

# بررسی تاثیر زیرلایه فولادی بر تشکیل پوشش های کاربیدی کروم و وانادیم با روش نفوذ فعال حرارتی

علی اکبر قادی<sup>۱</sup>، حسن ثقفیان<sup>۲</sup>، منصور سلطانیه<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

\*عهده دار مکاتبات: Mansour\_soltanieh@iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۹/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۸)

**چکیده:** در این تحقیق، به بررسی تاثیر زیرلایه در تشکیل پوشش های کاربیدی کروم و وانادیم با استفاده از روش نفوذ فعال حرارتی پرداخته شده است. پوشش دهی روی زیرلایه H13 در دو حمام اکسیدی و فلزی با نسبت مولی کروم به وانادیم ۳، در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۱۴ ساعت صورت گرفته است. نتایج نشان داد فازهای کاربیدی پوشش شامل کاربیدهای کروم ( $Cr_3C_2$ ،  $Cr_7C_3$ )، کاربید وانادیم ( $V_8C_7$ ) و همچنین فاز  $Cr_2VC_2$  بود. ضخامت پوشش تشکیل شده روی نمونه H13 در حمام فلزی و اکسیدی به ترتیب برابر  $8/0 \pm 5/5$  و  $6/0 \pm 5/5$   $\mu m$  بود. میزان مناطق غنی از وانادیم به مناطق غنی از کروم تشکیل شده به عنوان پوشش روی زیرلایه H13 کمتر از میزان مولی نسبت وانادیم به کروم در حمام فلزی بود. نتایج پوشش دهی در این تحقیق با نتایج مربوط به پوشش دهی در شرایط یکسان روی فولاد ساده کربنی CK45 مقایسه شد. ضخامت پوشش و درصد توزیع مناطق غنی از کروم و وانادیم به شدت تحت تاثیر نوع زیرلایه بوده ولی درصد توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش تحت تاثیر زیرلایه نبود.

## واژه های کلیدی:

پوشش کاربیدی کروم و وانادیم، نفوذ فعال حرارتی، زیرلایه فولادی، حمام اکسیدی و فلزی.

## ۱- مقدمه

شامل فولادها، چدن ها و سرامیک های کاربیدی می باشند. فلزات و آلیاژهایی که مقدار کربن کافی را نداشته باشند، قبل از عملیات پوشش دهی، کربن دهی می شوند. حداقل مقدار کربن در فولاد برای تشکیل لایه کاربیدی ۰/۳ در صد می باشد [۱-۸]. پوشش های کاربیدی سخت در روش نفوذ فعال حرارتی با سه روش زیر روی قطعات اعمال می گردد: (۱) روش حمام نمک مذاب [۴، ۶-۷، ۹-۱۸]، (۲) بستر سیال [۱۹-۲۲] و (۳) سمانتاسیون پودری [۲۳-۲۸].

روش نفوذ فعال حرارتی، روش پوشش دادن فولاد با لایه مقاوم به سایش از جنس کاربید است. در این روش، کربن داخل فولاد به سمت لایه رسوب شده از عناصر تشکیل دهنده کاربید (مانند وانادیم، نیوبوم، تانتالیوم، کروم) نفوذ کرده و با این عناصر در این لایه واکنش می دهد. سپس، پیوندی متالورژیکی و چسبنده و مترامک از کاربید عناصر مورد نظر روی سطح نمونه تشکیل می شود. بیشتر موادی که حاوی کربن می باشند، تحت عملیات نفوذ فعال حرارتی می توانند تشکیل لایه کاربید دهند. این مواد

در این تحقیق از روش حمام نمک مذاب استفاده شده است. بهترین نمک مورد استفاده، نمکی با نام تجاری بوراکس و فرمول شیمیایی  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  می باشد. از این نمک به همراه عناصر تشکیل دهنده کاربرد به صورت پودر خالص و یا فروآلیاژی و در بعضی موارد با احیا کننده مناسب برای پوشش دهی استفاده می شود. دما و زمانی که برای حمام نمک در نظر گرفته می شود، به نوع ماده ای که باید پوشش داده شود، عنصر نفوذی و ضخامت پوشش مورد نیاز بستگی داشته و معمولاً در محدوده دمایی ۱۱۵۰-۸۵۰ درجه سانتیگراد و در محدوده زمانی هشت دقیقه تا چهارده ساعت قرار می گیرند [۴-۸]. عنصر کربن بالاترین تاثیر را روی فرایند پوشش دهی حمام نمک مذاب دارد (مقدار کربن موجود در فاز آستنیت، مورد نظر می باشد). لیو و همکارانش رابطه ی بین نرخ رشد پوشش کاربرد و انادیم و نوع زیرلایه در فرایند TRD را به صورت زیر تعریف کرده اند:

$$L^2 = 4D_c X^2 t \quad (1)$$

که  $D_c$  ضریب نفوذ کربن در پوشش های کاربرد و انادیم ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) است. مقادیر  $X$  برای زیرلایه های مختلف در ۱۰۵۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد بین ۰/۰۷۲۷ و ۰/۰۷۶۸ می باشد [۲۹]. یانگ و همکارانش بیان کردند ضخامت پوشش های تشکیل شده کاربرد و انادیم در فرایند TRD نه تنها تحت تاثیر دمای عملیات و زمان غوطه وری قرار می گیرد، بلکه رابطه ی بین ضخامت پوشش و اکتیویته کربن در زیرلایه از یک قانون سهمی وار پیروی می کند که اکتیویته کربن از انواع مختلف زیرلایه تاثیر می پذیرد [۱۲].

