

# تأثیر فرایندهای سیلیکونایزینگ و بروسیلیکونایزینگ بر ساختار میکروسکوپی و مورفولوژی لایه‌های سطحی فولادهای کربنی

سعیدرضا بخش‌ی\*، مهدی صالحی و فخرالدین اشرفی‌زاده\*\*

دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۷۶/۳/۲۶ - دریافت نسخه‌نهایی: ۱۳۷۶/۱۱/۲۶)

چکیده - در این پژوهش، برای بهینه‌سازی فرایندهای سیلیکونایزینگ و بروسیلیکونایزینگ جامد روی فولادهای کربنی، گستره‌ای از زمان عملیات و ترکیب پودر در دمای ثابت در نظر گرفته شد به گونه‌ای که مبنای بهینه‌سازی، ضخامت، کیفیت سطحی و سختی لایه‌های به دست آمده بوده است.

باتوجه به یافته‌های آزمایشی، زمان و دمای بهینه هردو فرایند، به ترتیب ۴ ساعت و  $950^{\circ}\text{C}$  به دست آمد؛ ترکیب پودر در فرایند سیلیکونایزینگ، مخلوط ۲/۵٪ فروسیلیسیم، ۲/۵٪ کلرید آمونیم و مابقی اکسید آلومینیم تعیین شد در حالی که در عملیات بروسیلیکونایزینگ همزمان، ترکیب ۹۰٪ پودر برونایز بهینه و ۱۰٪ پودر سیلیکونایز بهینه، مخلوط مطلوب تشخیص داده شد. باانجام فرایندهای بهینه، پوششهایی به ضخامت حدود  $150\ \mu\text{m}$  و حداکثر سختی  $600\ \text{HV}$  در فولادهای سیلیکونایز شده و با ضخامت حدود  $100\ \mu\text{m}$  و سختی بیش از  $3000\ \text{HV}$  در فولادهای بروسیلیکونایز شده به دست آمد. بررسیهای میکروسکوپی و فازشناسی پرتو ایکس توسط آزمایشهای متالوگرافی، XRD و EDAX نشان داد که فازهای ایجاد شده در فرایند سیلیکونایزینگ عبارت‌اند از  $\text{Fe}_3\text{Si}$  و  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  در حالی که طی فرایند بروسیلیکونایزینگ فازهای  $\text{B}(\text{FeSi})_3$ ،  $\text{Fe}_4\text{Si}_3\text{B}$ ،  $\text{FeSi}$ ،  $\text{FeB}$  و  $\text{Fe}_3\text{B}$  شناسایی شدند.

## The Effect of Siliconizing and Borosiliconizing Processes on Microstructure and Morphology of Carbon Steel Surface Layers

S. R. Bakhshi, M. Salehi, F. Ashrafizadeh

Department of Materials Engineering, Malek-Ashtar University of Technology

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

**ABSTRACT-** A study for optimizing of siliconizing and borosiliconizing processes on carbon steels has been

\* مرئی      \*\* دانشیار

carried out. The process parameters, i.e. time and powder mixture, were considered for optimization of the case depth, surface quality and the hardness profile.

Time and temperature of the processes were 4 hr and 950 °C, respectively. Powder mixture in siliconizing process was 2.5% ferrosilicon, 2.5%  $NH_4Cl$  and  $Al_2O_3$ , while the optimum simultaneous borosiliconizing process was obtained in a mixture of 90% boronizing powder and 10% siliconizing powder. These powders had already been optimized, individually. This is a depth of layer of about 150  $\mu m$  and maximum hardness value of 600HV0.1 in siliconized steels, and a depth of layer of about 100  $\mu m$  and a hardness value of greater than 3000 HV0.1 in borosiliconized steels. Microscopical tests by light microscopes, XRD and EDAX analyses indicated  $Fe_3Si$  and  $Fe_5Si_3$  phases within the surface layers of siliconized steel, and  $B(FeSi)_3$ ,  $Fe_{4,9}Si_2B$ ,  $FeSi$ ,  $FeB$  and  $Fe_2B$  phases within the surface layers of borosiliconized steels.

## ۱ - مقدمه

برونایزینگ یکی از عملیات نفوذی ترموشیمیایی آستنیتی است که طی آن عنصر بُر به داخل سطح قطعات نفوذ داده می‌شود. در نتیجه انجام این عملیات بر روی برخی از فلزات و آلیاژها، لایه‌های برابری با ضخامت بیش از ۱۰۰ میکرون و سختی بیش از ۲۰۰۰ ویکرز به صورت تک یا چند فازی در سطح قطعه، موجب افزایش قابل ملاحظه مقاومت به سایش، خوردگی، اکسایش و خستگی قطعه می‌شود. محدودیت اصلی فرایند برونایزینگ، عمدتاً تردی نسبتاً بالای لایه سطحی است که در طی عملیات حرارتی بعدی و همچنین تحت بارهای دینامیکی، موجب افت کارایی قطعه می‌شود.

برونایزینگ ترکیبی نوعی از عملیات ترموشیمیایی است که شامل نفوذ متوالی (پشت سرهم) یا همزمان بُر و یک یا تعداد بیشتری از عناصر فلزی به سطح قطعه است؛ این عملیات به روشهای مختلفی انجام می‌شود و هر روش، مراحل گوناگونی را شامل می‌شود.

به طور کلی، نفوذ سطحی با یک عنصر غالباً مجموعه‌ای از خواص مطلوب را در قطعات حاصل نمی‌کند. به همین دلیل، امروزه تلاشهای فراوانی در جهت نفوذ همزمان یا متوالی بیشتر از یک عنصر به سطح فلزات و آلیاژها صورت می‌گیرد. چنین عملیاتی از دید نظری و عملی جالب توجه است. نفوذ ترکیبی، در برخی موارد باعث تولید لایه‌هایی سطحی (پوششها) خواهد شد که خواص حاصله به مراتب بهتر از نفوذ با یک عنصر است. استفاده از عناصر آلیاژی مختلف نظیر آلومینیم، تیتانیم، مس

و غیره در فرایندهای برونایزینگ ترکیبی، اکتیویته لایه‌های نفوذی را افزایش می‌دهد اما در همان حال، سختی را نیز کاهش خواهد داد. لایه‌های بروسیلیکونایز شده، سختی بالا و مقاومت سایشی قابل قبولی از خود نشان می‌دهند و در عین حال تردی لایه‌ها نیز کاهش می‌یابد [۱]. از آنجا که هدف اصلی از انجام تحقیق در این زمینه، افزایش مقاومت به سایش و بهبود خواص تریبولوژیکی سطوح فولادهای ساده کربنی بوده است بنابراین با توجه به مزایای ذکر شده از فرایند مذکور، بررسیهای عملی و آزمایشگاهی بر چگونگی انجام فرایند و بررسی خواص پوششهای حاصله متمرکز شد [۲]. از سوی دیگر تعیین میزان نفوذ پذیری عنصر سیلیسیم به قطعات فولادی (در حالت نفوذ تک عنصری) و چگونگی تأثیر عوامل مختلف بر روی این نفوذ پذیری و در نهایت بررسی کیفیت سطحی پوشش حاصل از فرایند سیلیکونایزینگ نیز برای رسیدن به فرایند بهینه بروسیلیکونایزینگ لازم خواهد بود.

در مقاله حاضر چگونگی تعیین پارامترهای بهینه در دو فرایند سیلیکونایزینگ و بروسیلیکونایزینگ جامد مورد بحث و بررسی واقع شده است.

