

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

سعید رضا 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 بهداشت آمد. بدست آمد.

با توجه به یافته‌های آزمایشی، زمان و دمای بهینه هردو فرایند، به ترتیب ۴ ساعت و ۹۵۰ °C بدست 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 ۹٪ پودر برونایز بهینه و ۱٪ پودر سیلیکونایز بهینه، مخلوط مطلوب تشخیص داده شد. بالتجام فرایندهای بهینه، پوششها بی به ضخامت حدود ۱۵۰ μm و حداکثر سختی HV ۶۰۰ در فولادهای سیلیکونایز شده و با ضخامت حدود ۱۰۰ μm و سختی بیش از HV ۳۰۰۰ در فولادهای بروسیلیکونایز شده به دست آمد. بررسیهای میکروسکوپی و فازشناسی پرتوایکس تو سط آزمایش‌های متالوگرافی، XRD و EDAX نشان داد که فازهای ایجاد شده در فرایند سیلیکونایزینگ عبارت‌اند از Fe_3Si و Fe_5Si_3 ، در حالی که طی فرایند بروسیلیکونایزینگ فازهای $\text{B}(\text{FeSi})_3$, Fe_3B , $\text{Fe}_7\text{Si}_2\text{B}$ و FeB 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

* مرتب * 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% NH₄Cl and Al₂O₃, 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 μm and maximum hardness value of 600HV0.1 in siliconized steels, and a depth of layer of about 100 μm and a hardness value of greater than 3000 HV0.1 in borosiliconized steels. Microscopical tests by light microscopes, XRD and EDAX analyses indicated Fe₃Si and Fe₅Si₃ phases within the surface layers of siliconized steel, and B(FeSi)₃, Fe_{4.9}Si₂B, FeSi, FeB and Fe₂B phases within the surface layers of borosiliconized steels.

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 ساده‌کربنی 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 ۱۷۴۰ انجام گرفت. به منظور بررسیهای ساختاری و شب سختی از نمونه‌هایی به ابعاد ۱۰×۱۰×۱۰ استفاده از عناصر آلیاژی مختلف نظری آلومینیم، تیتانیم، مس

۱- مقدمه

برونایزینگ یکی از عملیات نفوذی ترموشیمیایی آستینتی است که طی آن عنصر بُر به داخل سطح قطعات نفوذ داده می‌شود. درنتیجه انجام این عملیات بر روی برخی از فلزات و آلیاژها، لایه‌های برايد با ضخامت بیش از ۱۰۰ میکرون و سختی بیش از ۲۰۰ 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 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 لایه‌ای سطحی (پوششها) خواهد شد که خواص حاصله بهتر از نفوذ با یک عنصر است.

استفاده از عناصر آلیاژی مختلف نظری آلومینیم، تیتانیم، مس

جدول ۱- ترکیبات مختلف پودر سیلیکونایزینگ و بروسیلیکونایزینگ (دماه انجام فرایند 950°C)

ردیف	نوع فرایند	زمان انجام (ساعت)	ترکیب پودر
۱	سیلیکونایزینگ	۴	Fe-Si *%/۹۰ + NH ₄ Cl %/۱۰
۲		۴	Fe-Si %/۸۰ + NH ₄ Cl %/۲۰
۳		۴	Fe-Si %/۵۰ + NH ₄ Cl %/۵۰
۴		۴	Al _۲ O _۳ %/۲۰ + Fe-Si %/۶۰ + NH ₄ Cl %/۲۰
۵		۴	Al _۲ O _۳ %/۶۰ + Fe-Si %/۲۰ + NH ₄ Cl %/۲۰
۶		۲	Al _۲ O _۳ %/۸۵ + Fe-Si %/۱۰ + NH ₄ Cl %/۵
۷		۳	Al _۲ O _۳ %/۸۵ + Fe-Si %/۱۰ + NH ₄ Cl %/۵
۸		۴	Al _۲ O _۳ %/۸۵ + Fe-Si %/۱۰ + NH ₄ Cl %/۵
۹		۴	Al _۲ O _۳ %/۸۵ + Fe-Si %/۷/۵ + NH ₄ Cl %/۷/۵
۱۰		۴	Al _۲ O _۳ %/۹۵ + Fe-Si %/۲/۵ + NH ₄ Cl %/۲/۵
۱۱	بروسیلیکونایزینگ	۴	٪/۸۵ پودر برونایز + ٪/۱۵ پودر سیلیکونایز (ترکیب ردیف ۱)
۱۲		۴	٪/۹۰ پودر برونایز + ٪/۱۰ پودر سیلیکونایز (ترکیب ردیف ۲)
۱۳		۴	٪/۹۰ پودر برونایز + ٪/۱۰ پودر سیلیکونایز (ترکیب ردیف ۳)

* فرو سیلیسیم محتوی ٪/۸۳ سیلیسیم + ٪/۱۱ آهن + ٪/۶ عنصر 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 اج 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

