع از توری، گرم می کند و دیگری

این که ذرات فعال نیتروژن دهی را در سطح قطعه فراهم می کند. از آنجایی که پلاسمای به طور مستقیم بر روی قطعه تشکیل نمی شود لذا بسیاری از مشکلات ذکر شده در فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی معمولی رفع می شود. نیتروژن دهی با استفاده از توری فعال آهنی سبب ایجاد نیتrideهای آهن $\gamma': Fe_۳N, ϵ : Fe_{۲-۳}N بر روی سطح نمونه از طریق کندوپاش سطح توری می شود [۸ و ۹].$

افزایش مقاومت به خوردگی سطوح نیتروژن دهی شده عموماً ناشی از تشکیل یک لایه ترکیبی بر سطح نمونه ها است که حاوی نیتrideهای فشرده $\gamma': Fe_۳N, ϵ : Fe_{۲-۳}N و AlN است. در این مورد، نیتride آلومینیم به جهت ساختار کریستالی آن و هم چنین مقدار نیتروژن بیشتر، مقاومت به خوردگی بهتری را در مقایسه با نیتrideهای آهن از خود نشان می دهد [۹]. بنابراین مقاومت به خوردگی سطح نیتروژن دهی شده وابسته به نوع نیتrideهای تشکیل شده در لایه ترکیبی است. تشکیل یک لایه فشرده ترکیبی پس از عملیات نیتروژن دهی موجب بهبود مقاومت به خوردگی در طیف وسیعی از فولادها و آلیاژهای آلومینیم می شود [۱۰ و ۱۱].$

هدف از این پژوهش، تشکیل پوشش ترکیبی یا کامپوزیتی نیتride مخلوطی از نیتride آهن و نیتride آلومینیم روی سطح آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ با روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال با رویکرد بهبود خواص سطحی است. لذا بررسی اثر پارامترهای دما و زمان روی خواص سطحی آلیاژ آلومینیم پوشش داده شده نیز از جمله اهداف این پژوهش است. از آنجایی خواص خوردگی آلومینیم خوب است، عملیات پوشش دهی بیشتر به منظور بهبود خواص مکانیکی انجام می شود. در کاربردهای که هم نیاز به خواص خوردگی و هم خواص مکانیکی خوب است این امر ایجاب می کند بررسی شود که عملیات پوشش دهی علاوه بر بهبود خواص مکانیکی چه تأثیری بر خواص خوردگی آلومینیم دارد. قابل ذکر است تاکنون پژوهشی مبنی بر ایجاد پوشش کامپوزیتی و همچنین اثری خواص خوردگی تشکیل پوشش به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال آهنی روی آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ انجام نشده است.

۲ - روش انجام آزمایش

در این پژوهش آلیاژ آلومینیم ۱۰۵۰ به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت که ترکیب شیمیایی این آلیاژ مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

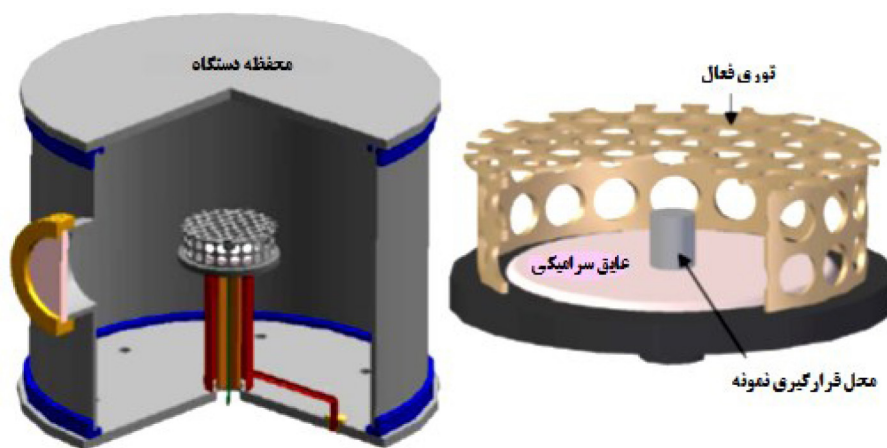
در ابتدا نمونه هایی به شکل مکعب مستطیل با ابعاد ۲۰×۲۰×۵ میلی متر مکعب تهیه شد. سپس سطوح نمونه ها تا درجه ۲۰۰۰ سنباده و سپس توسط خمیر الماسه پولیش شدند. جهت انجام عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال، از دستگاه نیتروژن دهی پلاسمایی DC پالسی که به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده، استفاده شد. سپس نمونه های آماده شده تحت

مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون خوردگی پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل VrsaSTAT4 انجام شد. برای انجام این آزمون یک دایره به قطر ۰/۷ سانتی متر و به مساحت ۰/۳۸۴ سانتیمترمربع از سطح نمونه‌ها انتخاب شد. از سل الکتروشیمیایی سه الکترودی، شامل الکترود مرجع کالومل (RE)، الکترود شمارنده پلاتینی (CE)، الکترود کاری (WE) و محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم استفاده شد. سل استفاده شده در این پژوهش از نوع سل تخت (flat cell) است. سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه بود. نمونه‌ها در ابتدا به مدت ۱۰۰۰ ثانیه در محلول قرار گرفتند تا پتانسیل آن‌ها به ثبات برسد. پس از آن آزمون پلاریزاسیون در بازه‌ی پتانسیل ۵۰۰- میلی ولت نسبت به VOC تا صفر میلی ولت انجام شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز توسط دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل VrsaSTAT4 انجام شد. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی به طور پایه‌ای در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz روی سطح دایره ای به قطر ۵ میلی متر انجام شد. اطلاعات بدست آمده با استفاده از نرم افزار ZSimpWin 3.21 مورد بررسی قرار گرفت.

اتمسفر $H_2-20\%$ و $N_2-80\%$ دمای $450^\circ C$ و ۵۰۰ چرخه‌ی کاری ۸۰٪ و فرکانس ۱۰ کیلوهرتز به مدت ۵ و ۱۰ ساعت به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال، تحت عملیات پوشش دهی قرار گرفتند. در این پژوهش برای افزایش دمای نمونه از منبع حرارتی خارجی استفاده نشده است. فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی به صورت دیواره سرد انجام شد. اختلاف پتانسیل بین دو قطب مثبت و منفی (آند و کاتد) محفظه و سطح کاتد سبب ایجاد پلازما و افزایش دما می شود. نیتروژن دهی به وسیله دستگاه پالسی جریان مستقیم در مقیاس نیمه صنعتی با دامنه ولتاژ ۵۰۰ الی ۶۵۰ ولت، شدت جریان ۲ الی ۳/۵ آمپر و در فشار ۱ الی ۱۰ تور انجام شد. برای عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی به روش توری فعال، ورق مشبکی از جنس فولاد ساده کربنی St37 به ضخامت ۰/۸ میلی متر که حاوی سوراخ‌های با توزیع یکنواخت به قطر ۱۰ میلی متر به صورت استوانه‌ای تهیه شد. مشخصات توری و پارامترهای مربوط به نحوه قرارگیری نمونه در جدول ۲ مشخص شده است. قابل ذکر است که خواص نمونه‌های نیتروژن دهی شده توسط پراش پرتو ایکس^۱ GIXRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی مجهز^۲ FE-SEM مجهز به آنالیزور^۳ EDS