## ۲ - روش تحقیق

کلیه آزمایشها شامل فرایندهای سیلیکونایزینگ، برونایزینگ و در نهایت بروسیلیکونایزینگ همزمان بر روی نمونه‌های فولادکربنی (DIN ۱/۱۷۴۰) انجام گرفت. به منظور بررسیهای ساختاری و شیب سختی از نمونه‌هایی به ابعاد  $10 \times 10 \times 10$

جدول ۱- ترکیبات مختلف پودر سیلیکونائیزینگ و بروسیلیکونائیزینگ (دمای انجام فرایند ۹۵۰°C)

ردیف	نوع فرایند	زمان انجام (ساعت)	ترکیب پودر
۱	سیلیکونائیزینگ	۴	Fe-Si *%۹۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۱۰
۲		۴	Fe-Si %۸۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۲۰
۳		۴	Fe-Si %۵۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۵۰
۴		۴	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۲۰ + Fe-Si %۶۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۲۰
۵		۴	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۶۰ + Fe-Si %۲۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۲۰
۶		۲	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۸۵ + Fe-Si %۱۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۵
۷		۳	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۸۵ + Fe-Si %۱۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۵
۸		۴	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۸۵ + Fe-Si %۱۰ + NH <sub>۴</sub> Cl %۵
۹		۴	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۸۵ + Fe-Si %۷/۵ + NH <sub>۴</sub> Cl %۷/۵
۱۰		۴	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> %۹۵ + Fe-Si %۲/۵ + NH <sub>۴</sub> Cl %۲/۵
۱۱	بروسیلیکونائیزینگ	۴	%۸۵ پودر برونائیز + %۱۵ پودر سیلیکونائیز (ترکیب ردیف ۱)
۱۲		۴	%۹۰ پودر برونائیز + %۱۰ پودر سیلیکونائیز (ترکیب ردیف ۲)
۱۳		۴	%۹۰ پودر برونائیز + %۱۰ پودر سیلیکونائیز (ترکیب ردیف ۳)

\* فرو سیلیسیم محتوی ۸۳٪ سیلیسیم + ۱۱٪ آهن + ۶٪ عناصر ناخالصی

سرد شده و به ضخامت ۳ میلیمتر مقطع زده شدند. سپس با استفاده از مواد و وسایل استاندارد متالوگرافی، پرداخت شده و با محلول ۲٪ نایتال اچ شدند.

برای تعیین فازهای موجود در لایه‌های مختلف پوشش از دستگاه تفرق اشعه ایکس استفاده شد. تحلیل عنصری لایه‌ها نیز به صورت کیفی و نیمه کمی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به دستگاه EDAX صورت گرفت.

### ۳- نتایج

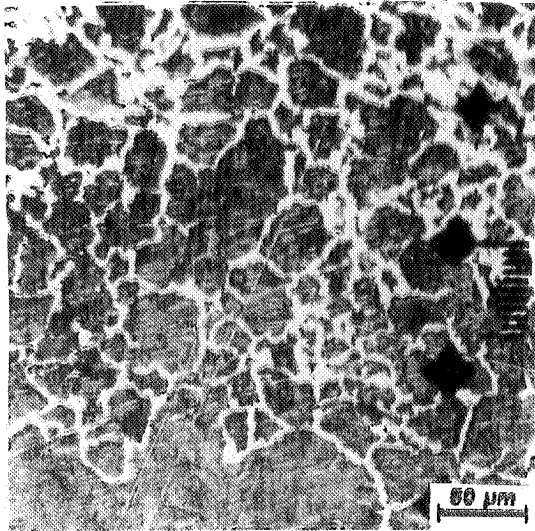
#### ۱-۳ نمونه‌های سیلیکونائیز شده

شکل (۱) ریزساختار لایه و زیرلایه حاصل از ردیف (۱) جدول (۱) را نشان می‌دهد. شکل (۲) لایه و زیرلایه ایجاد شده از ردیف (۳) را مشخص می‌سازد. شکل (۳) نیز ریزساختار لایه سیلیسایدی حاصل از ردیفهای (۶) تا (۸) جدول (۱) را نشان می‌دهد؛ در این سه حالت ترکیب پودر به کار رفته یکسان است اما زمان انجام فرایند به ترتیب از ۲ ساعت به ۴ ساعت افزایش یافته است. شکل (۴) ریزساختار حالت بهینه انجام فرایند

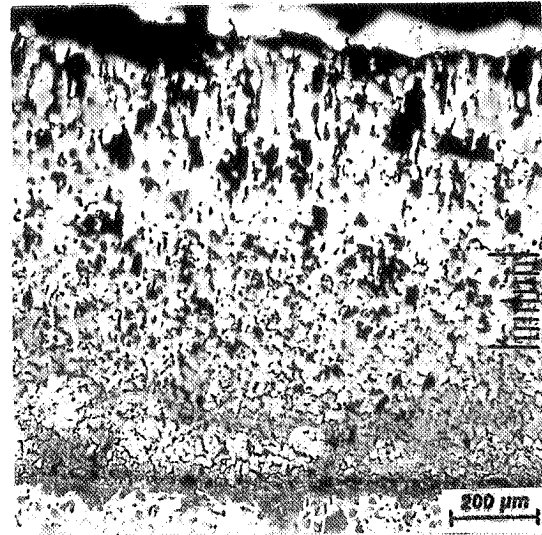
میلیمتر استفاده شد به گونه‌ای که سطوح آنها ابتدا توسط سنگ مغناطیسی و سپس با کاغذ سنباده تا شماره ۳۲۰ صاف شد. در ادامه با مواد پاک کننده شستشو داده شده و پس از خشک شدن، در محلول اسید کلریدریک ۵ مولار به مدت ۱۰۰ ثانیه غوطه‌ور شدند.

فرایند سیلیکونائیزینگ در مخلوطهای پودری مختلفی انجام شد (مطابق با جدول ۱) و در نهایت مخلوط پودر بهینه تعیین شد. فرایند برونائیزینگ نیز در مخلوط پودر بهینه حاوی ۴۰٪ اسیدبوریک، ۴۸٪ اکسید آلومینیم، ۶٪ آلومینیم خالص و ۶٪ کریولیت صورت پذیرفت [۳]. فرایند بروسیلیکونائیزینگ از مخلوط ترکیب بهینه پودر سیلیکونائیزینگ و پودر برونائیزینگ با درصد ترکیبات مختلف انجام شد (جدول ۱) و ترکیب نهایی انتخاب شد. دمای انجام تمام فرایندها ۹۵۰°C به مدت ۴ ساعت در حالت بهینه بوده است. مبنای بهینه سازی فرایندهای فوق، ضخامت پوشش همراه با حداکثر سختی و شیب تغییرات آن در نظر گرفته شده است.

برای متالوگرافی نمونه‌های مختلف، نخست آنها مانت



(ب)



(الف)

شکل ۱- ریزساختار مناطق مختلف لایه سیلیکونائیز حاصل از ترکیب پودر  $90\% \text{Fe-Si} + 10\% \text{NH}_4\text{Cl}$  (ترکیب ردیف ۱ جدول ۱) (الف) لایه سیلیکونائیز، (ب) فازهای ایجاد شده در مرز دانه زیر لایه

که مشخص است لایه‌های برابری کاملاً دنداندار بوده و از تردی نسبتاً بالایی برخوردارند، شکل (۷). انجام تحلیل XRD از فولادهای برونائیز شده، تنها فاز  $\text{Fe}_3\text{B}$  را در لایه سطحی مشخص کرد، شکل (۸). پروفیل سختی نمونه‌های مذکور نیز در شکل (۹) آورده شده است.

### ۳-۳ نمونه‌های بروسیلیکونائیز شده

انجام فرایند بروسیلیکونائیزینگ همزمان با استفاده از ترکیب ردیف (۱۱) جدول (۱)، ریزساختاری مطابق با شکل (۱۰) را ایجاد می‌کند. همان گونه که مشخص است ضخامت لایه بروسیلیسایدی ایجاد شده حدود  $55 \mu\text{m}$  است. شکل (۱۱) لایه بروسیلیکونائیز ایجاد شده از ترکیب ردیف‌های (۱۲) و (۱۳) جدول (۱) را نشان می‌دهد.

به منظور پی بردن به فازهای ایجاد شده در مناطق مختلف فولادهایی که بروسیلیکونائیزینگ شده‌اند، از عملیات لایه برداری و سپس آزمایش XRD استفاده شده است. شکل (۱۲) نتایج حاصل را در نواحی مختلف لایه نشان می‌دهد. از لایه‌های بروسیلیکونائیزینگ مذکور، تحلیل نقطه‌ای EDAX نیز در فواصل مختلف لایه به دست آمد و نتایجی منطبق بر شکل (۱۳) حاصل شد. همچنین نمودار شیب ریزسختی نمونه‌های فولادی

سیلیکونائیزینگ (ردیف ۱۰ جدول ۱) را روی نمونه فولادی مشخص می‌کند.

با مشاهده این شکلها و مقایسه آنها با ترکیبات مربوطه در جدول (۱)، مشخص می‌شود که با کاهش عامل سیلیکونائیزینگ، ضخامت و میزان تخلخل لایه سیلیسایدی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

در شکل (۵) نتایج حاصل از انجام آزمایش تفرق اشعه ایکس (XRD) فولادهای سیلیکونائیز شده مشخص شده است. همان طوری که پیداست، فازهای به دست آمده از این فرایند عبارت‌اند از  $\text{Fe}_3\text{Si}$  و  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ .

با اندازه گیری ریزسختی در فواصل مختلف لایه‌های سیلیکونائیز، مشاهده شد که اصولاً سختی لایه‌های مذکور به دلیل تخلخل نسبتاً بالا چندان از سختی زمینه بالاتر نیست و در منطقه فصل مشترک لایه با زمینه، سختی حداکثر  $600 \text{HV}$  اندازه گیری شده است.

### ۳-۴ نمونه‌های برونائیز شده

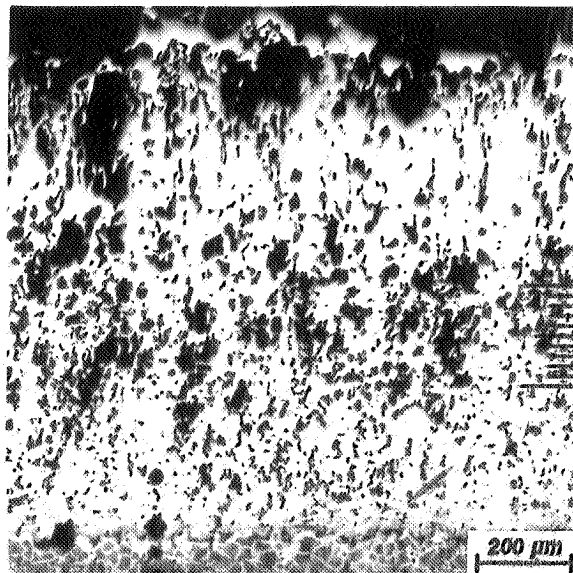
شکل‌های (۶) و (۷) ریزساختار لایه برابری ایجاد شده از فرایند برونائیزینگ ساده را در ترکیب بهینه نشان می‌دهند. همان طور

و پرکننده (ترکیب پودر) در دمایی مناسب و زمانی کافی امکان پذیر است. هر یک از این پارامترهای فرایند بر روی کیفیت سطحی پوشش ایجاد شده تأثیر می‌گذارند، بدین معنا که در مورد فرایند سیلیکونایزینگ، ریزساختار، تخلخل لایه و یادکردگی نمونه [۶،۴ و ۵] و در مورد فرایند بروسیلیکونایزینگ نیز ساختار میکروسکوپی، پروفیل سختی و خواص سایشی و تریبولوژیکی پوشش حاصله [۷] تحت تأثیر قرار می‌گیرند.

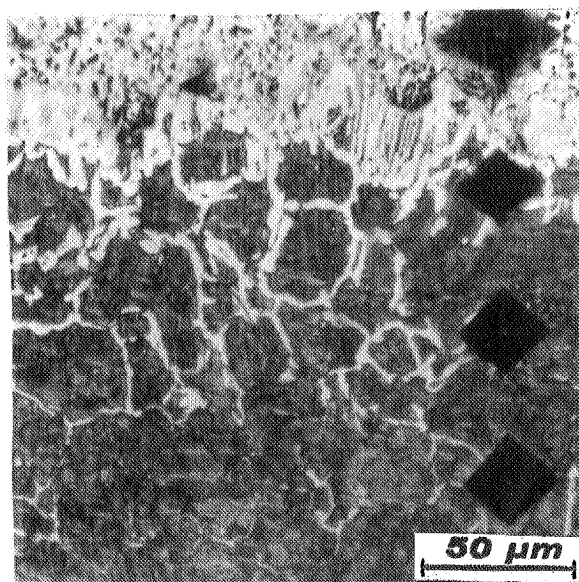
#### ۱-۴ فرایند سیلیکونایزینگ

ترکیب پودر مناسب برای انجام فرایند سیلیکونایزینگ می‌تواند شامل سیلیسیم کریستالی [۸-۱۰] یا فروسیلیسیم [۵، ۷ و ۸] (به‌جای ماده تأمین‌کننده عنصر) و هالیدهای مختلف آمونیم [۴، ۵ و ۸] (به‌عنوان ماده فعال‌کننده) و خاک شاموت [۵ و ۸] یا  $SiO_2$  [۹ و ۱۱] یا  $Al_2O_3$  [۳] (به‌جای ماده پرکننده) باشد؛ تحقیقات نشان داده‌است که مناسبترین هالید برای کنترل تخلخل لایه نفوذی،  $NH_4Cl$  است [۴]. اصولاً در مورد تعیین پارامترهای فرایند سیلیکونایزینگ، بایستی به گونه‌ای عمل کرد که میزان تخلخل لایه نفوذی به حداقل برسد. به عبارت دیگر کیفیت سطحی قطعات تحت عمل واقع شده، تنزل نیابد.

در این تحقیق با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی و سهولت تهیه  $NH_4Cl$  و مزایای ذکر شده، از این ماده به‌عنوان فعال‌کننده پودر استفاده شده است. همچنین نوع ماده تأمین‌کننده عنصر، ترکیب فروسیلیسیم با درصد بالایی از عنصر سیلیسیم است. از آنجا که هدف نهایی از انجام این تحقیق، معرفی یک ترکیب پودر بهینه برای انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ بوده است و از سوی دیگر در ترکیب بهینه معرفی شده برای فرایند بروسیلیکونایزینگ از سوی محققان قبلی [۳]، نوع ماده پرکننده،  $Al_2O_3$  است، لذا همین ماده به‌عنوان عامل پرکننده مخلوط پودر فرایند سیلیکونایزینگ نیز استفاده شده است. همچنین ترکیب پودرهای مختلفی از درصدهای متفاوت مواد تشکیل‌دهنده، به کار رفته است. همان‌گونه که از اطلاعات جدول (۱) مشاهده می‌شود، با ثابت نگهداشتن دو تا از پارامترهای فرایند و متغیر کردن یکی دیگر و بررسی ریزساختار ایجاد شده، می‌توان پارامترهای بهینه را به دست آورد. با دقت در این جدول ملاحظه می‌شود که درصد مواد تأمین‌کننده عنصر و



(الف)



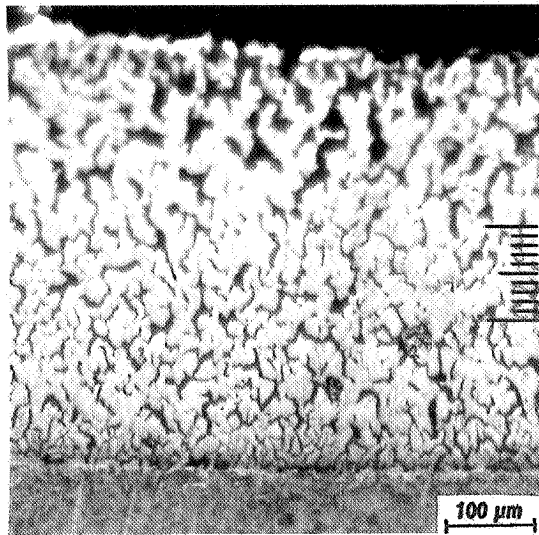
(ب)

شکل ۲- ریزساختار مناطق مختلف لایه سیلیکونایز حاصل از ترکیب پودر  $7.5\% NH_4Cl + 5.0\% Fe-Si$  (ترکیب ردیف ۳ جدول ۱) (الف) لایه سیلیکونایز، (ب) منطقه زیرلایه

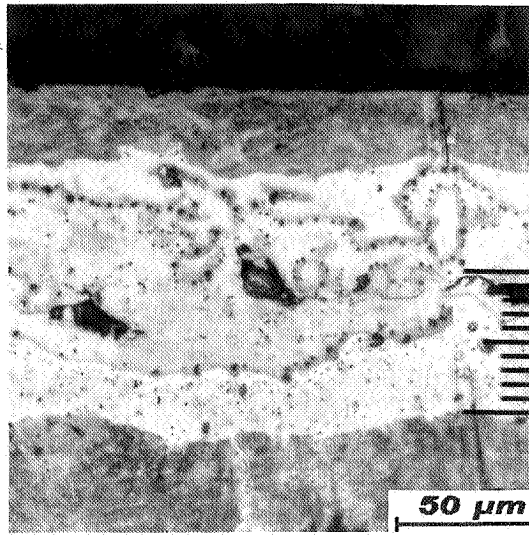
بروسیلیکونایز شده در شکل (۹) آورده شده است.

