

# پوشش کربونیتریدوانادیم به روش غوطه‌وری در حمام نمک

## دما پایین بر روی فولاد DIN 1.2510

سید محمد موسوی خوبی<sup>i</sup>; غلامرضا خلچ<sup>ii</sup>

### چکیده

با غوطه‌وری نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده در حمام نمک حاوی پودر فرروانادیم، لایه سخت و مقاوم به سایش کربونیتریدوانادیم در دماهای کمتر از  $700^{\circ}\text{C}$  بر روی قطعات فولادی شکل می‌گیرد. در این تحقیق، اثر زمان نیتروژن‌دهی، دما و زمان پوشش‌دهی، درصد وزنی و اندازه دانه پودر فرروانادیم بر ترکیب، ضخامت و سختی پوشش بر روی فولاد DIN 1.2510 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها مؤید این مطلب است که در همه حالات، ساختار پوشش شامل کربونیتریدوانادیم با ترکیب  $(\text{V}(\text{C},\text{N}) + \text{V}_2(\text{N},\text{C}))$  و کربونیتریدآهن-وانادیوم  $(\text{Fe-V})(\text{C},\text{N})$  است و با افزایش زمان نیتروژن‌دهی، درصد وزنی و ریزدانه شدن پودر فرروانادیم، ضخامت افزایش و سختی کاهش می‌یابد. اما با افزایش دما و زمان فرآیند، علاوه بر افزایش ضخامت، سختی نیز افزایش می‌یابد. توزیع سختی در طول لایه شبیه ملایمی دارد که این امر، منجر به ایجاد تطابق خوبی بین لایه و زیرلایه می‌شود.

### کلمات کلیدی

کربونیتریدوانادیم، پوشش سخت، پوشش دما پایین، حمام نمک.

## Low temperature salt bath coating of vanadium carbonitride on DIN 1.2510 steel

S. M. Mousavi Khoei, Gh. Khalaj

### ABSTRACT

By immersing initially nitrided steel into low temperature salt bath with ferrovanadium powder additive, a hard and wear resistant vanadium carbonotriide coating will be produced, known as the Thermo-Reactive Diffusion and Deposition (TRD) method. The aim of this project is to evaluate the effect of different coating parameters on producing vanadium carbonitride coating on DIN 1.2510 steel using low temperature TRD method. Results indicate that the structure of the coating consist of vanadium carbonitride in the form of  $\text{V}(\text{C},\text{N}) + \text{V}_2(\text{N},\text{C})$  and Iron-vanadium carbonitride in the form of  $(\text{Fe-V})(\text{C},\text{N})$ . Increasing ferrovanadium content in the bath along with the use of finer ferrovanadium powder and increasing nitriding time, results in a thicker layer with decreased surface hardness. However, increasing time in conjunction with higher temperature results in increased surface hardness. Hardness distribution from surface to substrate is diffuse, producing a good compatibility between coating and substrate.

### KEYWORDS

Vanadium carbonitride, Hard coating, Low temperature coating, Salt bath.

<sup>i</sup> استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>ii</sup> عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه؛ gh\_khalaj@yahoo.com

## ۱- مقدمه

یک منطقه قسمتی تغییر یافته (ناحیه نفوذی)، شامل نیتروژن در محلول جامد و توزیع گستردگی از نیتریدها و کاربیدهای است. در طی پوشش دهی TRD، اتمهای بین‌نشین به سطح مهاجرت می‌کنند و موجب تغییراتی در ریزساختار نزدیک سطح می‌شوند. این اثر به طور خلاصه توسط Chicco و همکارانش بررسی شده است [۳]. آنها متوجه کاهش کلی در عمق ناحیه نفوذی نیتروکربن دهی از ۱۶۰ میکرون به ۸۰ میکرون، تغییر شکل ظاهر کربونیترید در ناحیه نفوذی و محول کامل لایه ترکیبی اولیه شدند.

مدارکی وجود دارد که پوشش‌های سخت کربونیترید-وانادیوم می‌توانند در دماهای پایین (زیر  $700^{\circ}\text{C}$ )، با نیتروژن دهی یا نیتروکربن دهی پیش از عملیات TRD، صورت بگیرد. با غنی‌سازی سطح از اتمهای بین‌نشین در طی نیتروژن دهی یا نیتروکربن دهی، نزخ‌های بالاتر تشکیل پوشش TRD در دماهای پایین انتظار می‌روند.

مطالعه دقیق منابع دو نوع تحقیقات را نشان داد. اول تحقیق منتشر شده در متابع علمی توسط Ohta و همکارانش [۴] بود که پوشش کربونیتریدکروم با نیتروژن دهی و به دنبال آن عملیات TRD در  $700^{\circ}\text{C}$  در حمام نمک ایجاد می‌شود. آنها یافته که یک ناحیه سیاه در محدوده ۲-۴ میکرون درست زیر لایه پوشش قرار گرفته است که در آن آهن به عنوان عنصر اصلی مشاهده می‌شود. نفوذ نیتروژن از این منطقه به سطح دلیل ایجاد ناحیه سیاه فرض می‌شود و دیگری مجموعه‌ای از ثبت اختصار توسط Arrai و همکارانش در آزمایشگاه مرکز تحقیق و توسعه Toyota بود. نویسندهای ادعا کردند که لایه کربونیترید وانادیوم با ضخامت ۸ میکرون روی زیرلایه‌های نیتروژن دهی شده، پس از  $50^{\circ}\text{C}$  ساعت در  $570^{\circ}\text{C}$  در حمام بستر سیال شکل گرفته است [۵-۷].