پوشش های کاربردی ایجاد شده به روش TRD، گونه های مختلفی دارد و هر یک از این گونه ها خواص فیزیکی و مکانیکی سطحی منحصر به فردی دارند. برای مثال کاربرد و انادیم مقاومت به سایش و سختی بالایی دارد. از طرفی فرایند پوشش دادن و انادیم در حمام بوراکس به علت چسبندگی زیاد حمام به سطح زیرلایه سخت تر و زمان برتر از بقیه موارد است. همچنین این

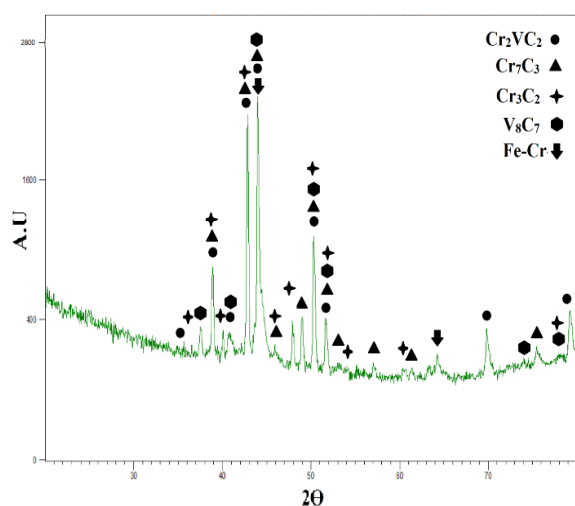
پوشش ها مقاومت به اکسیداسیون ضعیفی دارند. در مقابل، پوشش های کاربرد کروم دارای مقاومت به اکسیداسیون بسیار بالا می باشند. فرایند پوشش دهی کروم با حمام بوراکس به علت چسبندگی کمتر حمام به سطح زیرلایه آسان تر بوده، همچنین منابع کروم ده مانند فرو کروم کم کربن مورد استفاده در حمام نمک بسیار مقرون به صرفه تر از منابع و انادیم ده مانند فرو و انادیم است. از طرفی پوشش های کاربرد کروم مقاومت به سایش و سختی پایین تری نسبت به پوشش های کاربرد و انادیمی دارند. در نتیجه هر یک از این پوشش ها خواص سطحی متفاوتی دارند. علت استفاده از کاربردها به صورت چندتایی ر سیدن به خواص سطحی مطلوب از قبیل مقاومت به سایش عالی، داشتن سطح صاف، مقاومت به ترک، مقاومت به خوردگی بالا و اکسیداسیون است. بنابراین برای داشتن خواص مطلوبی از پوشش می توان به سمت ایجاد پوشش های کامپوزیتی کاربردی گام برداشت [۱۵، ۳۰-۳۳]. تحقیقاتی محدودی در زمینه ایجاد پوشش های مخلوط کاربردی با استفاده از روش حمام نمک مذاب صورت گرفته است. یکی از خلأ های موجود، بررسی تاثیر زیرلایه بر درصد توزیع فازی، میکروساختار و ضخامت پوشش های کامپوزیتی کروم و و انادیم می باشد. در این تحقیق پوشش های کامپوزیتی روی نمونه H13 با شرایط یکسان با تحقیق قبلی روی نمونه Ck45 [۱۵] بررسی شد و تفاوت های موجود در پوشش های کاربردی کروم و و انادیم ناشی از تفاوت زیرلایه مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

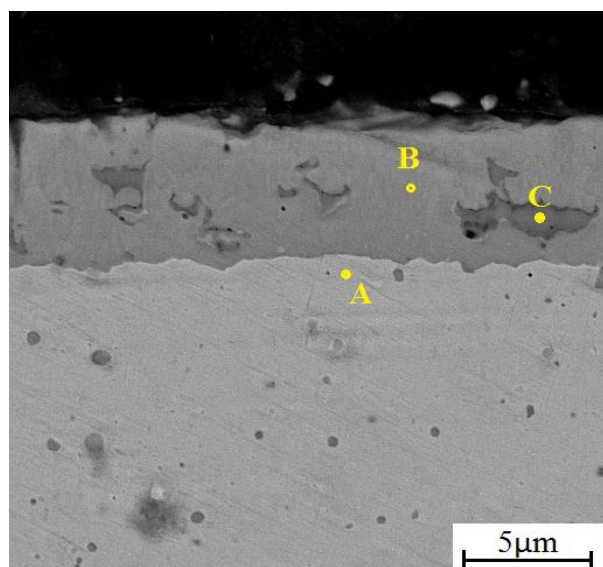
برای انجام این تحقیق، نمونه های مکعب مستطیل از جنس فولاد H13 با ابعاد  $10 \times 10 \times 5$  میلیمتر مکعب در نظر گرفته شده است که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است.

### ۳-۱- نتایج مربوط به نمونه فولاد H13 پوشش داده شده در حمام نوع اول (فلزی)

همانطور که در شکل (۱) مشاهده می گردد در پوشش دهی نمونه فولادی H13 در حمام نوع اول، فازهای تشکیل شده به عنوان پوشش، شامل فازهای کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ )، کاربید وانادیم ( $V_8C_7$ )، محلول جامد آهن-کروم و همچنین فاز  $Cr_2VC_2$  بود.