#### ۴- بحث

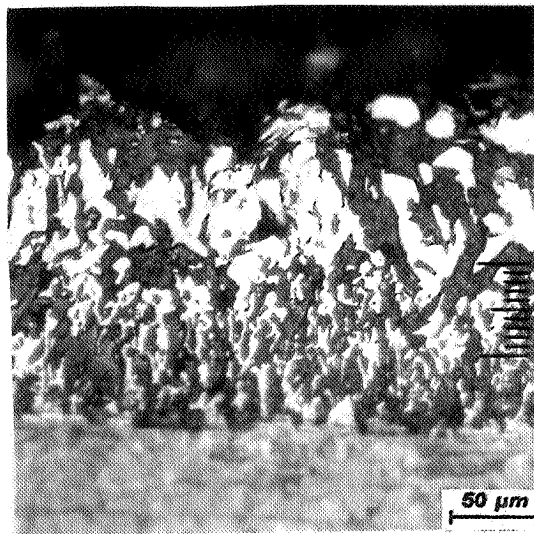
اصولاً چگونگی انجام فرایندهای مختلف نفوذی به روش پودری، با به کار بردن سه ماده اصلی تأمین‌کننده عنصر، فعال‌کننده



(ب)



(الف)

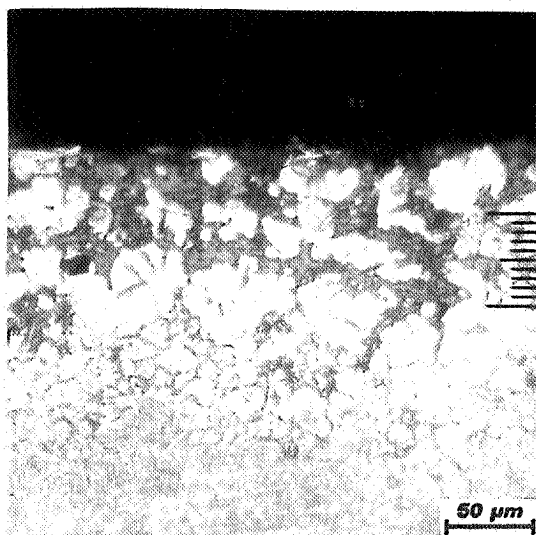


(ج)

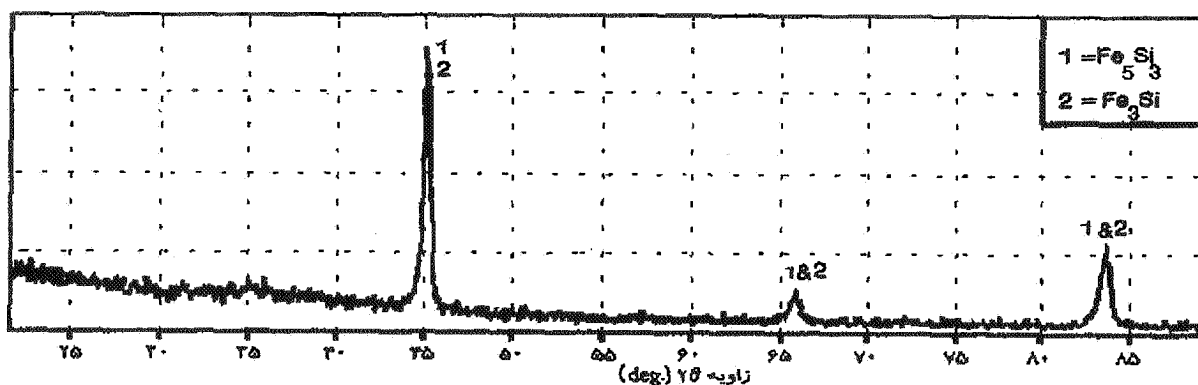
شکل ۳- تأثیر زمان عملیات بر ریزساختار لایه سیلیکونائیز (ردیفهای ۶ تا ۸ جدول ۱) (الف) ۲ ساعت، (ب) ۳ ساعت، (ج) ۴ ساعت

تطابق ترکیبات ردیفهای مختلف جدول (۱) (۱ تا ۱۰) با شکل‌های میکروسکوپی مربوطه (۱) تا (۴)، نتیجه می‌شود که هر چه درصد فروسیلیسیم و  $\text{NH}_4\text{Cl}$  در مخلوط پودر کاهش می‌یابد (این کار با افزایش ماده خنثی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  انجام می‌شود)، از ضخامت لایه و تخلخل آن نیز کاسته می‌شود، به گونه‌ای که نهایتاً در مخلوط با  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ۲/۵٪ (ترکیب ردیف ۱۰ جدول ۱)، لایه‌ای سیلیسایدی با ضخامت حدود  $150 \mu\text{m}$  و با تخلخل نسبتاً کم حاصل می‌شود، شکل (۴). نکته قابل توجه دیگر آن است که با

فعال کننده پودر مجموعاً از بالا به پایین کاهش و در مقابل میزان پودر پرکننده افزایش می‌یابد. شکل‌های میکروسکوپی (۱) تا (۴) ریزساختارهای سیلیسایدی حاصل از ترکیبات مختلف مندرج در جدول (۱) را نشان می‌دهند. هنگامی که از مخلوط پودری حاوی درصد بالایی از فروسیلیسیم (به عنوان ماده تأمین کننده عنصر Si) و درصد پایینی از کلرید آمونیم (به عنوان ماده فعال کننده) استفاده شود (ترکیب ردیف ۱ جدول ۱) لایه‌ای سیلیسایدی با ضخامت حدود  $1 \text{ mm}$  و بسیار متخلخل حاصل خواهد شد، شکل (۱). با



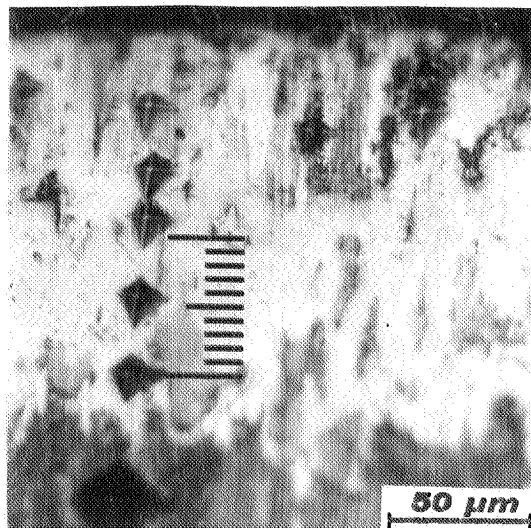
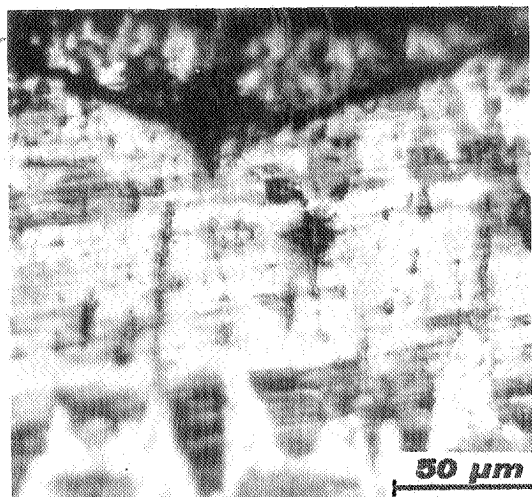
شکل ۴- ریزساختار لایه سیلیکونایز در ترکیب بهینه (ردیف ۱۰ جدول ۱)



شکل ۵- نتایج پراش پرتو ایکس نمونه فولادی سیلیکونایز شده در ترکیب  $\text{Fe-Si } 75.0 + \text{NH}_4\text{Cl } 25.0$

بایستی از مواد پرکننده در داخل پودر استفاده کرد. از سوی دیگر با افزایش بیش از حد دمای انجام فرایند (هنگامی که پارامترهای دیگر ثابت باقی بمانند) نیز تخلخل و بادکردگی نمونه افزایش یافته و پوشش ایجاد شده کاملاً ترد و شکننده خواهد بود. دماهای پایین هم باعث کاهش سرعت نفوذ عنصر به داخل قطعه می شود و زمان عملیات را طولانیتر می کند. بنابراین با توجه به پیشنهاد اکثر محققان معمولاً محدوده دمایی  $950^\circ\text{C}$  تا  $1200^\circ\text{C}$  به کار گرفته می شود [۴] و [۸-۱۰] و در این محدوده، هر چه از دماهای پایتتر استفاده شود، مناسبتر است. لذا با توجه به این مطلب و با در نظر داشتن این مسأله که فرایند بهینه برونایزینگ در

انجام بررسیهای لازم مشخص شد که بهترین حالت، هنگامی خواهد بود که مواد فروسیلیسیم و کلرید آمونیم با نسبت های مساوی به کار روند به گونه ای که افزایش یا کاهش یکی نسبت به دیگری، بر روی ضخامت لایه و تخلخل آن مؤثر خواهد بود. افزایش فروسیلیسیم نسبت به کلرید آمونیم تا حدی افزایش ضخامت و بادکردگی نمونه را در پی دارد و هنگامی که کلرید آمونیم نسبت به فروسیلیسیم بیشتر باشد، تخلخل لایه نفوذی افزایش می یابد. این نتیجه گیری منطبق بر تحقیقات محققان قبلی است [۴]. در نهایت می توان بیان کرد که میزان نفوذ عنصر سیلیسیم در قطعات فولادی از سرعت بالایی برخوردار است و برای کنترل نفوذ آن حتماً



شکل ۷- ریزساختار لایه بررونایز شده در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت همراه با ترک ایجاد شده در اثر ایندنتور دستگاه ریزسختی سنج

شکل ۶- ریزساختار لایه بررونایز شده در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت

با انجام تحلیل XRD بر روی این لایه‌ها، مشخص می‌شود که لایه‌های به دست آمده از نوع  $\text{Fe}_3\text{Si}$  و  $\text{Fe}_2\text{Si}$  هستند (شکل ۵). همچنین با بررسی و تحلیل نقطه‌ای (EDAX) در نقاط مختلف لایه و نیز در لایه‌های گوناگون از وجود این فازها در حالت‌های مختلف اطمینان حاصل می‌شود. دریافت چنین فازهایی از سوی محققان دیگر نیز تأیید شده است [۴].