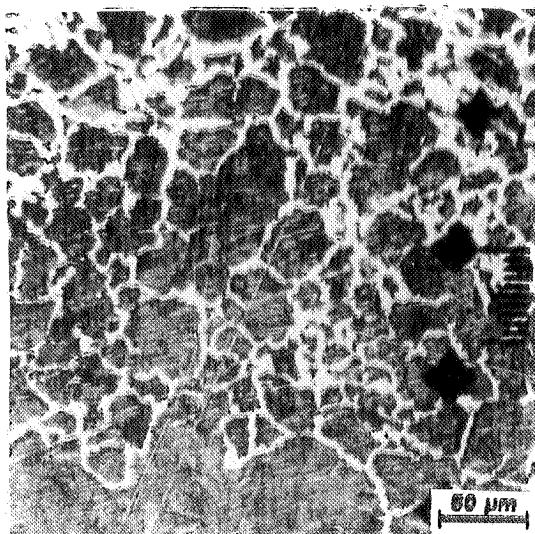
۱- نمونه‌های سیلیکونایز شده

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

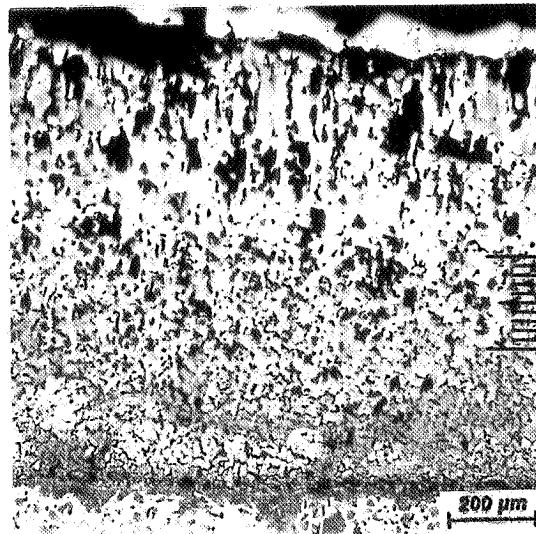
میلیمتر استفاده شد به گونه‌ای که سطوح آنها ابتدا توسط سنگ مغناطیسی و سپس با کاغذ سنباده تا شماره ۳۲۰ صاف شد. در ادامه با مواد پاک کننده شستشو داده شده و پس از خشک شدن، در محلول اسید کلریدریک ۵ مولار به مدت ۱۰۰ ثانیه غوطه‌ور شدند.

فرایند برونایزینگ در مخلوطهای پودری مختلفی انجام شد (مطابق با جدول ۱) و درنهایت مخلوط پودر بهینه تعیین شد. فرایند برونایزینگ نیز در مخلوط پودر بهینه حاوی ٪/۴۰ اسیدبوریک، ٪/۴۸ اکسید آلومینیم، ٪/۶ آلومینیم خالص و ٪/۶ کریولیت صورت پذیرفت [۳]. فرایند برونایزینگ از مخلوط ترکیب بهینه پودر سیلیکونایزینگ و پودر برونایزینگ با درصد ترکیبات مختلف انجام شد (جدول ۱) و ترکیب نهایی انتخاب شد. دماه انجام تمام فرایندها 950°C به مدت ۴ ساعت در حالت بهینه بوده است. مبنای بهینه سازی فرایندهای فوق، ضخامت پوشش همراه با حداکثر سختی و شبیه تغییرات آن در نظر گرفته شده است.

برای متالوگرافی نمونه‌های مختلف، نخست آنها مان



(ب)



(الف)

شکل ۱ - ریزساختار مناطق مختلف لایه سیلیکونایز حاصل از ترکیب پودر $\text{Fe-Si} \% ۹۰ + \text{NH}_4\text{Cl} \% ۱۰$ (ترکیب ردیف ۱ جدول ۱) (الف) لایه سیلیکونایز، (ب) فازهای ایجاد شده در مرز دانه زیرلایه

که مشخص است لایه‌های برایدی کاملاً دندانه دار بوده و از تردی نسبتاً بالایی برخوردارند، شکل (۷). انجام تحلیل XRD از فولادهای برونایز شده، تنها فاز Fe_3B را در لایه سطحی مشخص کرد، شکل (۸). پروفیل سختی نمونه‌های مذکور نیز در شکل (۹) آورده شده است.

۳-۳ نمونه‌های بروسیلیکونایز شده

انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان با استفاده از ترکیب ردیف (۱۱) جدول (۱)، ریزساختاری مطابق با شکل (۱۰) را ایجاد می‌کند. همان‌گونه که مشخص است ضخامت لایه بروسیلیسایدی ایجاد شده حدود $55 \mu\text{m}$ است. شکل (۱۱) لایه بروسیلیکونایز 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 بروسیلیکونایزینگ شده‌اند، از عملیات لایه‌برداری و سپس آزمایش XRD استفاده شده است. شکل (۱۲) نتایج حاصل را در نواحی مختلف لایه نشان می‌دهد. از لایه‌های بروسیلیکونایزینگ مذکور، تحلیل نقطه‌ای EDAX نیز در فوائل مختلف لایه به دست آمد و نتایجی منطبق بر شکل (۱۳) حاصل شد. همچنین نمودار شبیه ریزسختی نمونه‌های فولادی

سیلیکونایزینگ (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 سیلیکونایزینگ، 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 سیلیکونایز شده مشخص شده است. همان طوری که پیداست، فازهای به دست آمده از این فرایند عبارت‌اند از Fe_5Si و Fe_5Si_3

با اندازه گیری ریزسختی در فوائل مختلف لایه‌های سیلیکونایز، 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 حداقل HV ۶۰۰ اندازه گیری شده است.

۴-۳ نمونه‌های برونایز شده

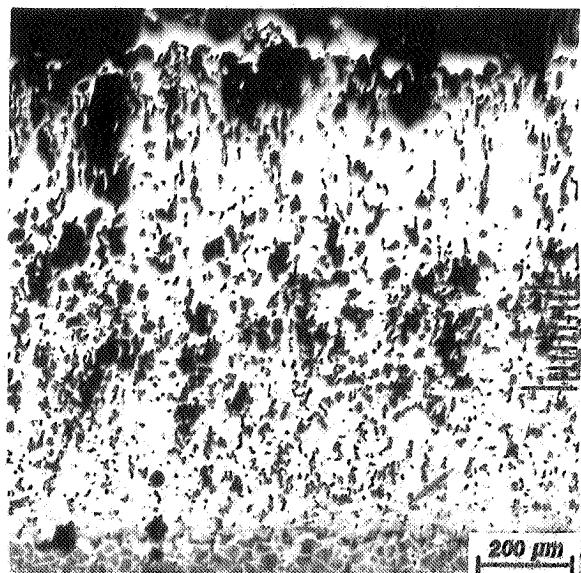
شکلهای (۶) و (۷) ریزساختار لایه برایدی ایجاد شده از فرایند برونایزینگ ساده را در ترکیب بهینه نشان می‌دهند. همان‌طور

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 بادکردگی نمونه [۴، ۵، ۶] و درمورد فرایند بروسیلیکونایزینگ نیز ساختار میکروسکوپی، پروفیل سختی و خواص سایشی و تربیولوژیکی پوشش حاصله [۷] تحت تأثیر قرار می‌گیرند.