فرایند TRD در این موارد می‌تواند با معادله زیر بیان شود:

$$V = V(N,C) + [N,C] \quad (2)$$

که  $[N,C]$  نشان‌دهنده نیتروژن و کربن در محلول جامد هستند.

عملیات بالا تمامی نیتروژن را که در طی نیتروژن دهی اولیه به درون ماده نفوذ کرده است تخلیه می‌کند. در پایان یک عملیات TRD طولانی، زیرلایه به چیزی شبیه ریزساختار اصلی اش بر می‌گردد و یک لایه سخت و نازک نیترید (یا کربونیترید) وانادیوم روی سطح را می‌پوشاند. استفاده از حمام‌های نمک باعث کاهش خطر اعوجاج، توزیع یکنواخت محیط مذاب و در نتیجه ایجاد پوشش یکنواخت در

ایجاد پوشش‌های سخت توسط نیترید، کاربید یا کربونیترید فلزات واسطه، روش مرسومی برای بهبود مقاومت سایش قطعات فولادی است. این امر با فرایندهای نشست فیزیکی از بخار<sup>۱</sup> (PVD) و نشست شیمیایی از بخار<sup>۲</sup> (CVD) قابل دست‌یابی است و هردو روش مزایا و معایب خاص خود را دارند. CVD معمولاً شامل فرایندهای دمای بالا ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) به منظور دست‌یابی به نشست یکنواخت عنصر پوشش است. اگرچه، این دماهای بالا ممکن است منجر به پیچش شدید در قطعات عملیات شده، شود. PVD که می‌تواند در  $500^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$  شکل بگیرد، زیر دمای تمپر فولادهای ابزار، به تجهیزات گران قیمت و پیچیده‌ای نیاز دارد. به دلیل مقدار محدود نفوذ که در طی فرایندهای نشست از بخار صورت می‌گیرد، چسبندگی پوشش ضعیفتر از عملیات نفوذی است.

روش دیگر پوشش‌های سخت، نشست و نفوذ فعال حرارتی<sup>۳</sup> (TRD) است، به طور معمول، این فرایند یک فرایند دمای بالاست، که در  $800^{\circ}\text{C}$ - $1200^{\circ}\text{C}$  صورت می‌گیرد. در TRD، یک کاربیدزا نظری Cr, V و Ti، با یک فرایند ترموشیمیایی روی سطح نشانده می‌شود و با کربن که از زیر لایه به سطح نفوذ کرده است، واکنش می‌دهد. نیروی حرکت نفوذ کربن، پایداری ترمودینامیکی ترکیبات سطحی ایجاد شده است. TRD می‌تواند در یک حمام نمک یا بستر سیال انجام شود [۱].

اثر دما و زمان بر ضخامت پوشش (d) با دو معادله زیر بیان می‌شود:

$$d^2 = k \cdot t \quad (1)$$
$$k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

که در این روابط: d ضخامت پوشش (cm)، t زمان (sec)، k ثابت سرعت رشد ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )،  $k_0$  قسمت ثابت k، انرژی فعال سازی (kJ/mol)، T دمای مطلق (K) و R ثابت گازها است. محدودیت اصلی فرایند TRD این است که زیرلایه فولادی باید شامل حداقل  $20\%$  وزنی کربن باشد و گرنه ضخامت پوشش به شدت محدود می‌شود. با این حال، نشان داده شده است که پوشش‌های کاربید، نیترید و کربونیترید وانادیوم، با پیش‌عملیاتی که سطح را از بین‌نشینها (کربن، نیتروژن) غنی می‌کند (کربن دهی، نیتروژن دهی، نیتروکربن دهی)، می‌توانند با نرخ سریع تری رشد کنند [۲]. نیتروژن دهی یا نیتروکربن دهی فولادها معمولاً یک لایه خارجی کاملاً تغییر یافته (لایه ترکیبی)، شامل کربونیترید آهن ( $\text{Fe}_{2-3}(N,C)$ ، نیتریدهای آلیاژی، و

به آرامی به آن اضافه شد. در آخر نمونه‌ها، بدون پیرسازی حمام، داخل نمک مذاب قرار گرفتند. به‌منظور یکنواخت‌سازی حمام مذاب، هر نیم ساعت یکبار، محلول توسط یک میله فولادی هم‌زده می‌شد. پس از گذشت زمان‌های ۲، ۶، ۱۰ و ۱۲ ساعت نمونه‌ها به آرامی از حمام خارج و در هوا سرد شدند. برای حذف نمک‌های چسبیده به سطح، فقط شست و شود ر آب گرم کافی است.