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم استفاده شده به عنوان زیر لایه

عناصر	Al	Fe	Ni	Pb	Cu	Mg	Mn	Si
Wt %	۹۹/۵۳۱	۰/۳۲۴	۰/۰۱۶	۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۸۷



شکل ۱- شکل شماتیک از محفظه کوره نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال

جدول ۲- مشخصات توری و پارامترهای مربوط قرارگیری نمونه

قطر توری	ارتفاع توری	ضخامت توری	قطر سوراخ توری	جنس توری
۱۰۰ میلی متر	۱۰۰ میلی متر	۰/۸ میلی متر	۱۰ میلی متر	فولاد St ۳۷

۳- بحث و نتایج

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های عملیات شده آلومینیم خالص ۱۰۵۰ در شکل ۲- الف و نمونه عملیات شده در دمای 500°C برای مدت زمان ۱۰ ساعت در شکل ۲- ب و نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، فاز اصلی آلومینیم خالص Al-(f.c.c) و فازهای اصلی تشکیل دهنده پوشش فازهای Al-(f.c.c) و فاز Fe_{23}N است.

هنگام تشکیل پوشش به روش نیتروژن دهی پلاسمایی با توری فعال، با ایجاد پلاسمای روی توری آهنی ذرات آهن از روی سطح توری کنده شده و با ترکیب شدن ذرات با نیتروژن موجود در محیط پلاسمای به صورت ترکیب FeN درمی آیند. سپس این ذرات روی سطح نمونه‌ی موجود در زیر توری رسوب می‌کنند [۱۲ و ۱۳]. از آنجایی که FeN فاز ناپایداری بوده، مقداری از نیتروژن خود را آزاد می‌کند و به فاز پایدار Fe_{23}N تبدیل می‌شود [۱۴]. در ادامه این اتم‌های نیتروژن آزاد شده به درون زیر لایه آلومینیمی نفوذ می‌کنند و تشکیل فاز نیتريد آلومینیم AlN-f.c.c می‌دهد. هم چنین از طرف دیگر اتم‌های آلومینیم نیز به سمت سطح بیرونی قطعه نفوذ می‌کنند. بانفوذ آلومینیم به سمت بیرون و نیتروژن به داخل، ضخامت لایه نیتريدی تشکیل شده افزایش می‌یابد [۱۵]. هم چنین قابل ذکر است که حضور فاز AlN-f.c.c در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش داده شده را می‌توان به این علت دانست که ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار نازک (حدود چند میکرون) است، با وجود اینکه زاویه تابش اشعه ایکس در این روش بسیار کم ($\omega=1^{\circ}$) است، ولی بازم پرتوهای اشعه ایکس تابشی از پوشش عبور کرده و به زیر لایه برخورد می‌کنند. در نتیجه فاز آلومینیم زیر لایه نیز در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شود. همچنین اینکه این احتمال وجود دارد که بخشی از این فاز f.c.c.-Al نشان داده شده در نتایج آنالیز اشعه ایکس متعلق به پوشش باشد. لازم به ذکر است که در نیتروژن دهی آلومینیم لایه نفوذی تشکیل نمی‌شود. همچنین به دلیل واکنش پذیری بسیار بالای نیتروژن با آلومینیم به محض قرارگیری نیتروژن در کنار آلومینیم، ترکیب نیتريد آلومینیم تشکیل می‌شود. سپس لایه‌ای از نیتريد آلومینیم به وجود می‌آید و سپس بانفوذ نیتروژن به داخل رشد می‌کند. تمامی آلومینیم مشاهده شده در نتایج آنالیز متعلق به زیر لایه است.

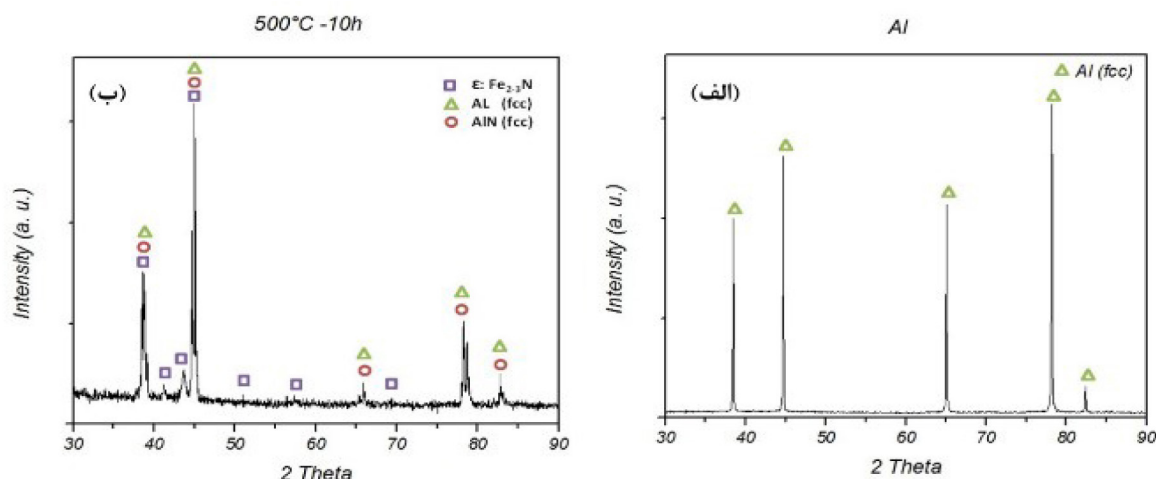
در شکل ۳- الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی FE-SEM از مقطع عرضی نمونه عملیات شده در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده به صورت یک تک لایه ترکیبی که در شکل نشان داده شده، روی سطح زیر لایه تشکیل شده است. با توجه به نتایج آنالیز GIXRD نشان داده شده در شکل ۲ استنباط می‌شود که این عناصر به صورت فازهای نیتريد آلومینیم (AlN) و نیتريد آهن (Fe_{23}N) در پوشش حضور دارند.