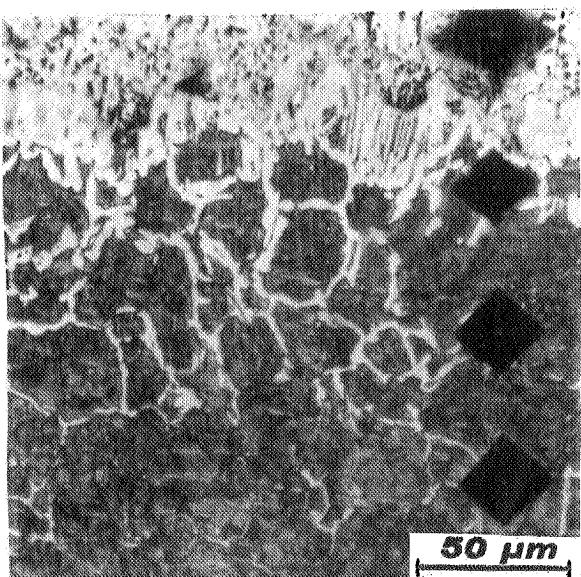
۱-۲ فرایند سیلیکونایزینگ

ترکیب پودر مناسب برای انجام فرایند سیلیکونایزینگ می‌تواند شامل سیلیسیم کریستالی [۸-۱۰] یا فروسیلیسیم [۵، ۷، ۸] (به جای ماده تأمین کننده عنصر) و هالیدهای مختلف آمونیم [۴، ۵، ۸] (به عنوان ماده فعال کننده) و خاک شاموت [۵، ۸] یا SiO_4 [۹، ۱۱] یا Al_2O_3 [۳] (به جای ماده پرکننده) باشد؛ تحقیقات نشان داده است 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 به عنوان فعال کننده پودر استفاده شده است. همچنین نوع ماده تأمین کننده عنصر، ترکیب فروسیلیسیم با درصد بالایی از عنصر سیلیسیم است. از آنجاکه 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 برونایزینگ از سوی محققان قبلی [۳]، نوع ماده پرکننده Al_2O_3 است، لذا همین ماده به عنوان عامل پرکننده مخلوط پودر فرایند سیلیکونایزینگ نیز استفاده شده است. همچنین ترکیب پودرهای مختلفی از درصدهای متفاوت مواد تشکیل دهنده، 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 تأمین کننده عنصر و



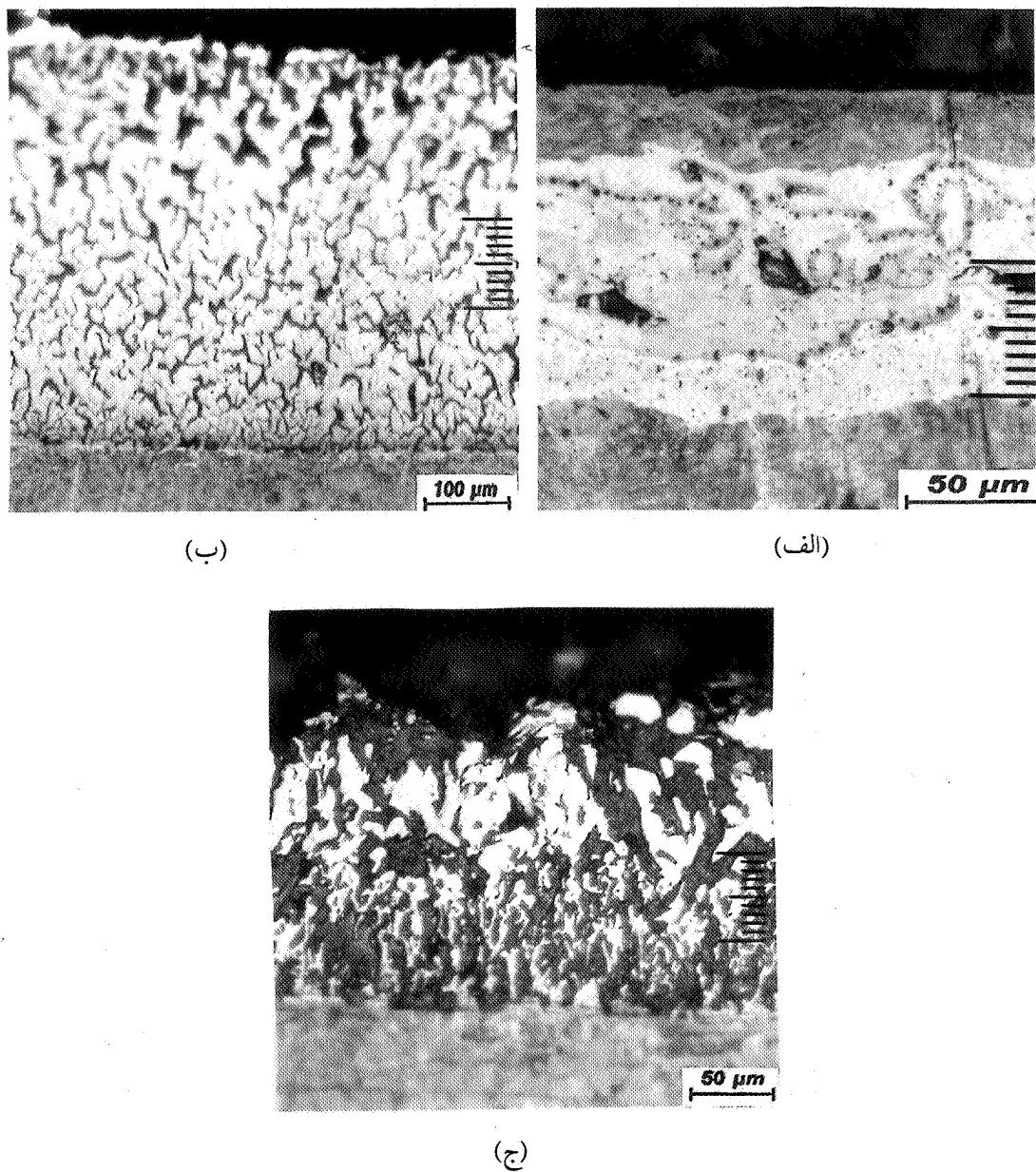
(الف)



(ب)

شکل ۲- ریزساختار مناطق مختلف لایه سیلیکونایز حاصل از ترکیب پودر ۷.۵۰% NH_4Cl + ۷.۵۰% (ترکیب ردیف ۳ جدول ۱) (الف) لایه سیلیکونایز، (ب) منطقه زیرلایه بروسیلیکونایز شده در شکل (۹) آورده شده است.