#### آزمایش‌های میکروسکوپی

سطح نمونه‌ها قبل از آزمایش میکروسکوپی تا حد ۰/۲ میکرون پولیش شد. جهت تعیین ضخامت پوشش، بعد از اج کردن نمونه‌ها، از یک میکروسکوپ نوری OLYMPUS مدل OLYMPUS-OSM-PMG3 مجهز به میکرومتر دیجیتالی با دقت ۰/۱ میکرون استفاده شد.

آزمایش ریز سختی‌سنگی با دستگاه ریزسختی‌سنگ SHIMADZU مدل M، تحت بار ۱۵ گرم و زمان بارگذاری ۱۵ ثانیه و بهروش ویکرز انجام شد. برای بررسی ترکیبات ایجاد شده در سطح، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه اشعه‌ایکس PHILIPS مدل PW1140/90 با لامپ آند مسی از نوع ۲۰/۲۰ PW2253 تحت شرایط جریان ۳۰ mA و ولتاژ ۴۰ kV استفاده شد.

به‌منظور بررسی نحوه توزیع عناصر در سطح، از آنالیز WDS توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی جاروبی (SEM)، Cambridge Stereo Scan 360 مدل Microspec و آشکارسان، شمارنده گاز تناسبی ساخت شرکت (Gas Proportional Counter) استفاده شد. برای شناسایی عناصر سنگین (Fe و V) از ولتاژ ۲۰ kV و کریستال LiF و برای عناصر سبک (N و C) از ولتاژ ۱۰ kV و کریستال LOD استفاده شد.

#### ۳- نتایج و بحث

##### ساختار پوشش

نتایج آزمایش‌ها ضخامت‌سنگی و ریز سختی‌سنگی در جدول (۱) و (۲) آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود؛ تغییرات درصد و اندازه دانه پودر و دما و زمان فرآیند تأثیر به‌سزایی روی ضخامت و سختی لایه ایجاد شده دارد.

تمام نقاط قطعه می‌شود. از مزایای این حمام‌ها، پایداری حرارتی خوب، سادگی و ارزان قیمت بودن تجهیزات و مواد اولیه است [۸۹].

در این تحقیق سعی شده است اثر زمان نیتروژن‌دهی، درصد وزنی و اندازه دانه پودر فرووانادیوم و همچنین دما و زمان غوطه‌وری بر ضخامت و سختی پوشش کربونیت‌رید وانادیوم مورد بررسی قرار بگیرد.

#### ۲- روش تحقیق

##### مواد اولیه

نمونه‌های اصلی مورد استفاده در انجام این پژوهش، از جنس فولاد ۱۲۵۱۰ (C ۰/۹۵، Mn ۱، Cr ۰/۵، V ۱، W ۰/۵، Si ۰/۲۵ و باقیمانده آهن، درصد وزنی) است. کلیه نمونه‌ها با استفاده از سمباده کاربیدسیلیسیم تا متش ۸۰۰ سمباده زده شده و در پایان به‌منظور چربی‌زدایی، در استن شستشو داده شدند. فرآیند پوشش کربونیت‌ریدوانادیم، شامل دو مرحله نیتروژن‌دهی و پوشش‌دهی است. مواد مورد استفاده در نیتروژن‌دهی شامل سیانید سدیم (NaCN)، کربنات سدیم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) و کلرید پتاسیم (KCl) و در حمام پوشش‌دهی شامل پودر فرووانادیم (NaCl)، کلرید سدیم (Fe-V)، کلرید سدیم (CaCl<sub>2</sub>) است.

##### روش انجام فرآیند

حمام نیتروژن‌دهی با ترکیب ۲۰٪ وزنی NaCN و ۴۵٪ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و ۵٪ KCl در دمای ۵۷۰°C به مدت ۱۲ ساعت پیرسازی (هوادهی) شد و سپس نمونه‌ها به مدت ۱/۵ ساعت درون حمام غوطه‌ور شدند [۱۰]. پس از عملیات نیتروژن‌دهی، نمونه‌ها در آب گرم کوئنچ شدند.

در این پژوهش از پودر فرووانادیوم حاوی ۸۰٪ وانادیوم استفاده شد و با توجه به نمودار تعادل فازی NaCl-CaCl<sub>2</sub> ترکیب یوتکنیک این دو نمک، به عنوان ترکیب حمام انتخاب شد [۱۱].

به‌منظور بررسی اثر دمای فرآیند، درصد وزنی و اندازه دانه پودر فرووانادیم، حمام پوشش‌دهی با ترکیب ۲۲٪ وزنی CaCl<sub>2</sub> ذوب و در دماهای ۵۰۰، ۶۲۵ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری و سپس پودر فرووانادیم با درصدهای وزنی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ و اندازه دانه‌های ۲۲۰ و ۵۰۰ مش

جدول(۱): تغییرات ضخامت و سختی پوشش بر حسب دما، درصد وزنی و اندازه دانه پودر فرووانادیوم.