نتایج ضخامت لایه ترکیبی اندازه گیری شده در شرایط مختلف عملیاتی در جدول ۳ آورده شده است. می‌توان مشاهده کرد که لایه نیتريدی ایجاد شده یک لایه نسبتاً فشرده‌ای است که به طور مستقیم روی زیر لایه آلومینیم تشکیل می‌شود. در واقع این پوشش از یک لایه نیتريدی با ترکیبی از چند فاز تشکیل شده است. لایه‌ی نفوذی در این پوشش وجود ندارد. بر طبق جدول (۳)، ضخامت لایه ترکیبی نمونه نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای 450°C برای مدت زمان ۵ ساعت حدود $1/4 \pm 0/4$ میکرومتر که معادل کمترین ضخامت لایه ترکیبی ایجاد شده است. هم چنین ضخامت لایه ترکیبی برای نمونه عملیات شده در دمای 500°C برای مدت زمان ۱۰ ساعت حدود $5/8 \pm 0/9$ میکرومتر که معادل بیشترین ضخامت لایه ترکیبی ایجاد شده است. با افزایش زمان عملیات نیتراسیون از ۵ تا ۱۰ ساعت در هر دو دمای 450°C و 500°C ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. ضخامت لایه ترکیبی در دمای 450°C برای مدت زمان حداکثر ۱۰ ساعت حدود $2/7 \pm 0/5$ میکرومتر که از ضخامت لایه ترکیبی نمونه عملیات شده در 500°C برای مدت زمان حداقل ۵ ساعت حدود $3/6 \pm 0/7$ میکرومتر، کمتر است. از دلیل اصلی افزایش بیشتر ضخامت لایه ترکیبی با افزایش دما، می‌توان افزایش میزان یونیزاسیون گازهای محیط محفظه و هم چنین افزایش میزان کندوپاش و بمباران یونی را بیان کرد [۱۶]. در شکل (۳-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM از سطح نمونه‌های عملیات شده در دماهای 500°C برای مدت زمان ۱۰ ساعت نشان داده شده است. هم چنین نتایج اندازه گیری قطر ذرات نیتريدی سطحی که در شرایط مختلف نیتراسیون روی سطح نمونه‌ها تشکیل شده در جدول ۳ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، پوشش از ذرات بسیار ریز نیتريدی که احتمالاً آن ذرات مخلوطی از ذرات نیتريد آلومینیم AlN و نیتريد آهن Fe_{23}N هستند، تشکیل شده است. با توجه به تحقیقات گذشته، بیان شده که ساختار ذره‌ای شکل از ویژگی‌های منحصر به فرد پوشش‌های ایجاد شده به روش ASP است. با تشکیل ذرات نیتريدی روی سطح آلیاژهای فولاد و آلومینیم با روش ASP انتظار می‌رود مورفولوژی ذرات نیتريدی سطحی ساختار هگزاگونالی داشته باشند [۱۶].

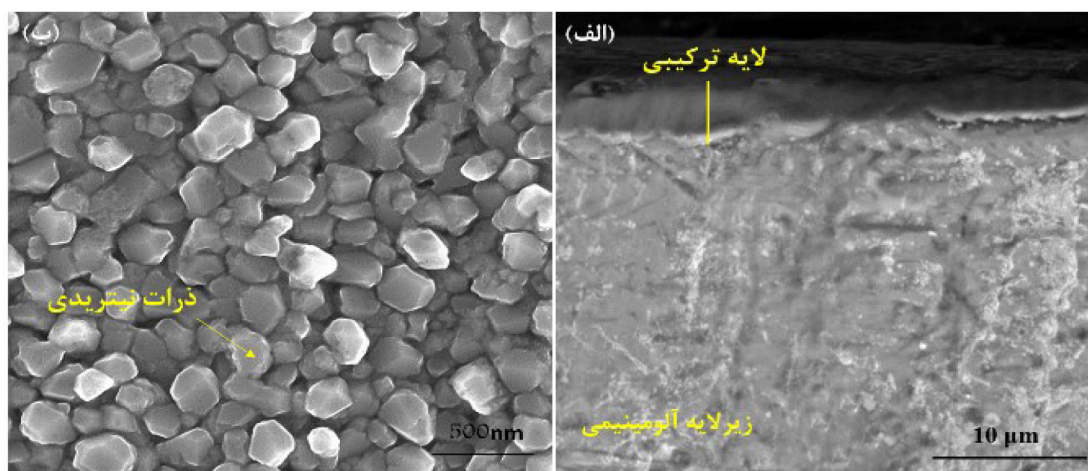
بر طبق جدول ۳، قابل مشاهده است که با افزایش زمان عملیات نیتراسیون از ۵ ساعت تا ۱۰ ساعت در هر دو دمای 450°C و 500°C اندازه ذرات افزایش می‌یابد و قطر ذرات سطحی تشکیل دهنده پوشش بزرگ تر می‌شوند. در نمونه‌ی عملیات شده در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت ذرات ریز نانومتری به قطری حدود 13 ± 8 نانومتر سازه‌ی پوشش هستند. هم چنین در نمونه عملیات شده در دمای 450°C به مدت ۱۰ ساعت قطر این ذرات در ابعادی حدود 36 ± 15 نانومتر هستند. این بزرگ شدن قطر ذرات سطحی نشان دهنده رشد ذرات با افزایش زمان نیتروژن دهی است. همان طور

بر روی سطح نمونه شده است. هم چنین با افزایش زمان نیتراسیون، ضخامت پوشش به دلیل درشت تر و ضخیم تر شدن ذرات نیتريد آهن و آلومینیم افزایش می یابد. هر چه زمان عملیات طولانی تر باشد ذرات نیتريدی بیشتری از توری کنده می شود و ضخامت پوشش افزایش می یابد.

که می دانیم افزایش زمان نیتروژن دهی منجر به تشکیل بیشتر ذرات FeN در محیط پلاسما و رسوب بیشتر آن بر سطح نمونه می شود. این مسئله هم می تواند منجر به رشد جوانه های اولیه شود و هم می تواند جوانه های جدیدی روی سطح ایجاد کند [۱۷]. البته تصاویر حاکی از آن است که افزایش بیشتر زمان منجر به رشد ذرات اولیه نیتريدی



شکل ۲ - الگوی پراش پرتو اشعه ایکس (الف) نمونه آلومینیم خالص ۱۰۵۰، (ب) نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰°C و زمان ۱۰ ساعت



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰°C و زمان ۱۰ ساعت (الف) مقطع عرضی و (ب) سطح نمونه

جدول ۳ - نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی FESEM

قطر ذرات سطحی (نانومتر)	ضخامت لایه نیتريدی (میکرومتر)	زمان عملیات (ساعت)	دمای عملیات (درجه سانتی گراد)
۸۵±۱۳	۱/۴±۰/۴	۵	۴۵۰
۱۵۸±۳۶	۲/۷±۰/۵	۱۰	۴۵۰
۱۰۵±۳۳	۳/۶±۰/۷	۵	۵۰۰
۲۳۳±۶۶	۵/۸±۰/۹	۱۰	۵۰۰

رفته و حتی زیر لایه نیز به طور کامل خورده شده که نتایج آنالیز EDS نقطه مختلف این بخش را مشخص می کند. در پژوهش های سایر محققان اثبات شده که تشکیل نیتريد آلومینیم روی آلومینیم، همراه با ایجاد ترک هایی روی سطح پوشش است که دلیل آن نیز اختلاف زیاد بین ضریب انبساط حرارتی زیر لایه و پوشش است [۱۵]. تشکیل پوشش یکنواخت و یکپارچه کامپوزیتی متشکل از نیتريد آهن و آلومینیم، بر روی سطح سبب شده تا مقاومت به خوردگی افزایش یابد.