شکل (۱): آنالیز XRD روی نمونه فولاد H13 پوشش داده شده در حمام نوع اول



شکل (۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی حاصل از الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه فولادی H13 پوشش داده شده در حمام نوع اول

جدول (۱): ترکیب شیمیایی نمونه فولاد H13 مورد استفاده (Wt%)

Fe	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
Balance	۰/۴۱۲	۰/۳۵۶	۱/۰۱۰	۴/۹۳۱	۱/۲۶۰	۱/۰۱۱

برای انجام این تحقیق، دو سری حمام در نظر گرفته شد. سری اول حمام ها از ۲۰۰ گرم بوراکس به علاوه ۹ گرم پودر کروم خالص و ۹ گرم پودر فرو وانادیم (آنالیز پودر در ۰ جدول ۲) تهیه شد. سری دوم حمام ها از ۲۰۰ گرم نمک بوراکس به علاوه ۱۴ گرم پودر  $Cr_2O_3$  و ۶ گرم پودر  $V_2O_5$  به عنوان کاربید ساز پایه اکسیدی به اضافه ۱۰ گرم پودر آلومینیوم خالص تهیه شد. اجزای تشکیل دهنده این دو حمام در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با هم مخلوط شده و به خوبی همزده شد. سپس نمونه بعد از پیشگرم در حمام ها غوطه ور شد. دمای کوره برای تمام آزمایش ها ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و زمان غوطه وری نمونه ها ۱۴ ساعت بود. شرایط آزمایش و ترکیب شیمیایی حمام کاملا یکسان با تحقیق قبلی روی نمونه CK45 در نظر گرفته شد [۱۵].

جدول (۲): ترکیب شیمیایی پودر فرو وانادیم (Wt%)

Fe	V	Si	C	S	P
Balance	۳۵/۴۲۹	۱/۱۶۴	۰/۲۸۲	۰/۰۲	-

برای بررسی با هدف مشاهده ی مورفولوژی دانه های کاربیدی، نمونه ها با یک محلول آبی شامل  $K_3[Fe(CN)_6]$  ۱٪ و KOH ۱۰٪ مورد اچ قرار گرفتند. به منظور پی بردن به نوع فاز یا فازهای تشکیل شده در پوشش از دستگاه تفرق سنجی اشعه ایکس (XRD, model: SmartLab X-ray Diffractometer) استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, model: Mira 3-XMU) نیز برای مطالعه میکروساختار نمونه های پوشش دهی شده استفاده شد. برای اندازه گیری توزیع فازی در پوشش، برنامه پردازش تصویر (ImageJ Analyzer software) مورد استفاده قرار گرفت.

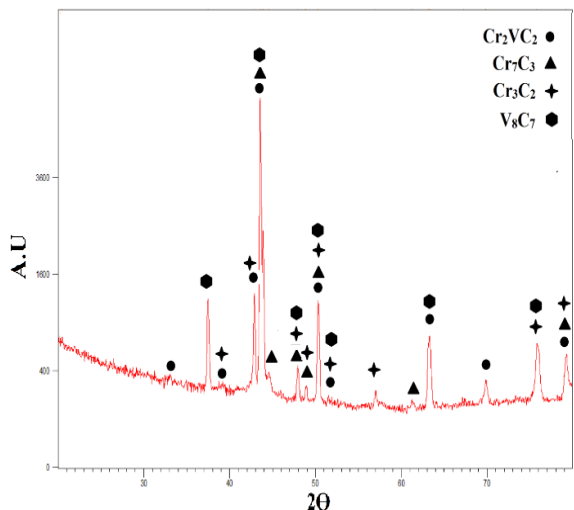
### ۳- نتایج و بحث

درصد اتمی آنالیز EDXS نقطه A مطابقت دارد، پیک های فاز محلول جامد در آنالیز پراش اشعه ایکس هم از زیر لایه بوده است و هیچ لایه محلول جامد به عنوان پوشش تشکیل نشده است. در تحقیقات گذشته نیز هیچ لایه ی محلول جامدی روی فولاد های آلیاژی گزارش نشده است [۱۲، ۱۶، ۱۸].

آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه B در پوشش کاربیدی با رنگ خاکستری کم رنگ، نشان دهنده ی ناحیه غنی از کاربید های کروم می باشد. آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه C با رنگ خاکستری پر رنگ نشان دهنده ی فاز غنی از کاربید و انادیم است. ضخامت پوشش در شکل (۲) حدود  $0.5 \pm 0.8$  میکرومتر است که از ضخامت تشکیل شده در حمام مشابه روی فولاد کربنی CK45 کمتر است [۱۵]. درصد توزیع فاز غنی از و انادیم و فاز غنی از کروم به ترتیب ۱۷٪ و ۸۳٪ می باشد.

### ۳-۲- نتایج مربوط به نمونه فولاد H13 پوشش داده شده در حمام نوع دوم (اکسیدی)

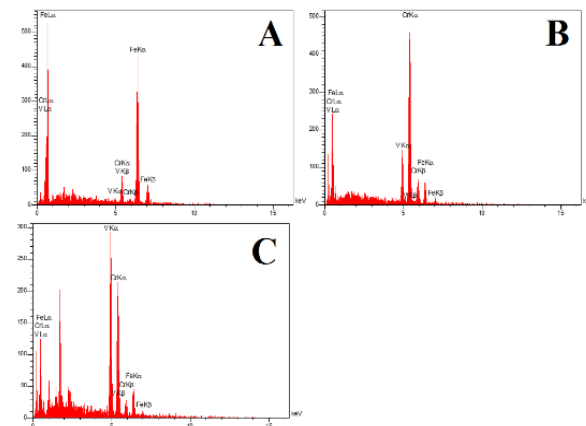
همانطور که در شکل (۳) مشاهده می گردد، در پوشش دهی نمونه فولاد H13 در حمام نوع دوم، فازهای تشکیل شده شامل فاز های کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ،  $Cr_7C_3$ )، کاربید و انادیم ( $V_8C_7$ ) و  $Cr_2VC_2$  است.



شکل (۳): آنالیز XRD روی نمونه فولاد H13 پوشش داده شده در حمام نوع دوم

در شکل (۲) تصویر میکرو سکوپ الکترونی حاصل از الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه فولادی H13 پوشش داده شده در حمام نوع اول، به همراه آنالیز نقطه ای EDXS در جدول (۳) آورده شده است.