(نیتروژن دهی اولیه ۳ ساعت در  $570^{\circ}\text{C}$ ، زمان پوشش دهی ۱۰ ساعت)

اندازه دانه فرووانادیوم (میلیمتر)	درصد وزنی فرووانادیوم	ضخامت ( $\mu\text{m}$ )			(سختی) (HV)
		$500^{\circ}\text{C}$	$625^{\circ}\text{C}$	$700^{\circ}\text{C}$	
۲۲۰	۱۰	۰/۹	۲/۰	۲/۵	(۲۰۰)
۲۲۰	۱۵	۱/۱۵	۲/۴	۴/۸	(۲۸۵)
۲۲۰	۲۰	۱/۴	۲/۸	۷/۰	(۲۷۸)
۵۰۰	۱۰	۱/۱	۲/۵	۵/۰	(۲۸۰)
۵۰۰	۱۵	۱/۴	۲/۰	۶/۸	(۲۷۱)
۵۰۰	۲۰	۱/۷ (۲۲۰)	۲/۵ (۲۴۱)	۷/۵	(۲۶۲)

جدول(۲): تغییرات ضخامت و سختی پوشش بر حسب زمان.

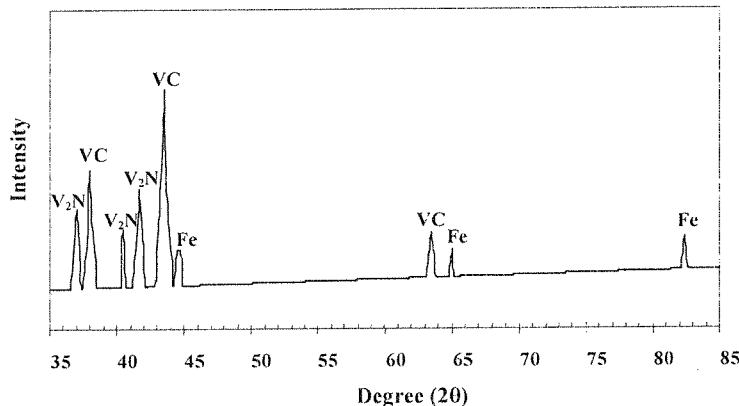
(نیتروژن دهی اولیه ۳ ساعت در  $570^{\circ}\text{C}$ ، دمای پوشش دهی  $700^{\circ}\text{C}$ )

اندازه پودر فرووانادیوم (میلیمتر)	درصد وزنی فرووانادیوم	زمان غوطه‌وری (h)	ضخامت ( $\mu\text{m}$ )	سختی (HV)
۵۰۰	۲۰	۲	۲	۲۴۰
۵۰۰	۲۰	۶	۴/۳	۲۵۴
۵۰۰	۲۰	۱۰	۷/۵	۲۶۲
۵۰۰	۲۰	۱۴	۸	۲۶۹

غلظت آهن کم است؛ اما در ناحیه خاکستری (لایه ترکیبی، منطقه b) غلظت وانادیم کم و غلظت آهن زیاد است. کربن و نیتروژن نیز در هر دو لایه نسبتاً غنی هستند.

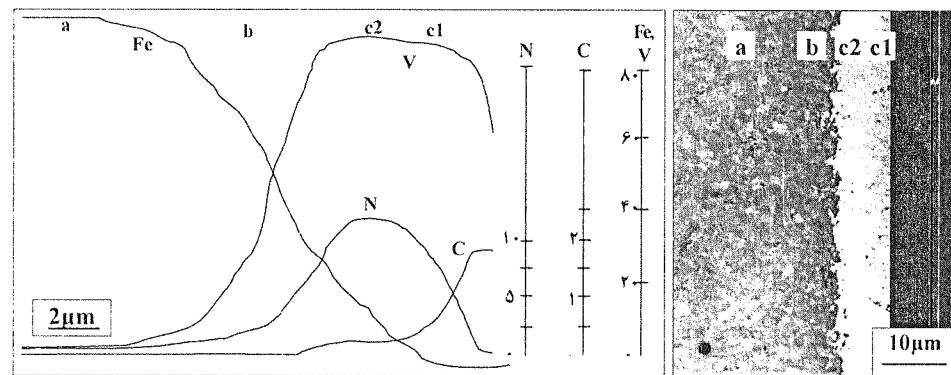
شکل(۱) نتیجه حاصل از آنالیز اشعه ایکس را برای نمونه پوشش داده شده، نشان می‌دهد. بررسی طیف‌های فوق نشان‌دهنده حضور ترکیبات  $\text{VC}$  و  $\text{V}_2\text{N}$  در سطح است.