قابل مشاهده است که در شکل ۷ نسبت به شکل های ۴ و ۵ و ۶ سطح پوشش تقریباً سالم به نظر می رسد. لذا نمونه ی مذکور در محیط الکترولیت مشابه از لحاظ شیمیایی نسبتاً مقاوم تر بوده و میزان خوردگی حفره ای شدید در شرایط معمول در آن کمتر دیده می شود. با بررسی محل هایی که پوشش همچنان بر روی قطعه باقی مانده، می توان به مکانیزم از بین رفتن پوشش پی برد. با بررسی دقیق تر مشاهده می شود که بر روی قطعه حفرات ریزی وجود دارد که مکانهای تحت تأثیر خوردگی حفره ای است. این حفرات در ابتدا می-توانند در مرزهای دانه یا عیوب پوشش شکل گرفته باشند. حفرات بزرگ نیز در اصل همین حفرات ریز بوده اند که الکترولیت رفته رفته در آن ها نفوذ کرده و خوردگی تشدید و گسترش یافته است [۲۰]. ادامه ی نفوذ الکترولیت به پوشش و پلاریزه شدن بیشتر نمونه، (ضمن خوردگی سطحی و عمقی که ادامه می یابد) موجب رسیدن الکترولیت به فصل مشترک زیر لایه-پوشش می شود. در ادامه الکترولیت در این فصل مشترک پخش می شود. پخش شدن الکترولیت موجب از بین رفتن چسبندگی پوشش به زیر لایه می شود و به مرور پوشش از زیر لایه کاملاً جدا شده و از بین می رود.

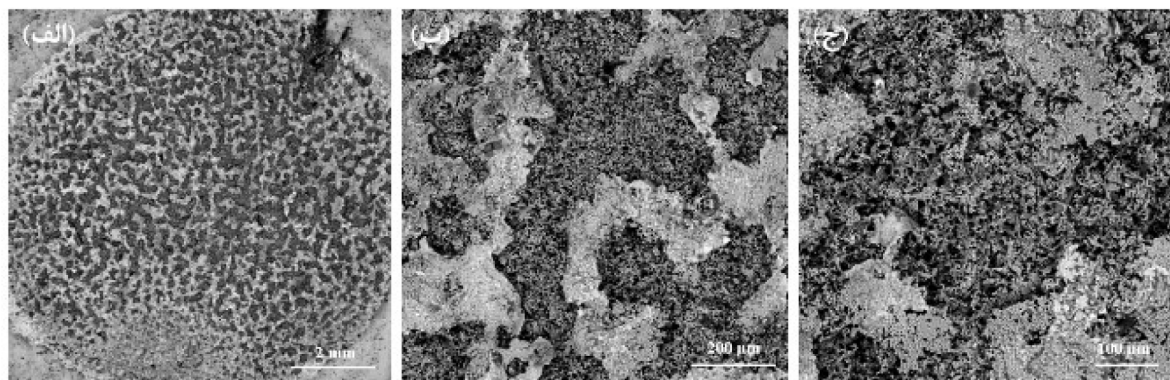
در جدول (۴) با توجه به نتایج آنالیز EDS نقاط ۱ و ۲ و ۳ از سطح نمونه خورده شده مشاهده می شود که تغییرات ترکیب شیمیایی کاملاً محدود است. حضور عناصری که سازنده ی پوشش هستند از جمله: آلومینیم، آهن و نیتروژن کاملاً مشهود است. در کنار این عناصر اکسیژن، سدیم و نیز کمی کلر که محصول اکسید شدن سطحی نمونه در اثر خوردگی یکنواخت در محلول کلرید سدیم است، حضور دارند. در نقطه ۱ که پوشش کمتر دچار تخریب شده عمدتاً Fe، Al، N، O وجود دارد که این موضوع به معنی حضور ترکیبات این چند عنصر است. لذا در نقطه ۱ ترکیبات $AlN \cdot Fe_{x-3}N$ و اکسیدهای حاصل از آن ها که محصول خوردگی می باشند، روی سطح قرار دارند.

هم چنین مقادیر کمی کلر نیز در این منطقه به دام افتاده که هنوز به صورت فعال حفره تشکیل نداده است. در نقطه ۲ که در تصویر

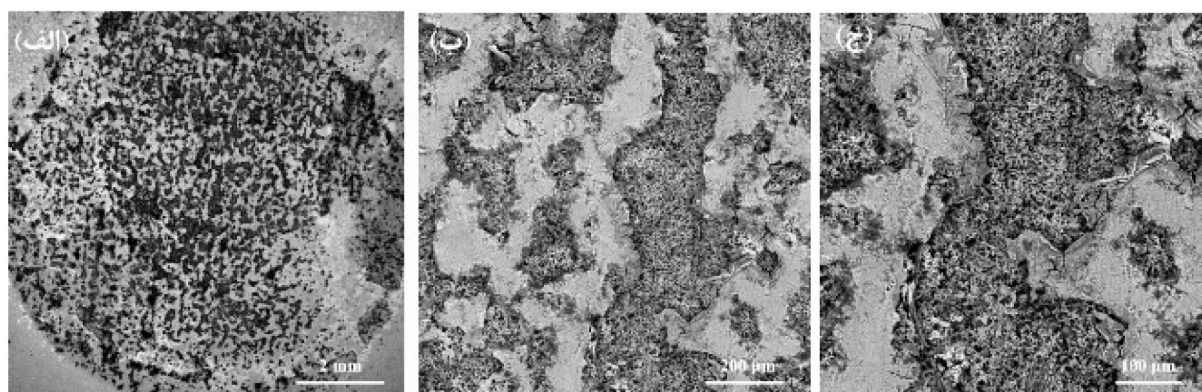
با افزایش دمای نیتروژن دهی از $450^{\circ}C$ به $500^{\circ}C$ ، ذرات پوشش رشد داشته اند و تمام سطح را به خوبی می پوشانند. بطوریکه در دمای $450^{\circ}C$ برای مدت زمان ۱۰ ساعت قطر ذرات سطحی از حدود 158 ± 36 نانومتر به حدود 233 ± 66 نانومتر در دمای $500^{\circ}C$ برای زمان ۱۰ می رسد، در نتیجه پوشش ایجاد شده پیوسته و یکنواخت تر به نظر می رسد. در واقع افزایش دمای فرآیند، تشکیل ذرات FeN در محیط پلازما و میزان کندوپاش را افزایش می دهد و سبب رسوب بیشتر ذرات روی سطح می شود. اندازه قطر ذرات سطحی نیز با افزایش دما در سطح پوشش بیشتر می شود [۱۸ و ۱۹]. سطح به طور یکنواخت و پیوسته با پوشش نیتريدی پوشیده می شود.

در شکل ۴- الف و ج تا شکل ۷- الف و ج تصاویر میکروسکوپی الکترونی SEM از سطح نمونه های پوشش خورده شده در محلول $3/5\%$ کلرید سدیم در بزرگنمایی های مختلف و هم چنین نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه ها که بارنگ زرد مشخص شده در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به شکل ۴ که سطح نمونه عملیات شده در دمای $450^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت که دچار خوردگی شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود سطح نمونه با خلل و فرج بسیاری پوشیده شده که پیش از آزمون خوردگی وجود نداشت. لذا احتمال می رود که این پوشش مقاومت لازم را در برابر یون کلر نداشته است. پس از قرارگیری در این محیط، الکترولیت به آن نفوذ کرده و یون کلر توانسته با تشکیل حفرات، یکپارچگی سطح را تحت تأثیر قرار دهد. در واقع خوردگی در سطح نمونه به صورت موضعی رخ داده و بیشتر سطح دچار خوردگی حفره ای شده است. در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی در بزرگنمایی های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات شده به روش ASPN در شرایط دمایی $500^{\circ}C$ و زمان ۱۰ ساعت نشان داده شده است. مشاهده می شود که خوردگی در سطح نمونه به صورت موضعی رخ داده است. در بعضی از قسمت ها لایه پوشش از سطح زیر لایه کاملاً جدا شده و آلومینیم زیر لایه بشدت خورده شده است. نحوه خورده شدن تمامی نمونه های عملیات شده شکل های ۴ و ۵ و ۶ و ۷ یکسان است. در این تصویر نیز لایه نیتريدی خورده شده و کنده شده از سطح، به خوبی قابل مشاهده است.