جدول (۳): آنالیز نقطه ای EDXS از نقطه A تا C در شکل (۲)



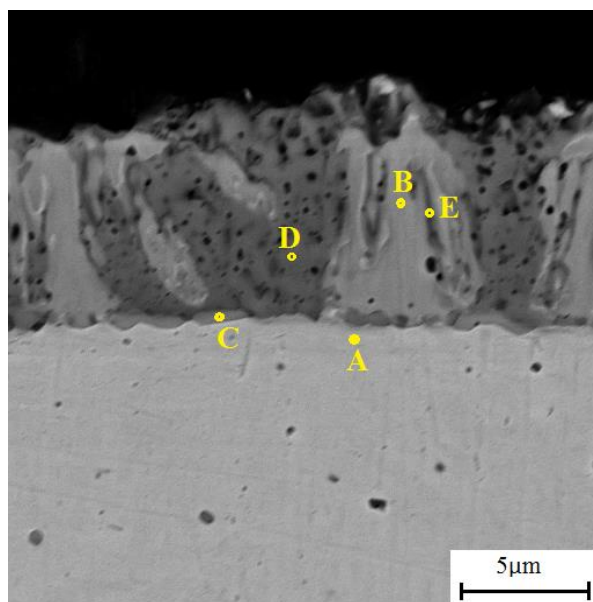
	A	B	C
	زیر لایه	منطقه غنی از کاربید کروم	منطقه غنی از کاربید و انادیم
Elt	at%	at%	at%
C	30.54	55.35	61.78
V	0.52	6.86	28.32
Cr	5.36	32.39	7.70
Fe	63.58	5.41	2.20
	100.00	100.00	100.00

با توجه به آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه A، لایه زیرین پوشش کاربیدی هست که درصد کروم حدود ۵/۳۶ درصد اتمی و درصد و انادیم حدود ۰/۵۲ درصد اتمی است. مقدار عنصر کروم در فاز زمینه آهن قابل توجه بوده، ولی درصد اتمی و انادیم در فاز زمینه آهن بسیار کم است. لایه متمایز محلول جامد آهن-کروم در (۲) به صورت واضح مشخص نیست، ولی پیک های فاز محلول جامد در آنالیز پراش اشعه ایکس (۱) مشخص شده است. با توجه به ترکیب فولاد H13 ارائه شده در جدول (۱) می توان نتیجه گرفت که آنالیز EDXS از نقطه A نشان دهنده ترکیب زیر لایه فولادی است (درصد اتمی کروم در زیر لایه H13 با محاسبه تبدیل درصد وزنی به اتمی برابر ۵/۱۸ بود که با

	A	B	C	D	E
	زیرلایه	منطقه غنی از کاربید کروم	منطقه غنی از کاربید کروم	منطقه غنی از کاربید وانادیم	منطقه غنی از کاربید وانادیم
El t	at%	at%	at%	at%	at%
C	33.91	52.10	58.24	52.50	54.31
V	1.78	8.17	9.80	45.45	24.20
Cr	5.30	27.08	18.74	1.74	15.69
Fe	59.01	12.66	13.22	0.31	5.80
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	0	0	0	0	0

نقطه A مربوط به لایه زیرین پوشش کاربیدی است که درصد اتمی کروم ۵/۳۰ و درصد اتمی وانادیم ۱/۷۸ می باشد که تا حدودی نشان دهنده میزان کروم و وانادیم زیرلایه فولاد H13 است. از طرفی لایه متمایز محلول جامد آهن-کروم در شکل (۴) مشخص نشده است و همچنین پیک های فاز محلول جامد در آنالیز پراش اشعه ایکس مشخص نشده است، بنابراین هیچ لایه محلول جامدی تشکیل نشده است.

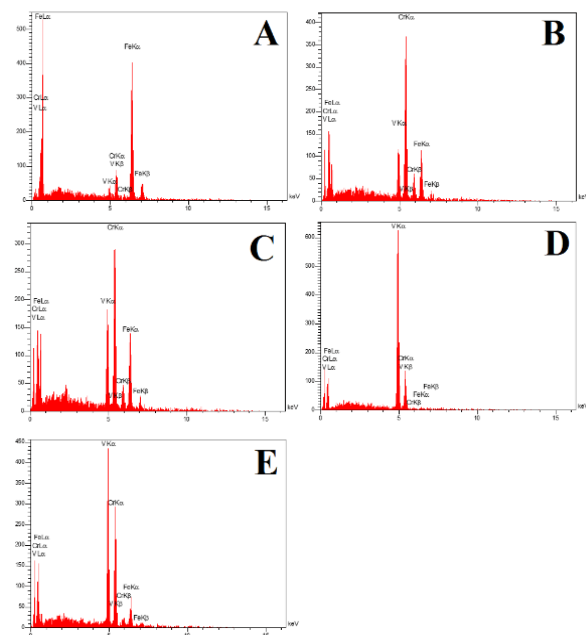
آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه B در پوشش کاربیدی با رنگ خاکستری کم رنگ ناحیه غنی از کاربید های کروم را نشان می دهد. با وجود این که ترکیب حمام شامل اکسید وانادیم و اکسید کروم بوده و هیچ ترکیب یا عنصری از آهن در حمام نبوده است، ولی درصد اتمی عنصر آهن در این نقطه از پوشش حدود ۱۲/۶۶ تعیین شد. این بدین معنی است که نفوذ آهن به داخل فاز غنی از کاربید کروم از داخل حمام صورت نگرفته است بلکه از زیرلایه می باشد. در نتیجه نفوذ آهن به علت شیب غلظتی از داخل زیرلایه H13 هم به مانند زیرلایه Ck45 به سمت پوشش های کاربیدی صورت گرفته است و به علت حلالیت بالا در فاز کاربید کروم به داخل این فاز نفوذ می کند [۳۵، ۳۴، ۱۵]. آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه C در پوشش کاربیدی با رنگ خاکستری کمی پر رنگ تر از ناحیه غنی از کاربید های کروم، با درصد اتمی کروم ۱۸/۷۴ و درصد اتمی وانادیم ۹/۸۰ نشان دهنده ی تشکیل فاز  $Cr_2VC_2$  می باشد. با توجه به آنالیز نقطه C،



شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی حاصل از الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه فولادی H13 پوشش داده شده در حمام نوع دوم

در شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی حاصل از الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه فولادی H13 پوشش داده شده در حمام نوع دوم، به همراه آنالیز نقطه ای EDXS در جدول (۴) آورده شده است.

جدول (۴): آنالیز نقطه ای EDXS از نقاط A تا E در شکل (۴)



که شرایط آزمایش و ترکیب شیمیایی حمام در هر دو نوع حمام یکسان در نظر گرفته شده است، تفاوت ناشی از ضخامت در هر حمام ناشی از تفاوت زیرلایه است. تنها فاکتور تاثیر گذار، زیرلایه کربن است که نقش موثری در ایجاد پوشش های کاربیدی ایفا می کند. یانگ به بررسی تاثیر زیرلایه در تشکیل پوشش های کاربید و انادیم روی زیرلایه های متفاوتی پرداخته است و مدلی را به صورت زیر ارائه کرده است (در جدول (۵) پارامترهای مربوط به این مدل تعریف شده است) [۱۲]:

$$l^2 = \frac{2}{\frac{\epsilon}{V_m} + \frac{1}{2} a_C^Y} a_C^Y D_{C,TRD}^{eff} t \quad (2)$$

جدول (۵): علائم اختصاری موجود در معادله ۰

علائم اختصاری	توضیح
L	ضخامت پوشش
$\epsilon$	نسبت اتمی C/V در پوشش کاربید و انادیم
$V_m$	حجم مولی کاربید و انادیم ( $\text{Cm}^3/\text{mol}$ )
$D_{C,TRD}^{eff}$	ضریب نفوذ موثر کربن در فرآیند TRD
$a_C^Y$	اکتیویته کربن در آستنیت
T	زمان
$\frac{2}{\frac{\epsilon}{V_m} + \frac{1}{2} a_C^Y}$	مقدار ثابت

طبق رابطه یانگ (معادله ۲) و جدول (۵)، مجذور ضخامت پوشش با اکتیویته کربن در آستنیت و ضریب نفوذ موثر کربن در فرآیند TRD رابطه مستقیم دارد. با قرار دادن این دو متغیر طبق جدول (۶) در معادله ۲، ضخامت پوشش تشکیل شده برای دو زیرلایه CK45 و H13 بایستی یکسان باشد (تحت شرایط زمانی و دمایی یکسان)، در حالی که ضخامت پوشش ایجاد شده روی نمونه CK45 در هر حمام مشابه اکسیدی و فلزی، بیشتر از نمونه H13 است که تطابق درستی با مدل یانگ ندارد [۱۲]. آنچه که

در این ناحیه نیز مناطق غنی از کاربید کروم با درصد کمتر کروم و درصد بیشتر و انادیم نسبت به ناحیه خاکستری کم رنگ، به صورت دانه های کشیده غیر پیوسته در راستای موازی با فصل مشترک پوشش و زیرلایه قرار دارد. آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه D منطقه غنی از فاز کاربید و انادیم را نشان می دهد که مقداری کروم در آن وجود دارد ولی درصد اتمی آهن در این منطقه بسیار کم است که نشان دهنده ی حلالیت کم آهن در این کاربید و انادیم است. این مناطق در لایه کاربیدی به صورت عمود بر فصل مشترک و هم راستا با مناطق غنی از کاربید کروم گسترانیده شده است. با توجه به شکل، توزیع فازهای کاربید کروم و و انادیم در کنار هم به صورت لایه لایه در کل لایه کاربیدی مشاهده می شود که با حالت مشابه خود روی نمونه CK45 تفاوت میکروساختاری فراوانی دارد [۱۵]. آنالیز نقطه ای EDXS در نقطه E بیانگر تشکیل یک فاز غنی از کاربید و انادیم در بین یک فاز غنی از کاربید کروم است.

نقاط مشکی دیگری به صورت غیر یکنواخت بیشتر در مناطق غنی از و انادیم مشاهده می شود که ناشی از تشکیل پوشش های کاربید و انادیمی هست. پوشش های کاربید و انادیم در هنگام تشکیل این گونه حفرات را ایجاد می کنند. این حفرات در قسمت کاربید کروم کمترند یا اصلاً وجود ندارد. علت را می توان در عدم نفوذ آهن در پوشش های کاربید و انادیمی دانست؛ در پوشش های کاربیدی کروم نفوذ آهن به داخل پوشش باعث پر شدن این حفرات در هنگام پوشش دهی می شود ولی به علت نفوذ کم آهن در مناطق کاربید و انادیم این حفرات مشاهده می شوند [۱۲، ۱۵، ۱۶، ۱۸]. ضخامت پوشش در شکل (۴) حدود  $0.5 \pm 0.6$  میکرومتر است که از ضخامت تشکیل شده در حمام مشابه روی فولاد کربنی CK45 کمتر است [۱۵]. درصد توزیع فاز غنی از و انادیم و فاز غنی از کروم به ترتیب ۴۰٪ و ۶۰٪ می باشد.