شکل(۲) نتیجه آنالیز WDS و نیمرخ نمونه را نشان می‌دهد. با دقت در تغییرات عناصر دیده می‌شود که در لایه سفید (ناحیه نفوذی، منطقه c1 و c2) غلظت وانادیم زیاد و



شکل (۱): آنالیز XRD پوشش کربونیتریدوانادیم (فرووانادیم: ۲۰٪ و ۵۰٪،  $700^{\circ}\text{C}$  و ۱۰ ساعت)





شکل(۲): ریزساختار و تغییر غلظت عناصر در پوشش کربونیتریدوانادیم فولاد ۱۰۵۱۰، فرووانادیم: ۲۰٪ و ۵۰۰متش؛ ۷۰۰°C و ۱۰ ساعت (نیتروژن دهی: ۳ ساعت و ۵۷۰°C)

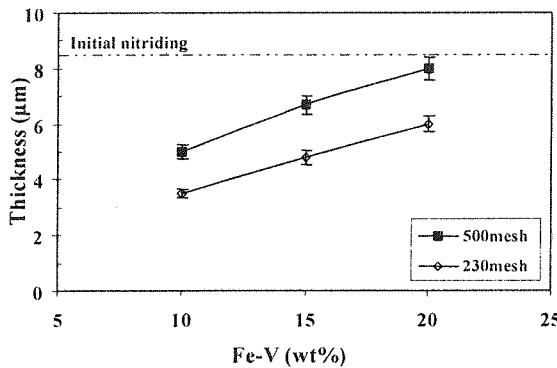
کاربید وانادیوم (VC) نیز می‌تواند به‌نوبه خود دارای نیتروژن باشد و از این‌رو به‌صورت کربونیترید وانادیوم (V<sub>2</sub>(C,N)) شناخته می‌شود. به‌همین ترتیب لایهٔ خاکستری رنگ نیترید آهن-وانادیم نیز دارای کربن است و به‌صورت کربونیترید آهن-وانادیم (Fe-V)(N,C) نشان داده می‌شود. در نتیجهٔ پوشش کربونیتریدوانادیم شامل سه لایهٔ است: (۱) V<sub>2</sub>(C,N) در سطح (منطقهٔ c1)، (۲) V<sub>2</sub>(N,C) در داخل لایهٔ نفوذی (منطقهٔ c2) و (۳) ترکیب کربونیترید آهن-وانادیم در لایهٔ ترکیبی (منطقهٔ b).

#### تأثیر پارامترهای مختلف پوشش‌دهی بر تشکیل پوشش درصد وزنی

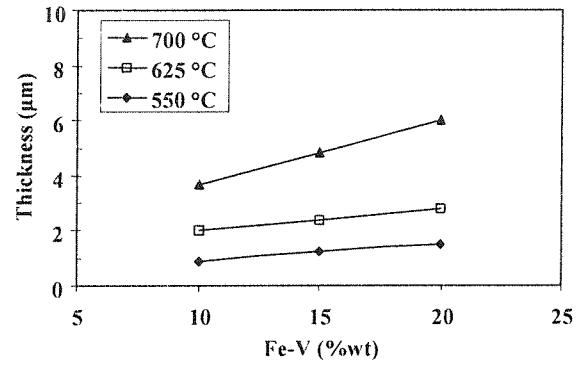
نتایج به‌دست آمده در شکل‌های (۲) و (۴) حاکی از این مطلب است که افزایش درصد وزنی فرووانادیم، منجر به افزایش ضخامت لایهٔ می‌شود. علت این مسئله این است که با افزایش درصد وزنی فرووانادیم، مقدار وانادیم اتمی بیشتری در محیط ایجاد می‌شود و لذا در سطح قطعه مقدار بیشتری وانادیم می‌تواند با اتم‌های کربن و نیتروژن موجود در زیرلایه واکنش بدهد و باعث رشد بیشتر لایهٔ سفید شود.

مشاهده تصاویر متالوگرافی نشان می‌دهد که سطح فولاد پوشش داده شده با کربونیتریدوانادیم، شامل یک لایهٔ سفید و یک لایهٔ خاکستری درست در زیر لایهٔ سفید است. نتایج آنالیزهای XRD، نشان‌دهندهٔ حضور فازهای نیترید وانادیم (V<sub>2</sub>N)، کاربید وانادیم (VC) و آهن در سطح است. از سوی دیگر، نتایج حاصل از انجام آنالیز WDS در این تحقیق و کارهای سایر محققین [۲۳]، نشان می‌دهد که در لایهٔ سفید (ناحیهٔ نفوذی) غلظت وانادیم زیاد و غلظت آهن کم است؛ اما در ناحیهٔ خاکستری (لایهٔ ترکیبی) غلظت وانادیم کم و غلظت آهن زیاد است.