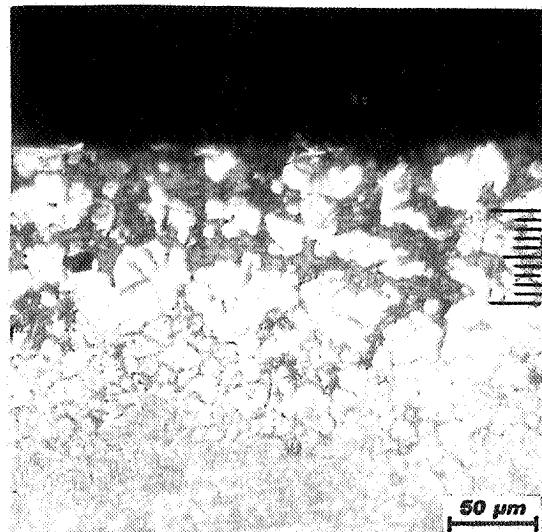
۴- بحث
اصولاً چگونگی انجام فرایندهای مختلف نفوذی به روش پودری، با به کار بردن سه ماده اصلی تأمین کننده عنصر، فعال کننده



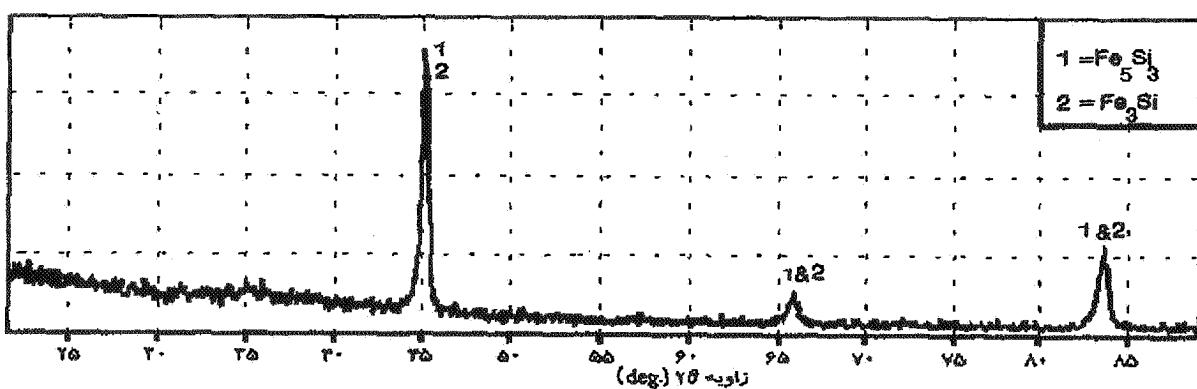
شکل ۳- تأثیر زمان عملیات بر ریزساختار لایه سیلیکوتایز (ردیفهای ۶ تا ۸ جدول ۱) (الف) ۲ ساعت ، (ب) ۳ ساعت ، (ج) ۴ ساعت

تطابق ترکیبات ردیفهای مختلف جدول (۱) (۱ تا ۱۰) با شکلهای میکروسکوپی مربوطه (۱) تا (۴)، نتیجه می‌شود که هر چه درصد فروسیلیسیم و NH_4Cl در مخلوط پودر کاهش می‌یابد (این کار با افزایش ماده خنثی Al_2O_3 انجام می‌شود)، از ضخامت لایه و تخلخل آن نیز کاسته می‌شود، به گونه‌ای که نهایتاً در مخلوط با ۰/۲٪ فروسیلیسیم و ۰/۲٪ NH_4Cl (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 ۱ mm و بسیار متخلخل حاصل خواهد شد، شکل (۱). با



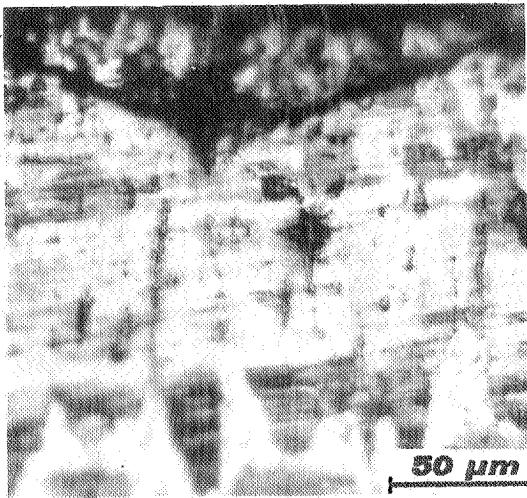
شکل ۴- ریزساختار لایه سیلیکونایز در ترکیب بهینه (ردیف ۱۰ جدول ۱)



شکل ۵- نتایج پراش پرتوایکس نمونه فولادی سیلیکونایز شده در ترکیب $\text{Fe-Si } \% ۵۰ + \text{NH}_4\text{Cl } \% ۵۰$

با استفاده 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 می‌شود و زمان عملیات را طولانیتر می‌کند. بنابراین با توجه به پیشنهاد اکثر محققان معمولاً محدوده دمایی 950°C تا 1200°C به کار گرفته می‌شود [۴] و [۸-۱۰] و در این محدوده، هر چه از دماهای پایینتر استفاده شود، مناسبتر است. لذا با توجه به این مطلب و با در نظر داشتن این مسئله که فرایند بهینه برونازینگ در

انجام بررسیهای لازم مشخص شد که بهترین حالت، هنگامی خواهد بود که مواد فروسیلیسیم و کلرید آمونیم با نسبت‌های مساوی به کار روند به گونه‌ای 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 می‌یابد. این نتیجه گیری منطبق بر تحقیقات محققان قبلی است [۴]. در نهایت می‌توان بیان کرد که میزان نفوذ عنصر سیلیسیم در قطعات فولادی از سرعت بالایی برخوردار است و برای کنترل نفوذ آن حتماً استقلال، سال ۱۷، شماره ۲، اسفند ۱۳۷۷