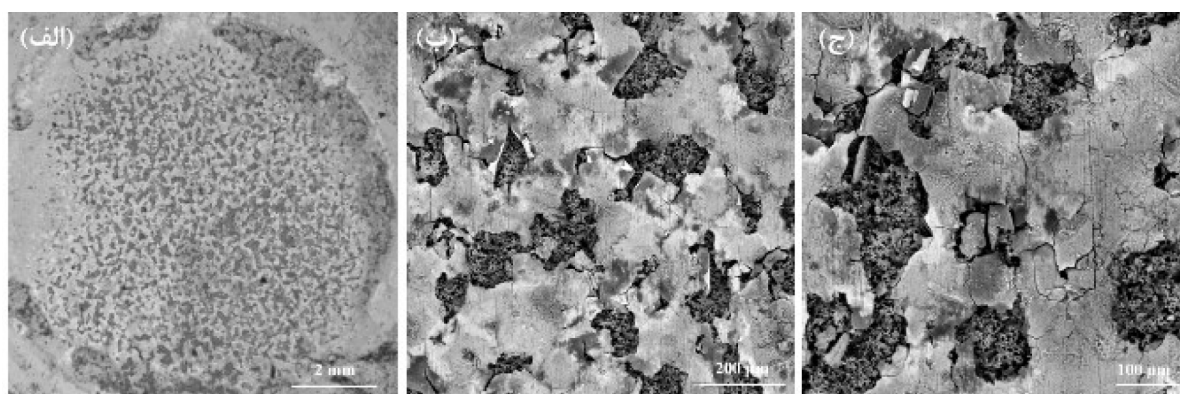
با توجه به نتایج آنالیز EDS جدول ۴ می توان بیان کرد که در بعضی قسمت های سطح همچنان پوشش باقی مانده است. نتایج آنالیز EDS نقاط زرد رنگ مشخص شده در شکل ۷ نشان می دهد که سطح پوشش از بین نرفته و همچنان مانع خوردگی سطح می شود. در بعضی از بخش های دیگر پوشش به طور کامل از بین



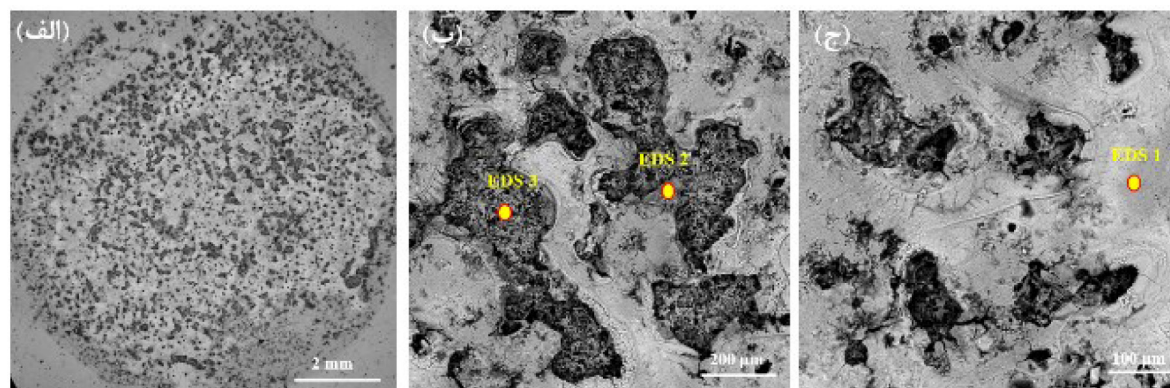
شکل ۴ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژن دهی شده در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۵ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژن دهی شده در دمای 450°C به مدت ۱۰ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۶ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژن دهی شده در دمای 500°C به مدت ۵ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۷ - تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف از سطح خورده شده نمونه عملیات نیتروژن دهی شده در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف

جدول ۴ - نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در تصاویر میکروسکوپی الکترونی EDS ۱، EDS ۲ و EDS ۳

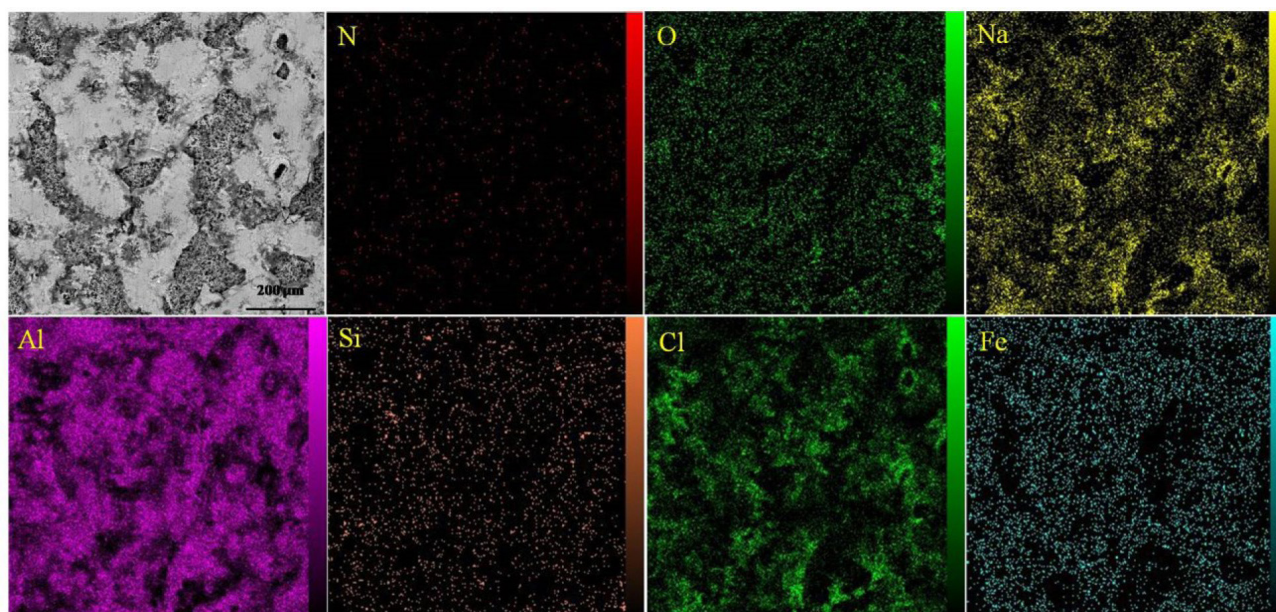
Element (Wt%)	EDS 1	EDS 2	EDS 3
N	۱۲/۹۳	۵/۴۱	۳/۵۰
O	۲۵/۵۰	۲۴/۰۳	۱۵/۶۲
Na	۷/۹۸	۵/۴۷	۱/۴۹
Mg	۰/۲۵	۰/۰۰	۰/۳۶
Al	۳۳/۳۶	۵۵/۴۰	۹۵/۹۷
Cl	۴/۷۱	۶/۷۶	۲/۸۸
Mn	۰/۰۷	۰/۰۰	۰/۰۳
Fe	۱۵/۲۰	۳/۲۰	۰/۱۶
Total	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