لایهٔ سفید تشکیل شده در سطح تا عمق ۴ میکرون، شامل کاربید وانادیم است که در ابتدای امر تشکیل می‌شود و سپس به‌واسطهٔ تامین‌شدن وانادیم از حمام و کربن از فولاد، رشد می‌کند. قسمت داخلی لایهٔ سفید که در آن، حضور توأم وانادیوم و نیتروژن توسط آنالیز WDS مشخص شده‌است؛ شامل نیترید وانادیوم است و در اثر واکنش بین وانادیوم تامین شده از حمام و نیتروژن از فولاد، تشکیل می‌شود. وقتی کاربید وانادیوم در حین واکنش با کربن فراهم شده از زیرلایه بر روی لایهٔ نیترید وانادیوم رشد می‌کند، نیترید وانادیم (V<sub>2</sub>N) شامل کربن نیز هست، چون کربن باید از درون لایهٔ نیترید وانادیوم نفوذ کند و به سطح برسد. لذا لایهٔ V<sub>2</sub>N را می‌توان به‌صورت کربونیتریدوانادیوم (V<sub>2</sub>(N,C)) نشان داد. از سوی دیگر لایهٔ



شکل(۴): تغییرات ضخامت پوشش بر حسب مقدار فرووانادیم.  
(فولاد ۱۰۵۲۱، ۱۰ ساعت، ۷۰۰°C)



شکل(۳): تغییرات ضخامت پوشش بر حسب مقدار فرووانادیم.  
(فولاد ۱۰۵۲۱، ۱۰ ساعت، ۷۰۰°C)

باعث افزایش تشکیل نیترید وانادیوم و کاهش میزان کاربید وانادیوم می‌شود. به عبارت دیگر، افزایش درصد وزنی فرووانادیم، منجر به افزایش  $V_2(N,C)$  و کاهش  $V(C,N)$  می‌شود. با توجه به مصرف مقادیر بیشتری از وانادیوم و نیتروژن در تشکیل  $V_2(N,C)$  و افزایش لایه سفید، مقدار  $(Fe-V)(N,C)$  کاهش می‌یابد.

آنالیز XRD نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی فرووانادیم، مقدار نیترید وانادیوم افزایش و مقدار کاربید وانادیوم و آهن کاهش می‌یابد. محاسبات نشان می‌دهد که در گستره دمایی ۵۵۰–۷۰۰°C، انرژی آزاد تشکیل نیترید وانادیوم در حدود دو برابر منفی‌تر از انرژی آزاد تشکیل کاربید وانادیوم است [۱۲] (جدول (۳)) و در دمای موردنظر هر عاملی که منجر به افزایش میزان وانادیم اتمی در محیط شود،

جدول(۳): انرژی آزاد تشکیل VC و  $V_2N$  در گستره دمایی ۵۵۰–۷۰۰°C

انرژی آزاد (kJ/mol)			ترکیب
۷۰۰°C	۶۲۵°C	۵۵۰°C	
-۳۰/۹۲۲	-۳۰/۴۲۷	-۲۹/۹۲۲	VC
-۵۷/۲۳۰	-۵۷/۷۵۰	-۵۷/۲۷۰	$V_2N$

می‌توان گفت که با ریزدانه شده پودر فرووانادیم مورد استفاده، مقدار  $V_2(N,C)$  افزایش و مقدار  $V(C,N)$  و  $(Fe-V)(N,C)$  کاهش می‌یابد.

#### دماهای فرآیند

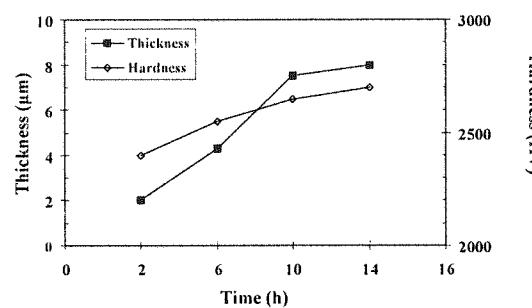
شکل(۳) نشان می‌دهد که افزایش دماهای فرآیند به میزان قابل توجهی منجر به افزایش ضخامت لایه سفید می‌شود. دلیل این امر، افزایش حل شدن وانادیم اتمی در محیط از یک طرف و همچنین افزایش نفوذ وانادیم به درون زیرلایه، از طرف دیگر است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این افزایش ضخامت، در دماهای بالاتر مشهودتر است. از نظر فازهای تشکیل شده نیز می‌توان گفت که با افزایش دما مقادیر کاربید وانادیوم و نیترید وانادیوم افزایش می‌یابد؛ چرا که با افزایش دما انرژی لازم

#### اندازه دانه فرووانادیم

همان‌گونه که از شکل‌های (۳) و (۴) پیداست، با ریزدانه شدن پودر فرووانادیم، ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. به علت جرم حجمی بیشتر فرووانادیوم نسبت به نمک مذاب، امکان تنشیش شدن پودرها و عدم توزیع یکنواخت و تامین نشدن وانادیوم کافی برای تشکیل پوشش وجود دارد. با کاهش اندازه دانه پودر، شدت جدایش و نشست کاهش می‌یابد و از آنجا که حل شدن وانادیم در محیط از طریق سطح دانه‌های فرووانادیم صورت می‌گیرد، با ریزدانه شدن فرووانادیوم، در واحد حجم، سطوح بیشتری برای حل شدن وانادیم فراهم می‌شود و از این جهت است که میزان وانادیم اتمی در محیط زیاد می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از XRD، با استدلالی مشابه افزایش درصد وزنی فرووانادیم بر فازهای تشکیل شده، در اینجا نیز

برای تشکیل کاربید وانادیوم و نیترید وانادیوم منفی تر می شود و لذا در کنار نیترید وانادیوم، مقادیر قابل توجهی از کاربید وانادیوم نیز تشکیل می شود. بنابراین افزایش دمای پوشش دهنده، منجر به افزایش مقادیر  $V_2(N,C)$  و  $V(C,N)$  و  $(Fe-V)(N,C)$  می شود.