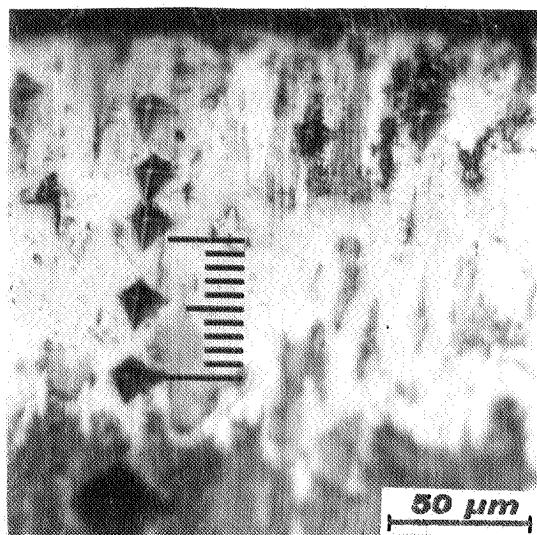


شکل ۷- ریزساختار لایه برونايز شده در دمای 950°C به مدت ۴ ساعت همراه با ترک ایجاد شده در اثر ایندتور دستگاه ریزسختی سنج

با انجام تحلیل XRD بر روی این لایه‌ها، مشخص می‌شود که لایه‌های به دست آمده از نوع Fe_3Si و Fe_5Si_3 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].

۲-۴ فرایند بروسیلیکونایزینگ

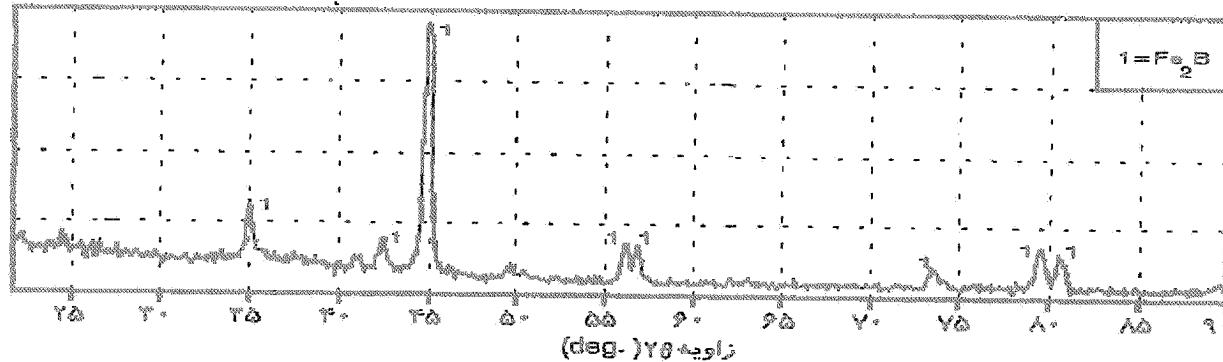
در فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان سرعت نفوذ بُر در آهن بیشتر از سرعت نفوذ سیلیسیم است. در نتیجه رشد پوشش نفوذی با تشکیل فازهای برایدی آغاز می‌شود و با افزایش غلظت سیلیسیم در لایه سطحی، رشد فاز براید کاهش می‌یابد [۷]؛ چراکه در این حالت عنصر سیلیسیم به عنوان یک مانع در جهت نفوذ عنصر بین نشین بُر عمل می‌کند. در این گونه فرایندها هدف اصلی، دست یافتن به لایه‌هایی با خواص سایشی و تربولوژیکی بالاست و چنین هدفی تنها با آلیازی کردن برایدهای آهن با سیلیسیم به دست می‌آید و از سوی دیگر قراردادن 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



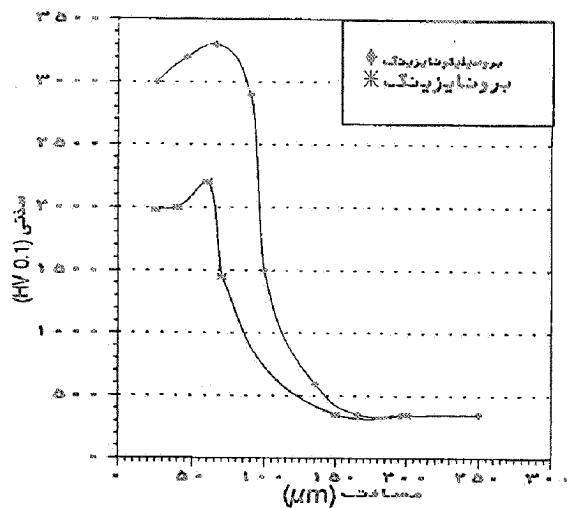
شکل ۶- ریزساختار لایه برونايز شده در دمای 950°C به مدت ۴ ساعت

دمای عملیاتی 950°C است [۳]، دمای انجام فرایند سیلیکونایزینگ، 950°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 آلومنیم (ردیفهای ۶ تا ۸ جدول ۱) به کار گرفته شد و حالت‌های 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 $40 \mu\text{m}$ 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).

به طورکلی 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 $2/5\% \text{ فروسیلیسیم} + 2/5\% \text{ کلرید آمونیم} + 95\% \text{ اکسید آلومنیم}$ (ترکیب ردیف ۱۰ جدول ۱) در دمای 950°C و به مدت ۴ ساعت عملی خواهد شد.



شکل ۸- نتایج پراش پرتو ایکس نمونه فولادی برونایز شده در دمای 950°C به مدت ۴ ساعت

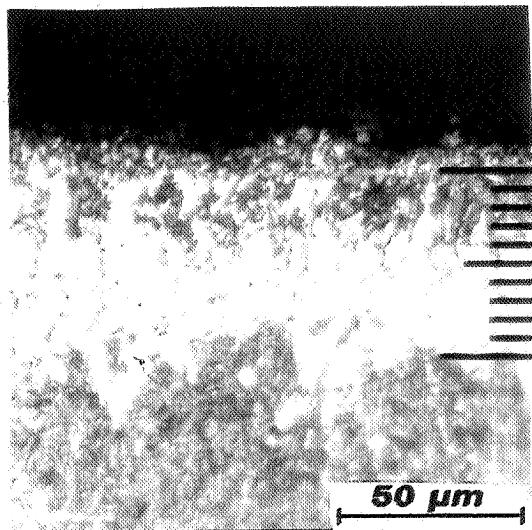


شکل ۹- شبیه ریزساختی نمونه های فولادی برونایز شده و بروسیلیکونایز شده (در ترکیب بهینه)