نداشته باشد، اکسیژن جایگزین کلر شده و محصولات خوردگی تشکیل و خوردگی شدت می گیرد [۲۲]. در مورد این پوشش فوق، کلر در بین ساختار محبوس شده است. سپس با عناصر سطحی واکنش داده تا در واکنش های بعدی با اکسیژن ترکیب و اکسید تشکیل دهد. این نکته از پراکندگی عنصر اکسیژن نیز قابل درک است. این عنصر به طور محدود در سطح شناسایی شده است. از توزیع عنصر آهن مشخص می شود که بخش های که تراکم عنصر آهن کمتر است سطح به کامل از بین رفته و به زیر لایه رسیده شده است.

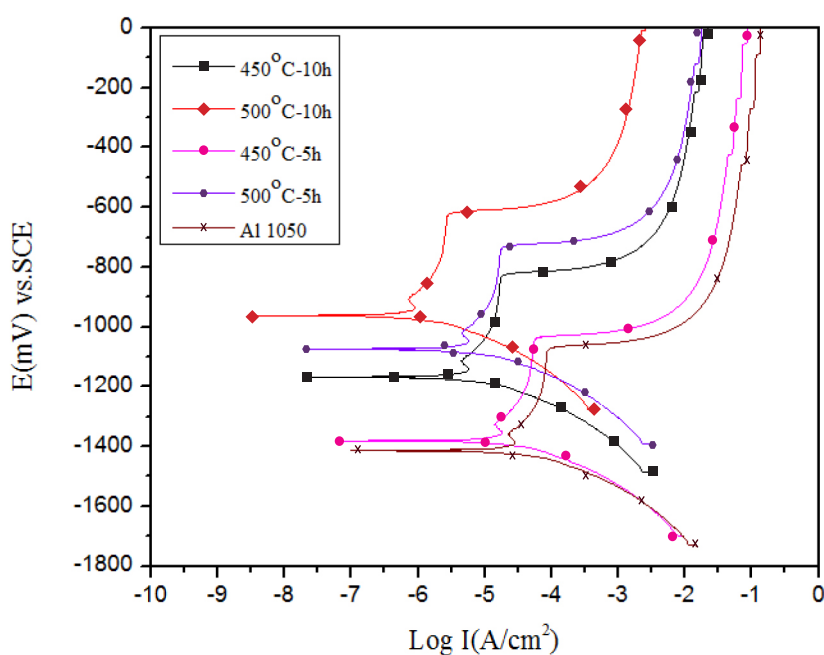
شکل ۹ نمودار $\log I$ را برحسب E برای نمونه ی بدون پوشش و نمونه های نیتروژن دهی پلاسمایی شده نشان می دهد. همچنین اطلاعات مربوط به منحنی پلاریزاسیون شکل ۹ در جدول ۵ آورده شده است. در محلول کلرید سدیم در دمای اتاق ارزیابی شد. آزمون خوردگی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. قابل ذکر است که پتانسیل درج شده بر روی نمودار پلاریزاسیون برحسب الکترومتر مرجع کالومل است. بر اساس نتایج به دست آمده از این نمودارها، مشاهده می شود که پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه بدون پوشش، نسبت به نمونه های پوشش داده شده، به ترتیب کمتر (-1417 mV) و بیشتر ($16/65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) است؛ بنابراین می توان گفت که با ایجاد پوشش نیتریدی روی آلومینیم، مقاومت به خوردگی آن در محلول آبی ۳/۵٪ کلرید سدیم افزایش می یابد. احتمالاً ذرات سازنده پوشش مانع انتقال محلول و یون های خورنده به سطح نمونه می شود [۲۳]. همین اتفاق می تواند عامل کاهش خوردگی شود. پوشش نیتریدی توانسته است چگالی جریان تبادلی را به میزان بسیار مطلوبی کاهش دهد.

میکروسکوپ الکترونی شکل ۷ نیز مشخص است، یک حفره را نشان می دهد که هنوز سطح آن به طور کامل از بین نرفته است. در نقطه مذکور همچنان آهن وجود دارد، اما تجمع اکسیژن و در نتیجه اکسید آلومینیم به شدت حس می شود. در واقع لایه سطحی تا حدودی از بین رفته است. عمده ی ترکیبات، اکسیدهای حاصل از فرایند خوردگی به ویژه اکسید آهن و اکسید آلومینیم است. مشاهده می شود که میزان کلر نیز به مقدار کمی تغییر یافته است. همچنین علت افزایش خوردگی حفره ای افزایش اکسیدهای حاصله است که باعث می شود کلری که در شبکه محبوس شده بود، در الکترولیت آزاد شود [۲۱]. در نقطه ۳ که در سطح پایین تری قرار گرفته است، اثری از پوشش نبوده و الکترولیت کاملاً پیشروی کرده و به زیر لایه آلومینیمی رسیده است. در نتیجه عمده ترکیبات حاصله اکسید آلومینیم است.

در شکل ۸ تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح خورده شده نمونه ی نیتروژن دهی شده در شرایط دمایی 450°C و زمان ۱۰ ساعت و همچنین نتایج آنالیز EDS-Map از سطح نمونه آن آورده شده است. نتایج EDS-Map پراکندگی عناصر مختلف Al, Fe, N, O, Si, Na, Cl را بر روی سطح قطعه نشان می دهد. عناصر نیتروژن و سیلیسیم به طور همگن و یکنواخت روی سطح پخش شده اند. خوردگی به طور موضعی روی آن ها تأثیر نگذاشته است. با توجه توزیع عنصر کلر و اکسیژن در شکل ۸ مشاهده می شود که توزیع عنصر کلر و اکسیژن تا حدودی برعکس یکدیگر است. عنصر کلر به طور یکنواختی روی سطح پخش نشده است. قابل ذکر است که خوردگی تحت محلول کلراید به گونه ای است که ابتدا ماده ی سطحی با کلر واکنش داده و کلرید عناصر آن تشکیل می شود، چنانچه مقاومت لازم وجود



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی SEM و آنالیز EDS-Map از سطح خورده شده نمونه عملیات شده در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱۰ ساعت



شکل ۹ - نمودار $\log I$ برحسب E برای نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌های عملیات شده