در حمام های فلزی و اکسیدی با شرایط یکسان از نظر ترکیب شیمیایی حمام، زمان و دمای پوشش دهی ضخامت پوشش های کاربیدی روی نمونه CK45 بیشتر از نمونه H13 است. از آنجایی

به کربن بیشتری نسبت به کاربید های کروم  $Cr_3C_2$  و  $Cr_7C_3$  نیاز دارند، و از طرفی، در نمونه H13 کربن نفوذ کرده به سطح مقدار کمتری نسبت به CK45 داشته است، بنابراین در صد مناطق غنی از وانادیم روی سطح نمونه H13 کمتر از CK45 بوده است.

در حمام اکسیدی نسبت مناطق غنی از وانادیم به مناطق غنی از کروم تشکیل شده به عنوان پوشش روی زیرلایه CK45 و H13 بیشتر از میزان مولی نسبت وانادیم به کروم در حمام بود. در حمام اکسیدی به علت استفاده از اکسیدهای  $Cr_2O_3$ ،  $V_2O_5$  و احیا کننده آلومینیوم به عنوان منابع عناصر کاربیدساز برای پوشش دهی، به علت پایدار بودن اکسید کروم نسبت به اکسید وانادیم، احیای آن توسط آلومینیوم به مقدار کمتری صورت می گیرد. بنابراین میزان وانادیم به کروم احیا شده توسط آلومینیوم به نسبت بیشتری از میزان اکسید وانادیم به اکسید کروم اضافه شده به حمام است، در نتیجه میزان مناطق غنی از وانادیم به مناطق غنی از کروم بیشتر از نسبت اکسید وانادیم به اکسید کروم اضافه شده به حمام است.

در آنالیز نقشه ای شکل (۵)، توزیع عناصر کروم و وانادیم و همچنین آهن و کربن به خوبی نشان داده شده است. به علت انتخاب ترکیب حمامی که میزان اکسید کروم آن در پودرهای اضافه شده به حمام بیشتر از میزان وانادیم بوده، فاز زمینه مناطق، غنی از کروم بود. در ناحیه غنی از کاربید کروم درصد قابل توجهی عناصر وانادیم و آهن وجود داشت. از طرفی دیگر، در ناحیه غنی از وانادیم نیز عنصر کروم وجود داشت، اما درصد عنصر آهن در آن پایین بود. علت این امر را می توان به حلالیت کم آهن در کاربید وانادیم مرتبط دانست [۳۴، ۳۵]. همچنین حجم بالای نفوذ آهن به مناطق غنی از کروم نشان دهنده نفوذ آهن از زیرلایه به سطح پوشش کاربیدی است، زیرا در حمام هیچگونه عنصر آهنی وجود نداشته است. غلظت کربن در مناطق غنی از وانادیم بیشتر بود. توزیع عناصر در مناطق غنی از کاربید وانادیم و کاربید کروم به عنوان پوشش روی نمونه H13 مشابه با زیرلایه CK45 در حمام اکسیدی با شرایط یکسان بود [۱۵]، بنابراین نوع زیرلایه تاثیری در توزیع عناصر در پوشش های

در ضخامت پوشش تشکیل شده با فرآیند نفوذ فعال حرارتی مهم است مقدار کربن نفوذ کرده از زیر لایه به سطح برای تشکیل پوشش کاربید است، چون مقدار عناصر کاربیدساز به میزان کافی از داخل حمام تامین می شود. با وجود اینکه مقدار کربن در زیرلایه CK45 و H13 تقریباً با هم برابر است اما به علت وجود عناصر آلیاژی کروم، مولیبدن و وانادیم در زیرلایه H13 در دمای پوشش دهی، مقدار کربن کمتری نسبت به زیرلایه CK45، تمایل نفوذ به سطح برای تشکیل پوشش های کاربیدی دارند، زیرا مقدار کربن در آن دما با برقراری پیوند کاربیدی با عناصر آلیاژی در زیرلایه، برای نفوذ به سطح کاهش می یابد. بنابراین در زیرلایه H13 مقدار کربن کمتری به سطح نفوذ کرده و در نتیجه ضخامت پوشش تشکیل شده روی این زیرلایه کمتر از CK45 است.

جدول (۶): ضریب نفوذ موثر کربن در فرآیند و اکتیویته کربن در آستنیت در زیرلایه H13 و CK45

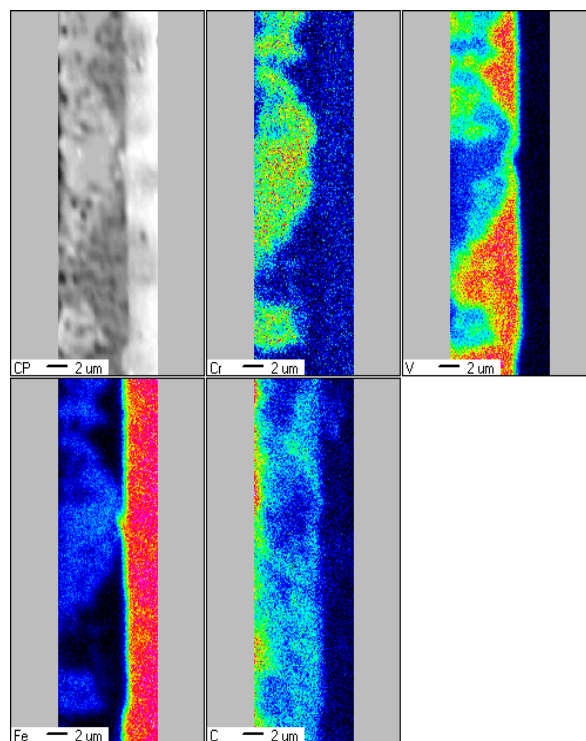
ردیف	جنس زیرلایه	اکتیویته کربن در آستنیت	ضریب نفوذ موثر کربن در فرآیند TRD
۱	H13	۰/۱۱۳	۰/۹۵
۲	CK45	۰/۲۳۰	۰/۴۵