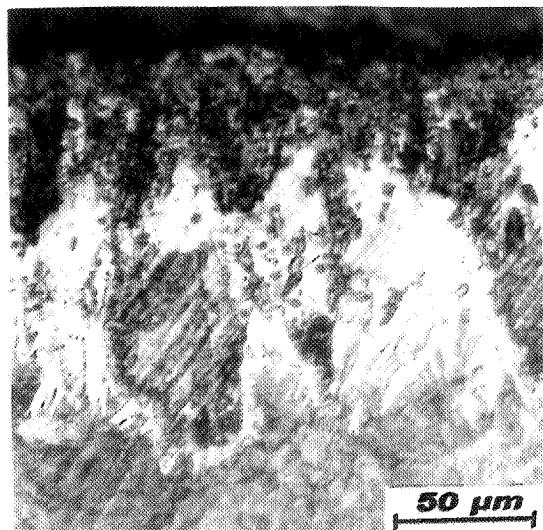
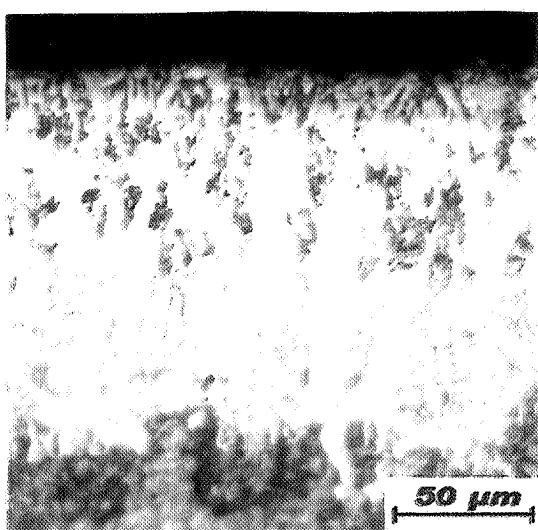
در این تحقیق برای رسیدن به فرایند بهینه بروسیلیکونایزینگ همزمان، در ابتدا فرایندهای بهینه برونایزینگ و سیلیکونایزینگ به طور مجزا به دست آمد و سپس فرایند بروسیلیکونایزینگ تحت این شرایط بهینه شد. قبلاً پارامترهای بهینه انجام فرایند سیلیکونایزینگ توضیح داده شد. در مورد فرایند برونایزینگ از نتایج محققان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

با توجه به شرایط بهینه انجام دو فرایند سیلیکونایزینگ و برونایزینگ، دما و زمان بهینه انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان، به ترتیب 950°C و ۴ ساعت انتخاب می شوند. بررسیهای بیشتر نشان داد با انتخاب دمای 1000°C و بالاتر، کیفیت سطحی قطعه به طور محسوسی کاهش می یابد و انتخاب

بروسیلیسايدی با کیفیت مطلوب از تکنیک نفوذ همزمان استفاده شده است، هرچند که برای پی بردن به صحبت موارد فوق، تکنیک متوالی نیز به کار رفته است. برای حفظ خواص سایشی بالای لایه های برونایز و از طرفی حذف تردی و شکنندگی آنها، بایستی فرایند بروسیلیکونایزینگ همزمان به گونه ای انجام شود که تا حد امکان برایدهای آهن با عنصر سیلیسیم آلیاژی شوند و میزان نفوذ سیلیسیم از حد حلایت برایدهای آهن تجاوز نکند. در غیر این صورت سیلیسايدهای مجزا تشکیل خواهد شد، اما از سوی دیگر حذف کامل سیلیسايدها نیز با آلیاژی شدن ضخامت کمی از برایدهای آهن توأم است و لذا پروفیل ساختی مناسبی از لایه های نفوذی به دست نمی آید [۷] و [۱۱-۱۳]. بنا بر این با در نظر گرفتن حالت بهینه ای از این موارد، می توان به لایه های نفوذی با کیفیت مطلوب دست یافت و رسیدن به چنین هدفی از تغییر پارامترهای مختلف انجام فرایند امکان پذیر خواهد بود.



شکل ۱۰- ریزساختار لایه بروسیلیکونایز ایجاد شده از مخلوط ۸۵٪ پودر برونایز + ۱۵٪ پودر سیلیکونایز
(ترکیب ردیف ۱۱ جدول ۱)

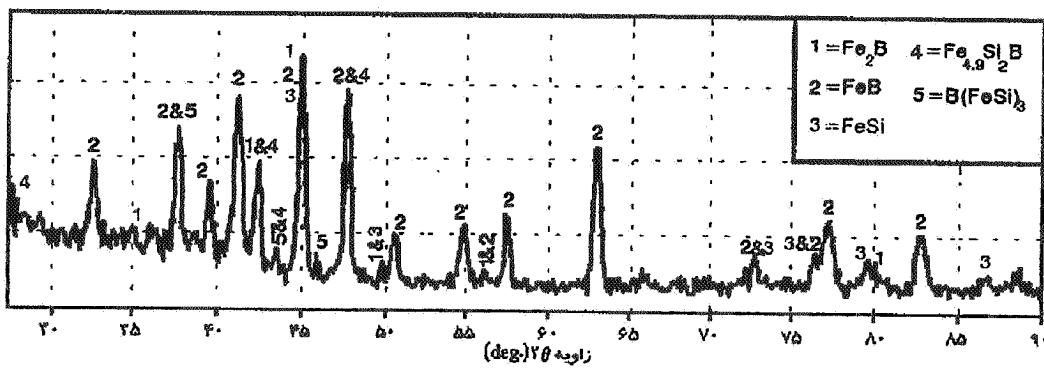


شکل ۱۱- تأثیر مقدار عامل سیلیکونایزینگ بر ریزساختار لایه بروسیلیکونایز. (الف) $20\% \text{NH}_4\text{Cl} + 80\% \text{Fe-Si}$ (ترکیب ردیف ۱۲ جدول ۱)، (ب) $50\% \text{NH}_4\text{Cl} + 50\% \text{Fe-Si}$ (ترکیب ردیف ۱۳ جدول ۱، ترکیب بهینه)