جدول ۵ - اطلاعات مربوط به منحنی پلاریزاسیون

شرایط عملیاتی	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی E(mV)
آلومینیم ۱۰۵۰	۱۶/۶۵	-۱۴۱۷
۴۵۰°C- ۵ h	۹/۲۴	-۱۳۸۳
۴۵۰°C- ۱۰ h	۷/۴۶	-۱۱۶۹
۵۰۰°C- ۵ h	۶/۳۶	-۱۰۷۵
۵۰۰°C- ۱۰ h	۵/۷۲	-۹۶۳

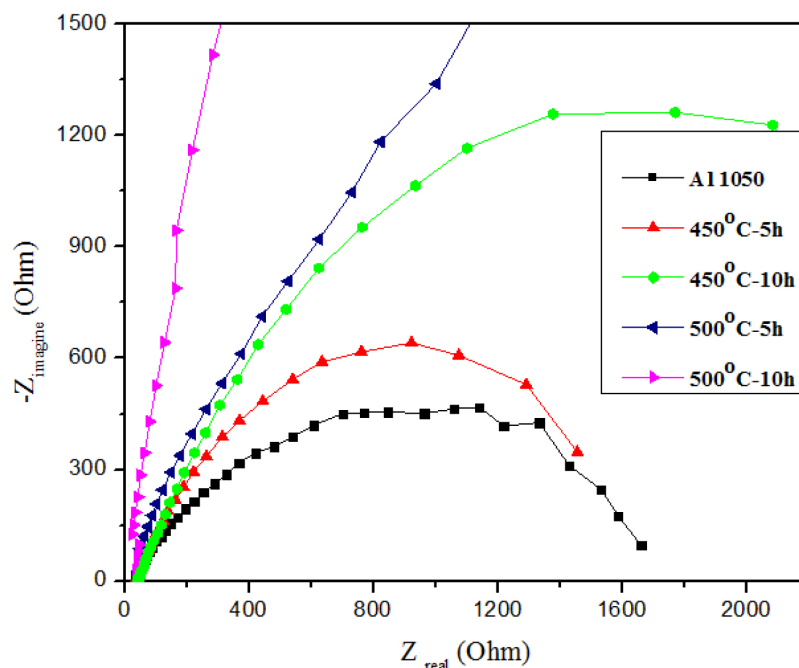
[۵]، بیان شده که لایه نیتريد آلومینیم تشکیل شده روی سطح آلومینیم محافظت بیشتری در مقایسه با نیتريد آهن تشکیل شده روی سطح آلومینیم ایجاد می کند. احتمالاً وجود تخلخل های میکروسکوپی در لایه نیتريد آهن امکان دگرگونی محلول خورنده و یون ها را روی سطح نمونه دارند و باعث تشدید خوردگی موضعی می شود.

طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی دارای مزایایی نسبت به روش های سنتی بررسی خوردگی، مثل روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی یا روش غوطه وری است که می توان از آن برای بررسی دقیق تر خوردگی موضعی سیستم های پوشش دهی شده بهره جست. نمودار امپدانس حقیقی - امپدانس موهومی (نمودار نایکویست)^۱ در شکل ۱۰ برای نمونه آلومینیم بدون پوشش ۱۰۵۰ و نمونه های عملیات شده نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، نمودار زیر لایه چه در راستای امپدانس حقیقی و چه در راستای امپدانس موهومی دارای مقادیر کمتری نسبت به نمونه های پوشش داده شده است که این نشان دهنده مقاومت کم فلز زیر لایه نسبت به نمونه های پوشش داده شده است. همچنین مشاهده می شود که نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰°C و زمان ۱۰ ساعت امپدانس بیشتری داشته و دارای شیب بسیار بیشتری نسبت به نمونه بدون پوشش و سایر نمونه های عملیات شده است. مشاهده می شود که مقادیر امپدانس این نمونه بسیار زیاد است، که به معنی مقاومت خوردگی مطلوب این نمونه در محیط الکترولیت مربوطه است. نکته قابل توجه دیگر نزدیک بودن نمودار نمونه عملیات شده در دمای ۴۵۰°C و زمان ۵ ساعت به نمونه بدون پوشش یا همان زیر لایه است. این موضوع نشان می دهد که این شرایط عملیاتی چندان در بهبود مقاومت خوردگی زیر لایه موفق نبوده است.

پوشش دارای ساختاری متراکم و یکنواخت است. این ساختار مسیرهای مستقیمی برای نفوذ الکترولیت و یون های حل شده در آن به زیر لایه فراهم می کنند. نفوذ الکترولیت موجب ایجاد زوج های گالوانیک در عمق پوشش می شود که سبب خوردگی حفره ای و موضعی در پوشش خواهد شد. هر چه پوشش دارای نواقص بیشتری باشد و یا تخلخل بیشتری داشته باشد، نفوذ الکترولیت افزون تر و در نتیجه خوردگی حفره ای نیز شدیدتر خواهد بود [۲۴]. چنانچه ضخامت پوشش نیز کاهش یابد، نفوذ الکترولیت به زیر لایه تسهیل می شود. در مورد پوشش نیتريدی ایجادشده در دمای ۵۰۰°C و زمان ۱۰ ساعت ضخامت به حدود ۵/۸ میکرومتر می رسد که بیشترین پتانسیل خوردگی (۹۶۳ mV-) و کمترین دانسیته جریان (۵/۷۲ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) را دارا است. درواقع پوشش بیشترین مقاومت را در برابر خوردگی خواهد داشت.

قابل ذکر است که در این بین اندازه دانه ی پوشش نیز نقشی حیاتی ایفا می کند. رشد ذرات نیتريدی تعداد تخلخل های بین ذرات تشکیل دهنده پوشش را کاهش می دهد. در نتیجه تعداد مکان ها یا سایت های موجود کاهش یافته و مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می یابد [۲۵ و ۲۶]. زمان های نیتروژن دهی بالا حدود ۱۰ ساعت شرایطی را ایجاد خواهد کرد که در آن شرایط اتم های نیتروژن به اندازه کافی زمان وجود دارد تا ذرات نیتريدی تشکیل شده در سطح رشد کنند. این لایه نیتريدی ترکیبی مقاومت به خوردگی نمونه را در مقایسه با پوشش هایی در زمان های کمتر ۵ ساعت بهبود می بخشد.

بر طبق نمودار در شکل ۹ و جدول ۵ قابل مشاهده است که بیشترین دانسیته جریان خوردگی و کمترین پتانسیل خوردگی برای نمونه آلومینیم زیر لایه بدون پوشش حاصل می شود. هم چنین طبق تحقیقات



شکل ۱۰ - نمودار امپدانس حقیقی - امپدانس موهومی (نمودار نایکویست) نمونه بدون پوشش و نمونه های عملیات شده