#### زمان پوشش دهنده



شکل(۵): تغییرات ضخامت و سختی پوشش بر حسب زمان غوطه وری. (فولاد ۱۰۲۵، فرو وانادیم ۲۰٪ و ممش، ۷۰۰°C)

#### سختی لایه

سختی پوشش کربونیترید وانادیم بسته به شرایط پوشش دهنده، بین ۳۰۰-۴۰۰ ویکرز تغییر می کند. با توجه به این که سختی فاز  $N_2V_2$  در حدود ۱۹۰۰ ویکرز و سختی فاز VC در حدود ۲۸۵۰-۳۰۰۰ ویکرز است [۱۲]، می توان نتیجه گرفت که هر عاملی که منجر به افزایش نیترید وانادیوم در لایه شود، منجر به کاهش سختی و هر عاملی که منجر به افزایش کاربید وانادیوم شود، منجر به افزایش سختی لایه می شود. نتایج ارائه شده در جدول (۱) و (۲) حاکی از همین مطلب است. بررسی جدول (۱) و (۲) و شکل (۶) نشان می دهد که با افزایش پارامترهای نظری زمان نیتروژن دهنده، درصد وزنی و ریزدانه شدن فرو وانادیم، سختی لایه کاهش می یابد و تنها عاملی که منجر به افزایش سختی لایه می شود، افزایش دمای فرآیند است. نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز نشان می دهد که با افزایش زمان نیتروژن دهنده، درصد وزنی و ریزدانه شدن فرو وانادیم، مقدار نیترید وانادیوم موجود در لایه افزایش و مقدار کاربید وانادیوم کاهش می یابد. لذا سختی لایه پایین تر می آید. از سوی دیگر نشان داده شد که با افزایش دما، علاوه بر نیترید وانادیوم، مقدار کاربید وانادیوم نیز افزایش می یابد. بنابراین می توان گفت که بالا رفتن سختی در اثر افزایش دما، بخاطر بیشتر شدن مقدار کاربید وانادیوم است.

افزایش زمان غوطه وری، می تواند منجر به افزایش سختی لایه شود. علت این امر را می توان بدین صورت بیان کرد که با افزایش زمان پوشش دهنده، به علت مصرف شدن تدریجی نیتروژن، شرایط به گونه ای فراهم می شود که کربن بیشتری بتواند به طرف سطح نفوذ کند و مقدار کاربید وانادیوم در سطح افزایش یابد و از این جهت سختی افزایش می یابد.

بمانند بسیاری از پوشش های نفوذی، ضخامت پوشش کربونیترید وانادیم با افزایش زمان غوطه وری افزایش می یابد، اما این افزایش ضخامت محدودیت دارد و از این نظر، مکانیزم رشد پوشش با سایر پوشش های نفوذی متفاوت است. بررسی شکل (۵) نشان می دهد که افزایش ضخامت لایه سفید تا هنگامی ادامه می یابد که ضخامت لایه سفید تشکیل شده در سطح تقریباً به ضخامت لایه نیتریدی اولیه (بررسی ۸ میکرون) و پس از آن، رشد متوقف می شود و با افزایش زمان پوشش دهنده، افزایشی در ضخامت لایه مشاهده نمی شود. زمان نیتروژن دهنده

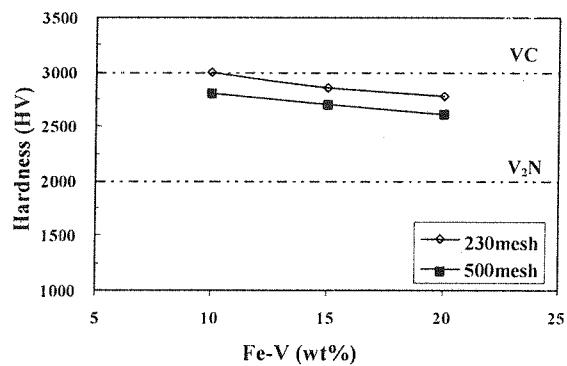
افزایش زمان نیتروژن دهنده، منجر به افزایش ضخامت لایه سفید می شود. علت این امر فراهم شدن نیتروژن بیشتر برای ترکیب شدن با وانادیوم است. همچنین ملاحظه می شود که در ماهای بالاتر و اندازه دانه ریزتر، تاثیر افزایش زمان نیتروژن دهنده بر افزایش ضخامت بیشتر است افزایش میزان نیتروژن دهنده، باعث افزایش میزان نیترید وانادیوم و کاهش کاربید وانادیوم می شود که دلیل آن فراهم شدن نیتروژن بیشتر برای تشکیل نیترید وانادیوم است. در واقع با افزایش N<sub>2</sub>V<sub>2</sub>، مقدار بیشتری وانادیوم در واکنش تشکیل N<sub>2</sub>V<sub>2</sub> شرکت می کند، لذا با افزایش زمان نیتروژن دهنده، مقدار V<sub>2</sub>(N,C) و مقدار V(C,N) کاهش می یابد. مقدار (Fe-N,C) نیز بدليل مصرف شدن بیشتر نیتروژن و وانادیوم در تشکیل N<sub>2</sub>V<sub>2</sub>، کاهش می یابد. علت ایجاد پوشش کربونیترید وانادیوم با ضخامت کافی در دمای پایین، انجام عملیات نیتروژن دهنده است و از آنجا که اتریزی تشکیل نیترید وانادیوم کمتر از کاربید وانادیوم است، می توان به کمک عملیات نیتروژن دهنده لایه ای مشکل از نیترید وانادیوم و کاربید وانادیوم را در ماهای پایین ایجاد نمود. نتایج به دست آمده با کارهای انجام شده قبلی، به خوبی مطابقت دارد [۲ و ۷].