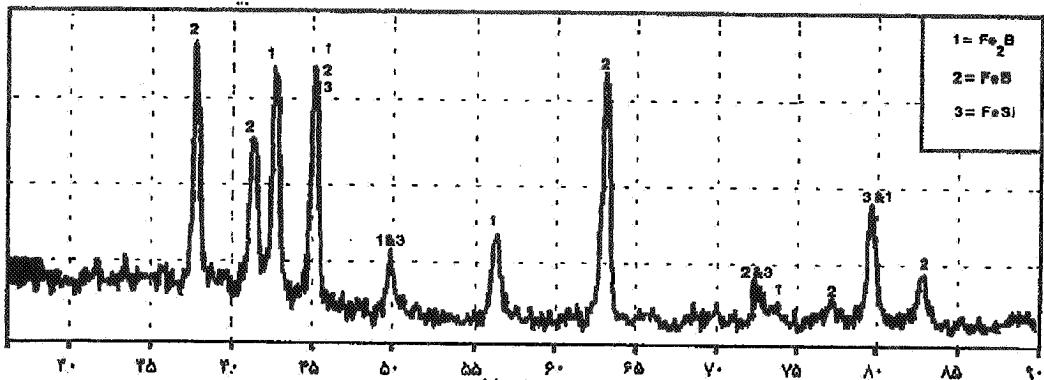
برونایز و افزایش بیشتر سختی و حذف تردی و شکنندگی آنها و نیز عدم کاهش ضخامت لایه‌های مذکور، عامل سیلیکونایزینگ باستی در محدوده ۵ تا ۲۰٪ ترکیب پودر باشد. در ردیفهای (۱۱) تا (۱۳) جدول (۱) برخی از ترکیبات به کار رفته معرفی شده‌اند. با تطابق ترکیبات مندرج در این جدول (ردیفهای ۱۱ تا ۱۳) و ریزساختارهایی به 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 [۱۱و ۱۲].

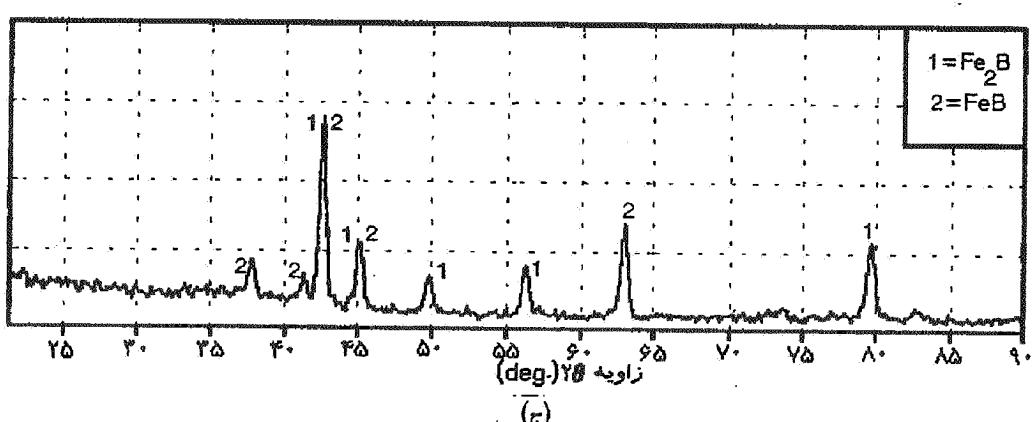
برای تعیین ترکیب پودر بهینه فرایند بروسیلیکونایزینگ از بهینه سازی همزمان عمق پوشش و سختی لایه استفاده شد. بنابراین همان گونه که قبلاً نیز بیان شد، برای حفظ مقاومت سایشی بالای لایه‌های



(الف)



(ب)