در حمام فلزی میزان کروم اضافه شده به حمام از نظر مولی ۳ برابر وانادیم بوده است، از طرفی کروم اضافه شده به صورت پودر خالص و وانادیم اضافه شده به صورت فرووانادیم بوده است که ترکیبی از وانادیم و آهن می باشد. میزان مناطق غنی از وانادیم نسبت به مناطق غنی از کروم تشکیل شده به عنوان پوشش روی زیرلایه CK45 و H13 به ترتیب بیشتر و کمتر از میزان مولی نسبت وانادیم به کروم در حمام بود. با وجود این که شرایط حمام در دو حمام فلزی یکسان در نظر گرفته شده بود، اما میزان مناطق غنی از وانادیم تشکیل شده به عنوان پوشش در حمام فلزی روی نمونه CK45 بیشتر از نمونه H13 بود. علت را می توان به میزان کربن در سطح مشترک نمونه با حمام مربوط دانست. از آنجاییکه کاربید های وانادیم مانند  $V_8C_7$  برای تشکیل

کاربیدی نداشت.

#### ۵- مراجع

- [1] N. Komatsu, T. Arai & M. Mizutani, "Method of Chromizing in a fused salt bath", USA patent, No. 3671297, 1972.
- [2] N. Komatsu, T. Arai & Y. Sugimoto, "Method for a surface treatment of an iron, ferrous alloy or cemented carbide article", USA patent, No:39305751976.
- [3] T. Arai, "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan", J. Heat Treat., Vol. I, No. 2, pp. 15-22, 1979.
- [4] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto & Y. Ohta, "Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems," J. Mater. Eng., Vol. 9, No. 2, pp. 183-189, 1987.
- [5] T. Arai, "Behavior of nucleation and growth of carbide layers on alloyed carbide particles in substrates in salt bath carbide coating", Thin Solid Films, Vol. 229, No. 2, pp. 171-179, 1993.
- [6] T. Arai & S. Moriyama, "Growth behavior of vanadium carbide coatings on steel substrates by a salt bath immersion coating process", Thin Solid Films, Vol. 249, No. 1, pp. 54-61, 1994.
- [7] T. Arai, S. Moriyama & S. Moriyama, "Growth behaviour of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrates obtaining by salt bath immersion process", Thin Solid Films, Vol. 259, No. 1, pp. 174-180, 1995.
- [8] T. Arai, "The thermo-reactive deposition and diffusion process for coating steels to improve wear resistance", Thermochemical Surface Engineering of Steels, pp. 703-735, 2015.
- [9] X. J. Liu, H. C. Wang & Y. Y. Li, "Effects of rare earths in borax salt bath immersion vanadium carbide coating process on steel substrate", Surf. Coatings Technol., Vol. 202, No. 19, pp. 4788-4792, 2008.
- [10] Ghadi, M. Soltanieh & H. R. Karimi Zarchi, "Effect of Salt Bath Composition on the Chromium



شکل (۵): آنالیز نقشه ای EPMA از سطح مقطع نمونه فولادی H13 پوشش داده شده در حمام نوع دوم

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی تاثیر زیرلایه بر درصد توزیع فازهای کاربیدی، توزیع عنصری و ضخامت پوشش های کروم و وانادیم تشکیل شده با روش نفوذ فعال حرارتی پرداخته شده است. در حمام های فلزی و اکسیدی با شرایط یکسان از نظر ترکیب شیمیایی حمام، زمان و دمای پوشش دهی، ضخامت پوشش های کاربیدی روی نمونه CK45 بیشتر از نمونه H13 بود. در زیرلایه H13 به علت وجود عناصر آلیاژی، مقدار کربن کمتری به سطح نفوذ کرده و در نتیجه ضخامت پوشش تشکیل شده روی این زیرلایه کمتر از CK45 بود. درصد توزیع مناطق غنی از کروم و وانادیم به شدت تحت تاثیر مقدار کربن زیرلایه نفوذ کرده به سطح بود. درصد توزیع عناصر در مناطق غنی از کروم و وانادیم پوشش تحت تاثیر زیرلایه نبود.