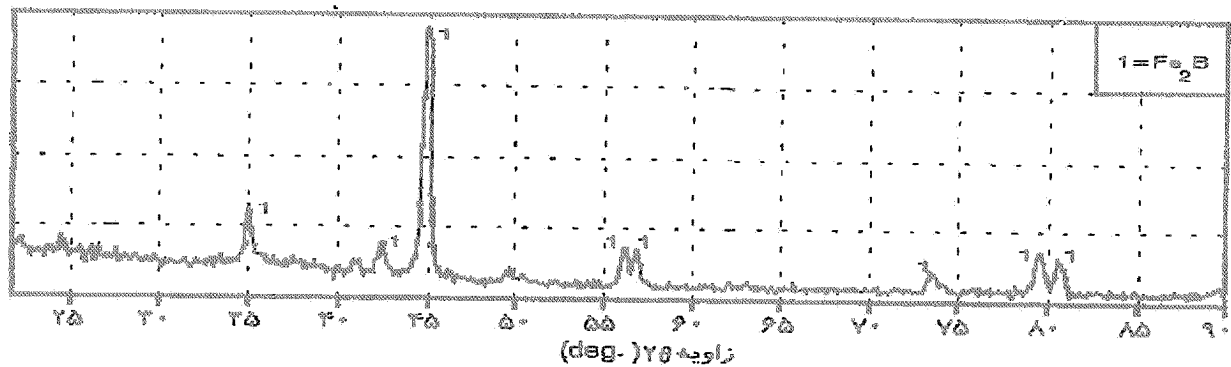
#### ۴-۲ فرایند بروسیلیکونایزینگ

در فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان سرعت نفوذ بُر در آهن بیشتر از سرعت نفوذ سیلیسیم است. در نتیجه رشد پوشش نفوذی با تشکیل فازهای برابری آغاز می‌شود و با افزایش غلظت سیلیسیم در لایه سطحی، رشد فاز براید کاهش می‌یابد [۷]؛ چراکه در این حالت عنصر سیلیسیم به عنوان یک مانع در جهت نفوذ عنصر بین نشین بُر عمل می‌کند. در این گونه فرایندها هدف اصلی، دست یافتن به لایه‌هایی با خواص سایشی و تریبولوژیکی بالاست و چنین هدفی تنها با آلیاژی کردن برایندهای آهن با سیلیسیم به دست می‌آید و از سوی دیگر قرار دادن قطعات مختلف در دمای بالا در چندین بار متوالی، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر تکنولوژیکی، مشکلاتی را در پی دارد، لذا در این تحقیق برای رسیدن به لایه‌های

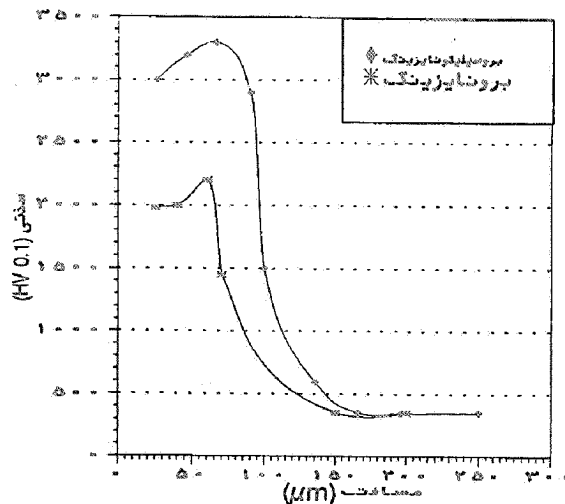
دمای عملیاتی  $950^{\circ}\text{C}$  عملی است [۳]، دمای انجام فرایند سیلیکونایزینگ،  $950^{\circ}\text{C}$  انتخاب شده است. در خصوص تأثیر زمان انجام عملیات بر روی ریزساختار لایه نفوذی، زمانهای ۲، ۳ و ۴ ساعت در ترکیب ثابت ۱۰٪ فروسیلیسیم، ۵٪ کلرید آمونیم و مابقی اکسید آلومینیم (ردیفهای ۶ تا ۸ جدول ۱) به کار گرفته شد و حالت‌هایی مطابق با شکل (۳) به دست آمد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که در زمان ۲ ساعت لایه‌ای با ضخامت حدود  $100\ \mu\text{m}$  و بدون تخلخل شکل (۳-الف)، در زمان ۳ ساعت لایه‌ای با ضخامت  $400\ \mu\text{m}$  و تا حدودی متخلخل شکل (۳-ب) و در زمان ۴ ساعت لایه‌ای کاملاً متخلخل حاصل می‌شود اما در این حالت به دلیل بادکردگی و تردی بیش از حد لایه، تعیین ضخامت واقعی آن امکانپذیر نبوده است، شکل (۳-ج).

به‌طورکلی افزایش زمان انجام فرایند و نسبت نا مساوی فروسیلیسیم و کلرید آمونیم موجب تشکیل لایه‌هایی متخلخل و با تردی بالا می‌شود، لذا انتخاب این پارامترها باید به گونه‌ای باشد که لایه‌ای فشرده و مستحکم و تا حد امکان بدون تخلخل حاصل شود و بدین ترتیب فرایند بهینه در ترکیب ۲/۵٪ فروسیلیسیم + ۲/۵٪ کلرید آمونیم + ۹۵٪ اکسید آلومینیم (ترکیب ردیف ۱۰ جدول ۱) در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۴ ساعت عملی خواهد شد.





شکل ۸- نتایج پراش پرتو ایکس نمونه فولادی برونایز شده در دمای ۹۵۰ °C به مدت ۴ ساعت

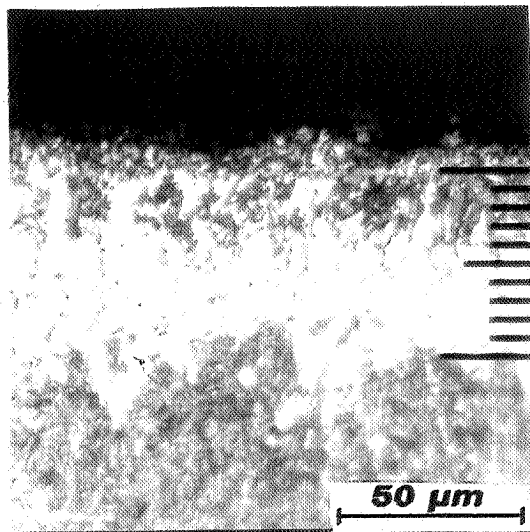


شکل ۹- شیب ریزسختی نمونه‌های فولادی برونایز شده و بروسیلیکونایز شده (در ترکیب بهینه)