نتیجه گیری

- ۱ - با افزایش زمان نیتروژن دهی ذرات در تمام جهات رشد کرده و به یکدیگر می‌رسند. افزایش زمان منجر به تشکیل بیشتر ذرات FeN در محیط پلازما و تشکیل رسوب بیشتر ذرات در سطح نمونه می‌شود. هر چه زمان عملیات طولانی‌تر (حدود ۱۰ ساعت) باشد ذرات نیتروژنی بیشتری از توری کنده شده و روی سطح رسوب می‌کنند. هم‌چنین ضخامت پوشش و اندازه ذرات سازنده پوشش نیز افزایش می‌یابد.
- ۲ - با افزایش دمای عملیات قطر ذرات سطحی و ضخامت لایه ترکیبی نیز افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش می‌تواند افزایش یونیزاسیون گازهای محیط محفظه و هم‌چنین افزایش میزان کندوپاش و بمباران یونی باشد.
- ۳ - با توجه به نتایج آنالیز GIXRD نیز مشخص شد که این عناصر به صورت فازهای نیتريد آلومینیم (AlN) و نیتريد آهن ($Fe_{0.3}N$) در پوشش حضور دارند. درواقع این پوشش از نوع پوشش کامپوزیتی مخلوطی از دو فاز است.
- ۴ - مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم، تحت عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی با استفاده از توری فعال، در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم افزایش می‌یابد. بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه عملیات شده در دمای ۵۰۰ درجه بندی شده زمان ۱۰ ساعت است. مکانیزم خوردگی نیز از نوع خوردگی حفره‌ای به صورت موضعی است.
- ۵ - پتانسیل و چگالی جریان خوردگی نمونه بدون پوشش، نسبت به نمونه پوشش داده شده کمتر و بیشتر است؛ بنابراین می‌توان گفت که با ایجاد پوشش کامپوزیتی روی آلومینیم مقاومت به خوردگی آن به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. سطح نمونه بدون پوشش مقاومت لازم برای یون کلر نداشته پس از قرارگیری در این محیط الکترولیت به آن نفوذ کرده و یون کلر توانسته با تشکیل حفرات یکپارچگی سطح را تحت تأثیر قرار دهد.
- ۶ - با استفاده از آزمون امپدانس مشخص شد که نمودار زیر لایه چه در راستای امپدانس حقیقی و چه در راستای امپدانس موهومی دارای مقادیر کمتری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده است که این نشان دهنده مقاومت کم فلز زیر لایه نسبت به نمونه‌های عملیات شده است.

مراجع

- [1] T. Ebisawa and R. Saikudo, "Formation of aluminum nitride on aluminum surfaces by ECR nitrogen plasmas," Surf. Coatings Technol., vol. 86-87, no. PART 2, pp. 622-627, 1996.
- [2] M. F. Yan, Y. D. Zhu, Y. X. Zhang, and M. L. Zhang, "Combining thermo-diffusing titanium and plasma nitriding to modify C61900 Cu-Al alloy," Vacuum, 2016.
- [3] H. Liu, J. Li, Y. Chai, W. Wei, and J. Hu, "Kinetics and enhancement mechanism of plasma oxynitriding for AISI 1045 steel," Surf. Coatings Technol., vol. 302, no. October, pp. 22-26, 2016.
- [4] R. L. O. Basso et al., "Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel," Corros. Sci., vol. 52, no. 9, pp. 3133-3139, 2010.
- [5] A. Yazdani, M. Soltanieh, and H. Aghajani, "Active screen plasma nitriding of Al using an iron cage: Characterization and evaluation," Vacuum, 2015.
- [6] K. Lin, X. Li, Y. Sun, X. Luo, and H. Dong, "Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 39, no. 36, pp. 21470-21479, 2014.
- [7] L. Shen, L. Wang, and J. J. Xu, "Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel assisted with hollow cathode effect," Surf. Coatings Technol., vol. 228, no. SUPPL.1, pp. 1-4, 2013.
- [8] S. Ahangarani, F. Mahboubi, and A. R. Sabour, "Effects of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behavior of a low-alloy steel," Vacuum, vol. 80, no. 9, pp. 1032-1037, 2006.
- [9] S. D. Oliveira, A. P. Tschiptschin, and C. E. Pinedo, "Simultaneous plasma nitriding and ageing treatments of precipitation hardenable plastic mould steel," Mater. Des., vol. 28, no. 5, pp. 1714-1718, 2007.

- [10] A. Chala et al., "Effect of duplex treatments by plasma nitriding and triode sputtering on corrosion behaviour of 32CDV13 low alloy steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23 SPEC. ISS., pp. 6568–6571, 2006.
- [11] L. A. Espitia, H. Dong, X. Y. Li, C. E. Pinedo, and A. P. Tschiptschin, "Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel," *Wear*, vol. 332–333, pp. 1070–1079, 2015.
- [12] M. Naeem, M. Shafiq, M. Zaka-ul-Islam, N. Nawaz, J. C. Daz-Guillen, and M. Zakauallah, "Effect of cathodic cage size on plasma nitriding of AISI 304 steel," *Mater. Lett.*, vol. 181, pp. 78–81, 2016.
- [13] A. Nishimoto, T. Matsukawa, and H. Nii, "Effect of Screen Open Area on Active Screen Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel," *ISIJ Int.*, vol. 54, no. 4, pp. 916–919, 2014.
- [14] C. X. Li, T. Bell, and H. Dong, "A Study of Active Screen Plasma Nitriding," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 3, pp. 174–181, 2002.
- [15] Y. K. Shim, Y. K. Kim, K. H. Lee, and S. Han, "The properties of AlN prepared by plasma nitriding and plasma source ion implantation techniques," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 345–349, 2000.
- [16] M. Keshavarz Hedayati, F. Mahboubi, and T. Nickchi, "Comparison of conventional and active screen plasma nitriding of hard chromium electroplated steel," *Vacuum*, vol. 83, no. 8, pp. 1123–1128, 2009.
- [17] S. Corujeira Gallo and H. Dong, "On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding," *Vacuum*, vol. 84, no. 2, pp. 321–325, 2009.
- [18] P. V. Seredin, V. M. Kashkarov, I. N. Arsentiev, A. D. Bondarev, and I. S. Tarasov, "Distinctions of the growth and structural-spectroscopic investigations of thin AlN films grown on the GaAs substrates," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 495, pp. 54–63, 2016.
- [19] Z. Zhang, X. Li, and H. Dong, "Plasma-nitriding and characterization of FeAl40 iron aluminide," *Acta Mater.*, vol. 86, pp. 341–351, 2015.
- [20] C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1527–1547, 2004.
- [21] S. Ahangarani, A. R. Sabour, F. Mahboubi, and T. Shahrabi, "The influence of active screen plasma nitriding parameters on corrosion behavior of a low-alloy steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 484, no. 1–2, pp. 222–229, 2009.
- [22] D. C. Wen, "Microstructure and corrosion resistance of the layers formed on the surface of precipitation hardenable plastic mold steel by plasma-nitriding," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 3, pp. 797–804, 2009.
- [23] A. R. Mashreghi, S. M. Y. Soleimani, and S. Saberifar, "The investigation of wear and corrosion behavior of plasma nitrided DIN 1.2210 cold work tool steel," *Mater. Des.*, vol. 46, pp. 532–538, 2013.
- [24] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, "Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 1, pp. 63–69, 2004.
- [25] M. Raoufi, S. Mirdamadi, F. Mahboubi, S. Ahangarani, M. S. Mahdipoor, and H. Elmkhah, "Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD-derived TiN nanostructured

films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 21–22, pp. 4980–4984, 2011.

- [26] A. Shanaghi, A. R. S. Rouhaghdam, S. Ahangarani, and P. K. Chu, “Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 9, pp. 2200–2205, 2012.