عملیات نیتروژن دهی بر روی آنها صورت گرفته است، ایجاد کرد.

۲- ساختار پوشش تشکیل شده به ترتیب از سطح به طرف داخل شامل کربونیتریدوانادیم ( $V_2(N,C)$ ) و  $V(C,N)$  و کربونیترید آهن-وانادیم ( $(Fe-V)(N,C)$ ) است.

۳- بسته به شرایط مختلف پوشش دهی، سختی بین ۲۰۰۰-۳۰۰۰ HV تغییر می کند، بدین صورت که افزایش دما و زمان فرآیند، منجر به افزایش سختی لایه می شود، چرا که با افزایش این پارامترها، میزان  $V(C,N)$  موجود در لایه افزایش می یابد. از سوی دیگر، افزایش درصد وزنی و ریزدانه شدن فرووانادیم و زمان نیتروژن دهی، منجر به کاهش سختی لایه می شود، زیرا با افزایش این پارامترها، مقدار  $V_2(N,C)$  افزایش می یابد.

۴- ضخامت نهانی پوشش با ضخامت لایه نیتریدی اولیه برابر است و تغییر شرایط پوشش دهی، فقط نسبت کربونیتریدوانادیم به کربونیترید آهن-وانادیم را تغییر می دهد.



شکل(۶): تغییرات سختی پوشش بر حسب مقدار فرووانادیم (فولاد ۱۰۱، ۱۰۲۵۱۰ ساعت، ۷۰۰°C)

#### ۴- نتیجه گیری

۱- با استفاده از حمام های نمک کلریدی مذاب، می توان پوشش سخت و مقاوم به سایش کربونیتریدوانادیم را در دماهای پایین تر از ۷۰۰°C بر روی فولادهایی که قبلا

#### ۵- مراجع

- [۷] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, S. Moriyama and A. Sato, U. S. Patent 4,818,351, 1989.
- [۸] T. Arai and S. Harper, ASM Handbook, Vol. 4, Heat Treating, ASM International, USA, 1991, P. 448.
- [۹] T. Arai, 3<sup>rd</sup> International Conference on Surface Modification Technologies, Neucatel, Switzerland, TMS Soc., 1990, P. 587.
- [۱۰] A.D. Godding, ASM Handbook, Vol. 4, Heat Treating, ASM International, USA, 1991, P. 329.
- [۱۱] E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. Murdie, The American Ceramic Society, 1985, Vol. I, P. 384.
- [۱۲] I. Brain, VCH, 3<sup>rd</sup> Edition, 1995, P. 567.
- [۱۳] G. G. Hawley, Van Nostrand Reinhold Company, 10<sup>th</sup> Edition, 1981.
- [۱۴] K. Nakanishi, H. Takeda, H. Tachikawa, T. Arai, The 8<sup>th</sup> International Congress on Heat Treatment of Materials, Heat and Surface 92, Kyoto Nagoya, Japan, 1992.
- [۱۵] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Heat Treatment of Metals, ASM International, Chicago, USA, 1988.
- [۱۶] B. Chicco, W.E. Borbridge, E. Summerville, Mater. Sci. Eng. A266 (1999) 62-72.
- [۱۷] Y. Ohta, Y. Sugimoto and T. Arai, Heat & Surface Conference, Kyoto, Japan, Jap. Teach. Inf. Ser., 1992, P. 503.
- [۱۸] T. Arai, H. Fujita, J. Endo, Y. Sugimoto and Y. Ohta, U. S. Patent 4,765,847, 1989.
- [۱۹] T. Arai, K. Nakanishi, H. Takeda, H. Tachikawa, European Patent 471 276, 1991.

#### زیرنویس ها

<sup>۱</sup> Physical Vapor Deposition

<sup>۲</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>۳</sup> Thermo Reactive Deposition & Diffusion