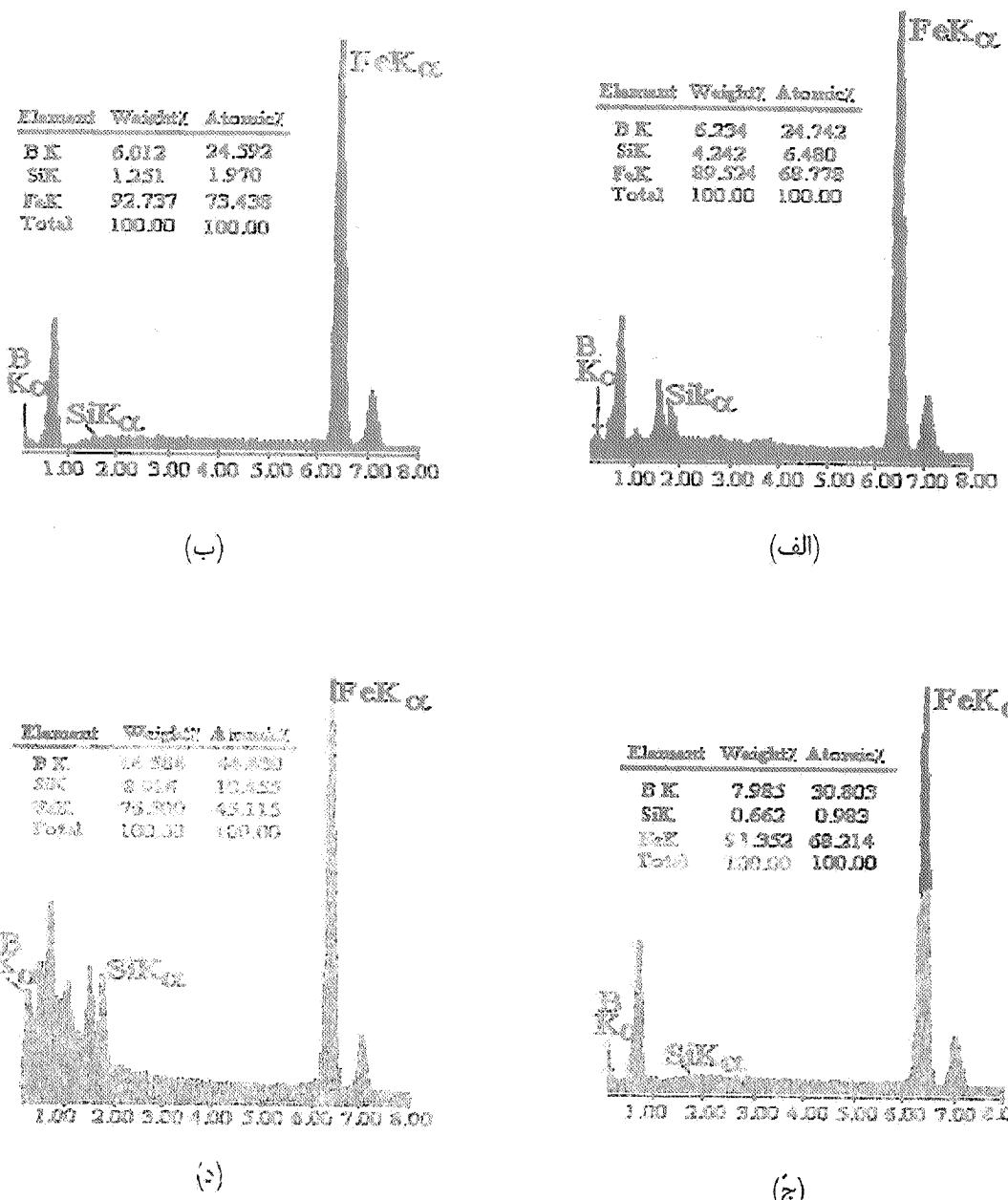


(ج)

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 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

سیلیسایدی 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



شکل ۱۳- تحلیل نقطه‌ای (EDAX) نمونه فولادی برسیلیکونایز 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

شکل (۱۱-ب) است. با تعیین پروفیل سختی و با توجه به ریزساختارهای حاصل از هر ترکیب، مشاهده می‌شود که همواره حداقل سختی در مناطقی ظاهر می‌شود که برایدهای آهن آلیاژی شده با سیلیسیم وجود دارند. بنابراین مخلوط پودری مناسب خواهد بود که حداقل ضخامت را هم‌مان با بیشترین برایدهای آهن آلیاژی ایجاد کند و لذا

استفاده شده و نتیجه‌ای منطبق بر شکل (۱۳-د) به دست آمده است. با کاهش عامل سیلیکونایزینگ 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

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 بروسیلیکونایزشده و عدم وجود آن در فولادهای برونایز شده (با اسید بوریک)، رفتار تربیولوژیکی 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 HV ۲۲۰۰ در فاصله μm ، از سطح است، در حالی که لایه‌های بروسیلیکونایز شده، در همین فاصله، مقدار سختی حدود HV ۳۲۰۰ از خود نشان می‌دهند؛ با توجه به شکل (۱۱-ب)، این منطقه جایی است که Fe₃B 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. بنابر این مشخص می‌شود که برایدهای آهن اعم از Fe₃B و Fe₂B هنگامی که با سیلیسیم آلیاژی می‌شوند، سختی آنها تا حد قابل توجهی (حدود HV ۱۰۰۰) افزایش می‌یابد. این نتیجه‌گیری با ادعای برخی از محققان [۱۲] که عنوان کردند FeB با سیلیسیم آلیاژی نمی‌شود و سختی آن نیز تغییری نمی‌کند، کاملاً متناقض است.

۵- نتیجه‌گیری

- به منظور حصول لایه‌های بروسیلیکونایز با خواص بهینه، بایستی همواره سعی کرد که میزان ایجاد سیلیسایدهای مجزا در لایه نفوذی کاهش یافته و در عوض برایدهای آهن آلیاژی افزایش یابد. چنین خصوصیاتی با کنترل پارامترهای فرایند، حاصل می‌شود.
- تحت شرایط یکسان ضخامت لایه‌های بروسیلیکونایز

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 عمدۀ عبارت‌اند از: Fe₃B، FeSi₃B، Fe₂B و Fe₂Si شکل (۱۲-الف)؛ پس از حدود $30 \mu\text{m}$ لایه برداری، تنها فازهای FeB و Fe₂Si و Fe₃B مشاهده می‌شوند، شکل (۱۲-ب) و با برداشتن $60 \mu\text{m}$ از سطح، تنها فاز عمدۀ موجود Fe₃B 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 Fe₃Si و Fe₂Si است. اما در رابطه با فرایند بروسیلیکونایزینگ از آنجایی که در واقع دو نوع پور فعال کننده (کلرید آمونیم و کربیولیت) به کار رفته است و کربیولیت نیز می‌تواند نقش فعال کننده فروسیلیسیم را داشته باشد، لذا انتظار می‌رود که نوع فازهای سیلیسایدی به دست آمده نیزیا آنچه که در فرایند سیلیکونایزینگ به دست آمد، متفاوت باشد. ذکر برخی از فازهای سیلیسایدی فوق نظری ترکیبات Fe-B-Si و FeSi و نیز توسعه 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 [۱۲ و ۱۱، ۷].

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 Fe₃B است و فاز ترد و شکنندۀ FeB در این گونه لایه‌ها وجود ندارد. اما با انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ، مشخص می‌شود که در صد قابل توجهی از لایه نفوذی، فاز FeB

فرایند، زیاد می شود.

تشکر و قدردانی

از آنجا که مراحل عملی این تحقیق در آزمایشگاههای دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشترا و دانشگاه صنعتی اصفهان انجام پذیرفته است، لذا از مساعدت و همکاری مسئولان ذیربیط تشکر و قدردانی به عمل می آید.

کمتر از ضخامت لایه های برونایز است.

۳- با انجام فرایند بروسیلیکونایزینگ، ضمن حفظ خواص مطلوب لایه های برونایز، تردی این لایه ها نیز تا حد قابل توجهی کاهش یافته و مقاومت به سایش افزایش می یابد؛ این امر علی رغم وجود فاز Fe_xB در کنار فاز Fe_yB است.

۴- با انجام فرایند برونایزینگ، لایه های برایدی از سختی نسبتاً بالایی برخوردارند و در عین حال ترد و شکننده اند.

۵- با انجام فرایند سیلیکونایزینگ لایه هایی ترد و متخلخل بر روی فولاد به وجود می آید که میزان تردی و تخلخل آنها با افزایش میزان ماده 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 لایه های سطحی و رفتار تربیولوژیکی فولادهای کربنی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۶.
۳. طرقی نژاد، م. ر، "تأثیر عملیات کربو برونایزینگ بر ساختار میکروسکوپی و رفتار تربیولوژیکی 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. Udvovitskiy, 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-SiO₂-Cr₂O₃-NaF Alloy," *Russian Metallurgy*, Vol. 3, pp. 176-181, 1991.
11. Spiridonova, I. M., and Alkema, V.G., "Borosili-conizing 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 Commerical 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