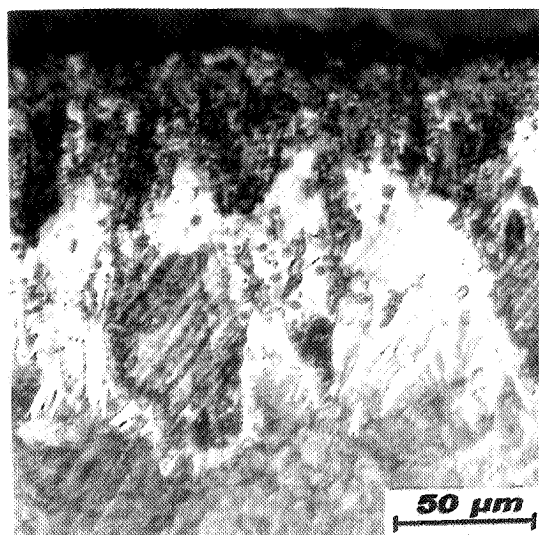
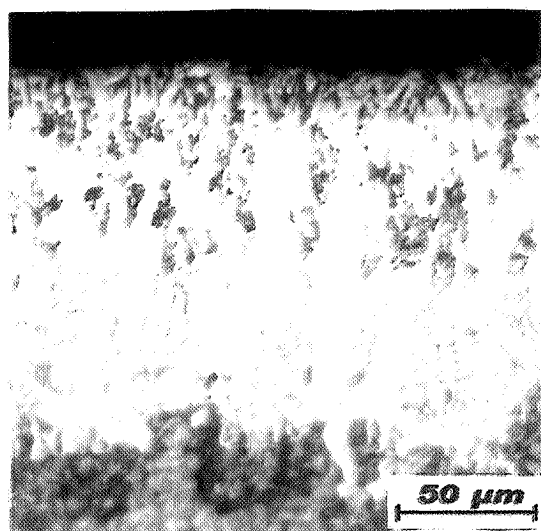
در این تحقیق برای رسیدن به فرایند بهینه بروسیلیکونایزینگ همزمان، در ابتدا فرایندهای بهینه برونایزینگ و سیلیکونایزینگ به طور مجزا به دست آمد و سپس فرایند بروسیلیکونایزینگ تحت این شرایط بهینه شد. قبلاً پارامترهای بهینه انجام فرایند سیلیکونایزینگ توضیح داده شد. در مورد فرایند برونایزینگ از نتایج محققان قبلی که شرایط بهینه‌ای از انجام این فرایند را معرفی کرده‌اند [۳] استفاده شده است؛ با انجام عملیات برونایزینگ تحت این شرایط ریزساختارهایی مطابق با شکل‌های (۶) و (۷) ایجاد می‌شود.

با توجه به شرایط بهینه انجام دو فرایند سیلیکونایزینگ و برونایزینگ، دما و زمان بهینه انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان، به ترتیب ۹۵۰ °C و ۴ ساعت انتخاب می‌شوند. بررسیهای بیشتر نشان داد با انتخاب دمای ۱۰۰۰ °C و بالاتر، کیفیت سطحی قطعه به طور محسوسی کاهش می‌یابد و انتخاب

بروسیلسایدی با کیفیت مطلوب از تکنیک نفوذ همزمان استفاده شده است، هرچند که برای پی بردن به صحت موارد فوق، تکنیک متوالی نیز به کار رفته است. برای حفظ خواص سایشی بالای لایه‌های برونایز و از طرفی حذف تردی و شکنندگی آنها، بایستی فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان به گونه‌ای انجام شود که تا حد امکان برایندهای آهن با عنصر سیلیسیم آلیاژی شوند و میزان نفوذ سیلیسیم از حد حلالیت برایندهای آهن تجاوز نکند. در غیر این صورت سیلیسایدی مجزا تشکیل خواهد شد، اما از سوی دیگر حذف کامل سیلیسایدها نیز با آلیاژی شدن ضخامت کمی از برایندهای آهن توأم است و لذا پروفیل سختی مناسبی از لایه‌های نفوذی به دست نمی‌آید [۷] و [۱۱-۱۳]. بنا بر این با در نظر گرفتن حالت بهینه‌ای از این موارد، می‌توان به لایه‌های نفوذی با کیفیت مطلوب دست یافت و رسیدن به چنین هدفی از تغییر پارامترهای مختلف انجام فرایند امکانپذیر خواهد بود.



شکل ۱۰- ریزساختار لایه بروسلیکونایتز ایجاد شده از مخلوط ۰.۸۵/پودر برونایتز + ۰.۱۵/پودر سیلیکونایتز (ترکیب ردیف ۱۱ جدول ۱)

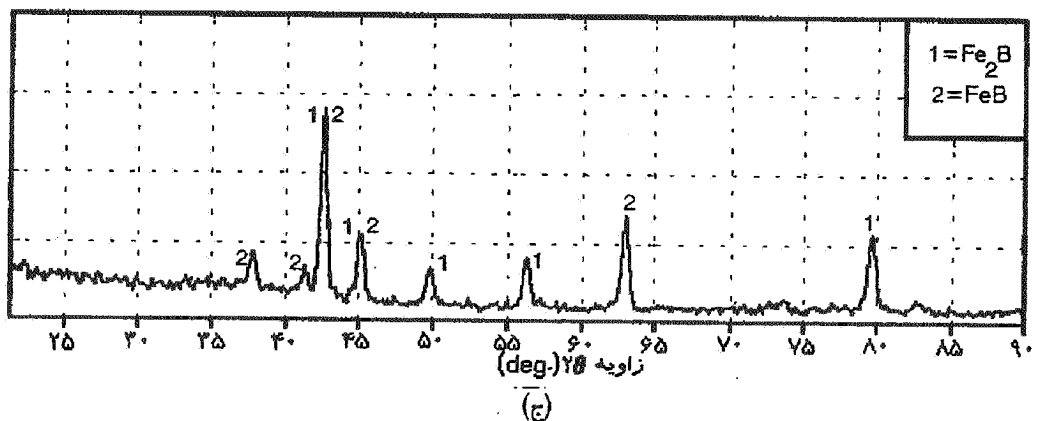
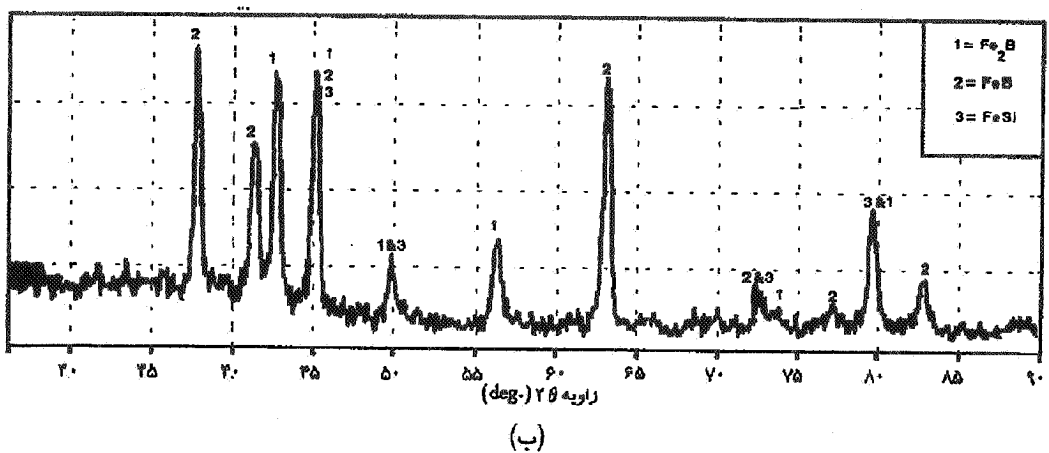
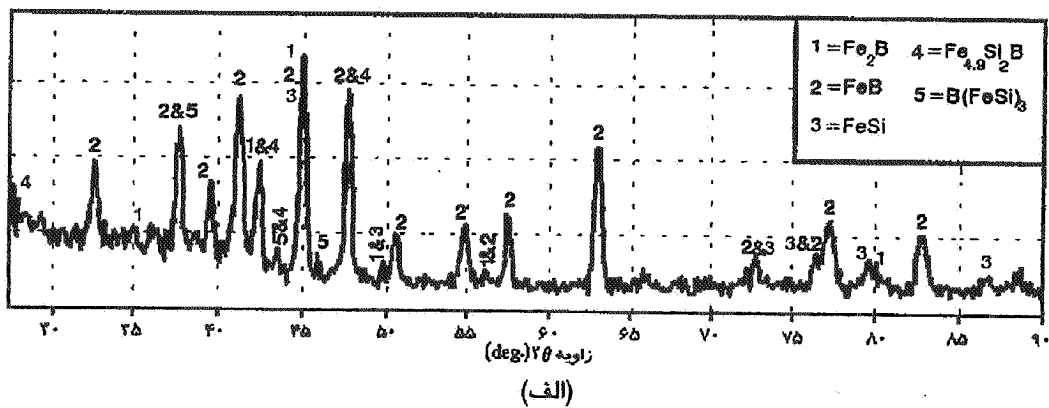