- on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 505, pp. 15–18, 2010.
- [19] F. Chen & P. Lee, “Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a fluidized bed furnace”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 53, pp. 19–27, 1998.
- [20] P. C. King, R. W. Reynoldson, A. Brownrigg & J. M. Long, “Fluidized Bed CrN Coating Formation on Pre-nitrocarburized Plain Carbon Steel”, *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol. 13, No. 4, pp. 431–438, 2004.
- [21] C. Y. Wei & F. S. Chen, “Thermoreactive deposition/diffusion coating of chromium carbide by contact-free method”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 1, pp. 192–199, 2005.
- [22] P. C. King, R. W. Reynoldson, A. Brownrigg & J. M. Long, “Cr(N,C) diffusion coating formation on pre-nitrocarburised H13 tool steel”, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 179, No. 1, pp. 18–26, Feb. 2004.
- [23] U. Sen, “Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel”, *Thin Solid Films*, Vol. 483, No. 1–2, pp. 152–157, 2005.
- [24] U. Sen, “Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 86, No. 1, pp. 189–194, 2004.
- [25] S. Sen, “Influence of chromium carbide coating on tribological performance of steel”, *Mater. Des.*, Vol. 27, No. 2, pp. 85–91, 2006.
- [26] S. Sen, “A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique”, *Vacuum*, Vol. 79, No. 1–2, pp. 63–70, 2005.
- [27] U. Sen, “Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels”, *Mater. Des.*, Vol. 26, pp. 167–174, 2005.
- Diffusion on Plain Carbon Steels by TRD Process”, *Defect Diffus. Forum.*, Vol. 326–328, pp. 377–382, 2012.
- [11] Ghadi & M. Soltanieh, “Effect of carbon presence in the substrate and salt bath on the formation of chromium coating layers on steel through TRD process”, *Ceram. Process. Res.*, Vol. 16, No. 6, pp. 657–661, 2015.
- [12] X. Fan, Z. G. G. Yang, C. Zhang & Y. D. D. Zhang, “Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism”, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 208, pp. 80–86, Sep. 2012.
- [13] F. E. Castillejo, D. M. Marulanda & J. J. Olaya, “Production and characterization of niobium carbide coatings produced on tool steels by thermoreactive deposition / diffusion”, Vol. 22, pp. 189–195, 2014.
- [14] G. Khalaj, A. Nazari, S. M. M. Khoie, M. J. Khalaj, H. Pouraliakbar, S. Mohammad, M. Khoie & M. Javad, “Chromium carbonitride coating produced on DIN 1.2210 steel by thermo-reactive deposition technique: Thermodynamics, kinetics and modeling”, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 225, pp. 1–10, 2013.
- [15] Ghadi, M. Soltanieh, H. Saghafian & Z. G. Yang, “Investigation of chromium and vanadium carbide composite coatings on CK45 steel by Thermal Reactive Diffusion”, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 289, pp. 1–10, 2016.
- [16] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, Y. D. Zhang & H. Q. Che, “Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique”, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 205, No. 2, pp. 641–646, 2010.
- [17] H. R. K. Zarchi, M. Jalaly, M. Soltanieh & H. Mehrjoo, “Comparison of the Activation Energies of the Formation of Chromium Carbide Coating on Carburized and Uncarburized AISI 1020 Steel”, *Steel Res. Int.*, Vol. 80, No. 11, pp. 859–864, 2009.
- [18] X. S. Fan, Z. G. Yang, Z. X. Xia, C. Zhang & H. Q. Che, “The microstructure evolution of VC coatings

[28] Kurt, Y. Küçük & M. S. Gök, "Microabrasion wear behavior of VC and CrC coatings deposited by Thermo-Reactive Diffusion technique", Tribol. Trans., Vol. 57, pp. 345–352, 2014.

[29] X. Liu, H. Wang, D. Li & Y. Wu, "Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process", Surf. Coatings Technol., Vol. 201, No. 6, pp. 2414–2418, 2006.

[30] M. Biesuz & V. M. Sglavo, "Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel", Surf. Coatings Technol., Vol. 286, No. Aisi 4140, pp. 319–326, 2016.

[۳۱] م.م. غفاری، ح. پایدار و م. خانزاده قره‌شیران، "بررسی سختی و خواص سایشی در پوشش سخت پودری ایجاد شده در سیستم Fe-Cr-C-Mo به روش جوش کاری GTAW بر روی فولاد ساده کربنی"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، جلد یازده، شماره ۲، ص ۱۰۹–۱۲۲، تابستان ۱۳۹۶.

[۳۲] ا. امیر کاوئی و ع. سعیدی، "تولید پودر کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ) به روش‌های سنتز احتراقی و مکانوشیمیایی"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، جلد ۴، شماره ۱، ص ۴۷–۵۵، بهار ۱۳۸۹.

[33] N. Komatsu, T. Arai & H. Fujita, "Treating composition, forming a mixed carbide layer of Va-Group element and of chromium on a ferrous alloy surface and resulting product", USA Patent, No 42307511980.

[34] J. Bratberg & K. Frisk, "An Experimental and Theoretical Analysis of the Phase Equilibria in the Fe-Cr-V-C System", Metall. Mater. Trans. A, Vol. 35, pp. 3649–3663, 2004.

[35] Lee & D. Lee, "A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-V-C System", J. phase equilibria, Vol. 13, No. 4, pp. 349–364, 1992.

## Investigation of the effect of substrate on formation of chromium and vanadium carbide coatings by thermal reactive diffusion

Aliakbar Ghadi<sup>1</sup>, Hassan Saghafian<sup>2</sup>, Mansour Soltanieh<sup>3\*</sup>

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

2- Associate Professor, Center of Excellence for High Strength Alloys Technology, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

3- Professor, Center of Excellence for High Strength Alloys Technology, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

\*Corresponding author: Mansour\_soltanieh@iust.ac.ir

---

### Abstract

In this research, the effect of substrate on the formation of chromium- and vanadium carbide coating was studied by thermal reactive diffusion. The substrate of H13 steel was coated in two kinds of metal and oxide bath with molar ratio of Cr/V=3 for 14 hours at 1000°C. Carbide coatings including chromium carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), vanadium carbide ( $\text{V}_8\text{C}_7$ ) and the complex carbide phase of  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  were formed on H13 steel. The thickness of the carbide coating was  $8.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  and  $6.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ , respectively in metal bath and oxide bath. The amount of vanadium- to chromium- rich regions in the carbide coating was less than the ratio of vanadium to chromium content in the metal bath. The results of coating in the present study was compared to the results of coating in a similar condition on Ck45 steel. The type of substrate had an important role on the coating thickness and the phase distribution of vanadium- and chromium- rich regions. However, the element distribution in the coating was not affected by the kind of substrate.

### Keywords:

Chromium and Vanadium Carbide Coating, Thermal Reactive Diffusion, Steel Substrate, Metal and Oxide Bath.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Aliakbar Ghadi, Hassan Saghafian, Mansour Soltanieh, Investigation of the effect of substrate on formation of chromium and vanadium carbide coatings by thermal reactive diffusion, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(2), 119-129.