شکل ۱۱- تأثیر مقدار عامل سیلیکونایتزینگ بر ریزساختار لایه بروسلیکونایتز. (الف)  $Fe-Si\ 80\% + NH_4Cl\ 20\%$  (ترکیب ردیف ۱۲ جدول ۱)، (ب)  $Fe-Si\ 50\% + NH_4Cl\ 50\%$  (ترکیب ردیف ۱۳ جدول ۱، ترکیب بهینه)

برونایتز و افزایش بیشتر سختی و حذف تردی و شکنندگی آنها و نیز عدم کاهش ضخامت لایه‌های مذکور، عامل سیلیکونایتزینگ بایستی در محدوده ۵ تا ۲۰٪ ترکیب پودر باشد. در ردیف‌های (۱۱) تا (۱۳) جدول (۱) برخی از ترکیبات به کار رفته معرفی شده‌اند. با تطابق ترکیبات مندرج در این جدول (ردیف‌های ۱۱ تا ۱۳) و ریزساختارهای به دست آمده تحت این شرایط (شکل‌های ۱۰ و ۱۱)، مشاهده می‌شود که با کاهش عامل

دما در مقادیری کمتر، زمان انجام فرایند را تا حصول لایه‌ای با ضخامت و پروفیل سختی مناسب طولانی‌تر می‌کند. محققان قبلی نیز به این مقادیر دما و زمان اشاره‌هایی کرده‌اند [۷ و ۱۱].

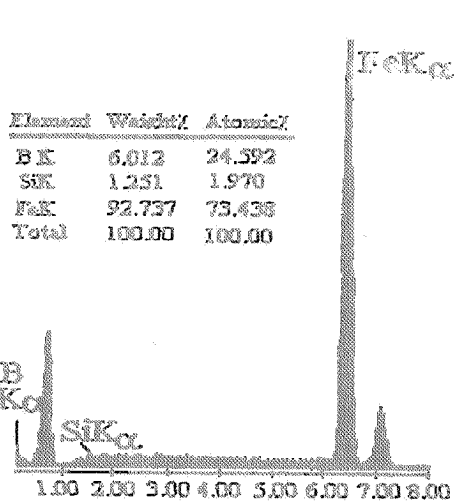
برای تعیین ترکیب پودر بهینه فرایند بروسلیکونایتزینگ از بهینه سازی همزمان عمق پوشش و سختی لایه استفاده شد. بنابراین همان گونه که قبلاً نیز بیان شد، برای حفظ مقاومت سایشی بالای لایه‌های



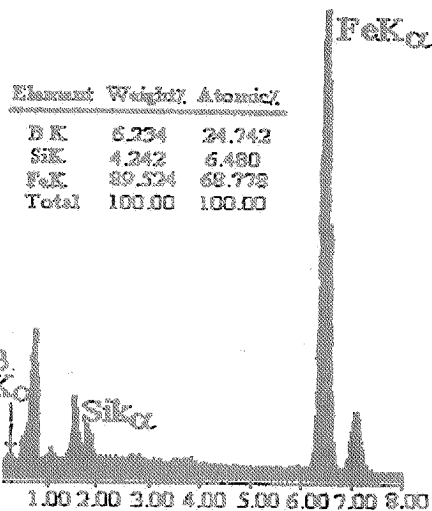
شکل ۱۲- نتایج پراش پرتو ایکس نمونه فولادی بروسیلیکونایز شده در ترکیب بهینه طی فواصل مختلف لایه (الف) تحلیل سطحی (ب) تحلیل در فاصله  $30 \mu\text{m}$  از سطح (ج) تحلیل در فاصله  $60 \mu\text{m}$  از سطح

نفوذی بالغ بر  $55 \mu\text{m}$  خواهد شد که نیمی از این لایه از فازهای سیلیسایدی تشکیل شده است، شکل (۱۰). به منظور اطمینان از وجود ترکیبات سیلیسایدی که به صورت فازهای تیره رنگ در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) ظاهر شده‌اند، از ریز تحلیل نقطه‌ای EDAX

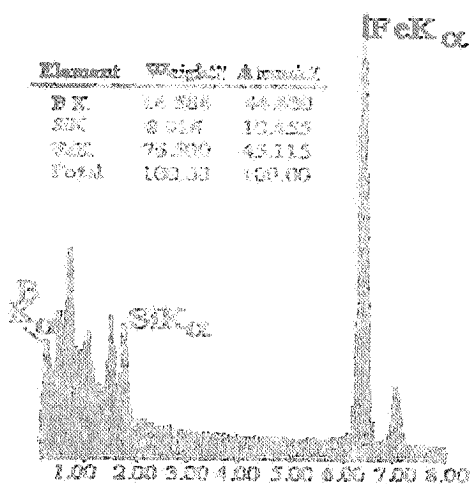
سیلیکونایزینگ در مخلوط پودر، درصد فازهای سیلیسایدی موجود در لایه نفوذی کاهش یافته و عمق پوشش افزایش می‌یابد. هنگامی که از ۱۵٪ عامل سیلیکونایزینگ (که ۹۰٪ آن فروسیلیسیم است) استفاده می‌شود (ترکیب ردیف ۱۱ جدول ۱)، ضخامت لایه



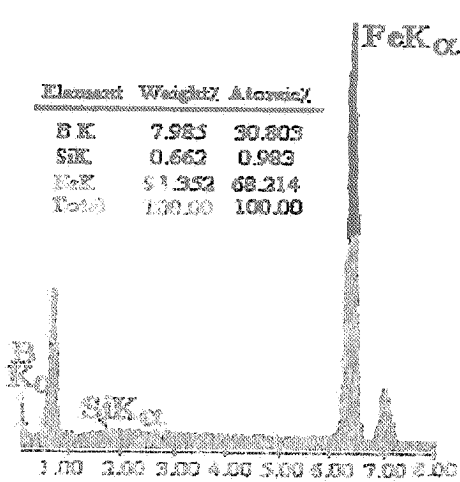
(ب)



(ف)



(د)



(ج)

شکل ۱۳- تحلیل نقطه‌ای (EDAX) نمونه فولادی بروسیلیکون‌نیز شده در ترکیب بهینه (الف) در فاصله  $12 \mu\text{m}$  از سطح، (ب) در فاصله  $50 \mu\text{m}$  از سطح، (ج) در فاصله  $90 \mu\text{m}$  از سطح، (د) ریز تحلیل فازهای تیره رنگ سطحی

شکل (۱۱-ب) است.

با تعیین پروفیل سختی و با توجه به ریزساختارهای حاصل از هر ترکیب، مشاهده می‌شود که همواره حداکثر سختی در مناطقی ظاهر می‌شود که برایندهای آهن آلیاژی شده با سیلیسیم وجود دارند. بنا بر این مخلوط پودری مناسب خواهد بود که حداکثر ضخامت را همزمان با بیشترین برایندهای آهن آلیاژی ایجاد کند و لذا

استفاده شده و نتیجه‌ای منطبق بر شکل (۱۳-د) به دست آمده است. با کاهش عامل سیلیکون‌نیزینگ در ترکیب پودر (ردیفهای ۱۲ و ۱۳ جدول ۱)، ضخامت لایه افزایش یافته و از میزان فازهای سیلیسایدی کاسته می‌شود، شکل (۱۱). هر چند ضخامت لایه ایجاد شده در شکل‌های (۱۱-الف) و (۱۱-ب) تقریباً یکسان است اما میزان فازهای سیلیسایدی موجود در شکل (۱۱-الف) بیشتر از

با توجه به مطالب ذکر شده در قبل، ترکیب ردیف (۱۳) جدول (۱) چنین هدفی را تحقق می‌بخشد که معرفی چنین ترکیبی منطبق بر تحقیقات برخی از محققان نیز است [۷].

با انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ در حالت بهینه و استفاده از عملیات لایه برداری و آزمایشهای XRD، شکل (۱۲)، مشخص شده است که در سطح فولاد فازهای عمده عبارت‌اند از:  $Fe_{23}Si_{14}B$ ،  $FeSi$ ،  $B(FeSi)_3$ ،  $Fe_3B$  و  $FeB$  (شکل (۱۲-الف)؛ پس از حدود  $30 \mu m$  لایه برداری، تنها فازهای  $Fe_3B$  و  $FeB$  مشاهده می‌شوند، شکل (۱۲-ب) و با برداشتن  $60 \mu m$  از سطح، تنها فاز عمده موجود  $Fe_3B$  و مقدار کمی  $FeB$  تشخیص داده شده است، شکل (۱۲-ج). با انجام آزمایش EDAX از لایه مذکور، مشخص شد که غلظت سیلیسیم از سطح به عمق لایه کاهش می‌یابد، شکل (۱۳-الف) تا (۱۳-ج)، و همچنین از وجود فازهای سه‌تایی Fe-B-Si در سطح اطمینان حاصل می‌شود، شکل (۱۳-د). نکته قابل توجه اینکه ماده فعال کننده پودر، بر روی نوع فازهای حاصله تأثیرگذار است. لذا در رابطه با فرایند سیلیکونایزینگ که در حقیقت از یک نوع فعال کننده هالید آمونیم (کلرید آمونیم) استفاده شده است، فازهای سیلیسایدی حاصله  $Fe_3Si$  و  $Fe_5Si_3$  است. اما در رابطه با فرایند بروسیلیکونایزینگ از آنجایی که در واقع دو نوع پودر فعال کننده (کلرید آمونیم و کریولیت) به کار رفته است و کریولیت نیز می‌تواند نقش فعال کننده فروسیلیسیم را داشته باشد، لذا انتظار می‌رود که نوع فازهای سیلیسایدی به دست آمده نیز با آنچه که در فرایند سیلیکونایزینگ به دست آمد، متفاوت باشد. ذکر برخی از فازهای سیلیسایدی فوق نظیر ترکیبات Fe-B-Si و FeSi و نیز توزیع عنصر سیلیسیم از سطح به عمق توسط برخی از محققان دیگر نیز تأیید شده است، هر چند که روش انجام کار در بعضی موارد متفاوت از روش انجام شده در این تحقیق (روش پودری) است [۷، ۱۱، ۱۲].

با مقایسه نتایج آزمایشهای XRD نمونه‌های برونایز شده، شکل (۸) و بروسیلیکونایز شده، شکل (۱۲)، مشاهده می‌شود که با انجام فرایند برونایزینگ در ترکیبات پودری بر پایه اسید بوریک، تنها فاز ایجاد شده،  $Fe_3B$  است و فاز ترد و شکننده  $FeB$  در این گونه لایه‌ها وجود ندارد. اما با انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ، مشخص می‌شود که در صد قابل توجهی از لایه نفوذی، فاز  $FeB$

است و از آنجا که این فاز، آلیاژی شده، لذا با توجه به اینکه طی آزمایشهای سایش مشاهده شد علی‌رغم وجود فاز  $FeB$  در ساختار فولادهای بروسیلیکونایز شده و عدم وجود آن در فولادهای برونایز شده (با اسید بوریک)، رفتار تریبولوژیکی فولادهای دسته اول به مراتب بهتر از فولادهای برونایزینگ شده است، بنابراین نتیجه می‌شود که تردی و شکنندگی فاز مذکور کاهش یافته است [۲]. از سوی دیگر عامل برونایزینگ در فرایند بروسیلیکونایزینگ هیچ تفاوتی با فرایند برونایزینگ خالص ندارد لذا می‌توان ادعا کرد هنگامی که عامل برونایزینگ بر پایه اسید بوریک باشد، عامل سیلیکونایزینگ باعث تشویق ایجاد فاز  $FeB$  آلیاژی در لایه‌های نفوذی می‌شود؛ چنین مشاهده‌ها و نتیجه‌گیری‌هایی از سوی هیچ یک از محققان قبلی عنوان نشده است.

شکل (۹) پروفیل سختی نمونه‌های برونایز و بروسیلیکونایز شده را در شرایط بهینه نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، حداکثر سختی لایه‌های برونایز حدود  $2200 HV$  در فاصله  $60 \mu m$  از سطح است، در حالی که لایه‌های بروسیلیکونایز شده، در همین فاصله، مقدار سختی حدود  $3200 HV$  از خود نشان می‌دهند؛ با توجه به شکل (۱۱-ب)، این منطقه جایی است که  $Fe_3B$  و  $FeB$  آلیاژی وجود دارد. چنین نتیجه‌ای با تطابق نتایج حاصل از آزمایشهای XRD، شکل (۱۲)، تحلیل نقطه‌ای، شکل (۱۳) و تغییرات سختی، شکل (۹) نیز قابل برداشت است. بنابراین این مشخص می‌شود که برآیدهای آهن اعم از  $Fe_3B$  و  $FeB$  هنگامی که با سیلیسیم آلیاژی می‌شوند، سختی آنها تا حد قابل توجهی (حدود  $1000 HV$ ) افزایش می‌یابد. این نتیجه‌گیری با ادعای برخی از محققان [۱۲] که عنوان کرده‌اند  $FeB$  با سیلیسیم آلیاژی نمی‌شود و سختی آن نیز تغییری نمی‌کند، کاملاً متناقض است.

## ۵- نتیجه‌گیری

۱- به منظور حصول لایه‌های بروسیلیکونایز با خواص بهینه، بایستی همواره سعی کرد که میزان ایجاد سیلیسایدی مجزا در لایه نفوذی کاهش یافته و در عوض برآیدهای آهن آلیاژی افزایش یابد. چنین خصوصیتی با کنترل پارامترهای فرایند، حاصل می‌شود.

۲- تحت شرایط یکسان ضخامت لایه‌های بروسیلیکونایز

کمتر از ضخامت لایه‌های برونایز است.

فرایند، زیاد می‌شود.

۳- با انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ، ضمن حفظ خواص مطلوب لایه‌های برونایز، تردی این لایه‌ها نیز تا حد قابل توجهی کاهش یافته و مقاومت به سایش افزایش می‌یابد؛ این امر علی‌رغم وجود فاز FeB در کنار فاز Fe<sub>3</sub>B است.

۴- با انجام فرایند برونایزینگ، لایه‌های برآیدی از سختی نسبتاً بالایی برخوردارند و در عین حال ترد و شکننده‌اند.

۵- با انجام فرایند سیلیکونایزینگ لایه‌هایی ترد و متخلخل بر روی فولاد به وجود می‌آید که میزان تردی و تخلخل آنها با افزایش میزان ماده‌ی حاوی سیلیسیم در پودر و زمان انجام

## مراجع

۱. بخشی، س. ر.، "فرایندهای برونایزینگ ترکیبی فولادها"، سمینار کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۵.
۲. بخشی، س. ر.، "تأثیر فرایند ترکیبی بروسیلیکونایزینگ بر مورفولوژی لایه‌های سطحی و رفتار تریبولوژیکی فولادهای کربنی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۶.
۳. طرقي نژاد، م. ر.، "تأثیر عملیات کربوبرونایزینگ بر ساختار میکروسکوپی و رفتار تریبولوژیکی فولادها"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۴.
4. Tarapata, V. V., and Titov, V. K., "Siliconisation of Iron With Different Ammonium Halides," *Russian Metallurgy*, Vol. 6, pp. 160-163, 1971.
5. Udovitskiy, V. I., "Porous Siliconising of Carbon Steels," *Russian Metallurgy*, Vol. 5, pp. 143-146, 1975.
6. Markin, V.F., et al., "Optimization of the Formation of Controlled Porosity in a Diffusion-Silicided layer," *Russian Metallurgy*, Vol. 4, pp. 131-135, 1976.
7. Kaidash, N.G., et al., "Multicomponent Diffusion Impregnation of Iron And Steel with Boron, Silicon and Aluminum," in *Protective Coatings on Metal*, Vol.4, (ed. Samsonov, G.V) New York, Consultants Bureau, P. 149-155, 1972
8. Kogan, Ya. D., et al., "Diffusion of Silicon In Fe-C Alloys in Chemicothermal Treatment," *Russian Metallurgy*, Vol. 1, pp. 189-192, 1990
9. Stetsovskii, L.L., et al., "Surface Alloying of Steel by Silicon, Nickel and Chromium," *Russian Metallurgy*, Vol. 3, pp. 145-147, 1990.
10. Stetsovskii, L.L., and Shvartsman, L.A., "Siliciding of Steel in Powder Mixtures of Si-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaF Alloy," *Russian Metallurgy*, Vol. 3, pp. 176-181, 1991.
11. Spiridonova, I. M., and Alkema, V.G., "Borosilicizing of Low-Carbon Steel in Dynamic Powder Mixture," *Soviet Materials Science*, Vol.28, Vol.3, pp. 315-317, Nov. 1992
12. Permyakov, V.G., et al., "Combined Saturation of Commercial Iron with Boron and Silicon," in *Protective Coatings on Metal*, Vol. 5, (ed Som.) New York, Cons., Bure., pp. 163-169, 1973
13. Kidin, I.N., et al., "Wear Resistance of Boron-Chromium and Boron-Silicon Diffusion Coatings," *Metal Science & Heat Treatment*, Vol. 19, Vol. 5-6, pp. 458-460, 1977