

## بررسی تشکیل پوشش‌های لایه‌ای - کامپوزیتی کاربید کروم و وانادیم روی فولادهای SKD11 و T10 به روش نفوذ واکنش حرارتی (TRD)

امید گنجی<sup>۱</sup>، سیدعبدالکریم سجادی<sup>۱\*</sup>، مصطفی میرجلیلی<sup>۱</sup> و Zhigang Yang<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه Tsinghua، پکن، چین

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۵/۲۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰)

**چکیده** - پوشش‌های کاربیدی به علت خواص ضدسایشی بسیار خوب، برای افزایش طول عمر قالب‌های آهنگری گرم و سرد و به‌طور کلی ابزارآلاتی که در معرض نیروهای سایشی قرار دارند، استفاده می‌شوند. امروزه، فرآیندهای گوناگونی جهت تولید پوشش‌های کاربیدی به کار گرفته می‌شوند که یکی از آنها روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) با استفاده از حمام نمک مذاب است. از جمله مزایای این روش نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی، داشتن صرفه اقتصادی است. در این تحقیق، پوشش‌های کامپوزیتی کاربیدی روی فولادهای ابزار SKD-11 و T10 در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از حمام مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم با نسبت مولی کروم به وانادیم برابر ۶۶/۰ و سپس حمام منفرد اکسید وانادیم تشکیل شد. نتایج آنالیز فازی نشان داد که پوشش‌ها حاوی فازهای کاربید کروم با ترکیب: CrC، Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> و Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> و همچنین فازهای کاربید وانادیم با ترکیب: VC، VC<sub>0.88</sub>، V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> و V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> و یک فاز سه‌تایی با ترکیب Cr<sub>2</sub>C<sub>2</sub>V هستند. نتایج نشان داد که بهترین میزان سختی (HV ۲۰۲۰-۱۸۹۰) و کمترین مقدار ضریب اصطکاک (۰/۱۴) مربوط به پوشش کاربیدی ایجاد شده روی فولاد T10 در حمام دوم اکسید وانادیم است.

واژه‌های کلیدی: روش نفوذ واکنشی حرارتی، پوشش‌های کاربیدی کروم و وانادیم، حمام نمک مذاب.

### ۱- مقدمه

عالی از جمله مقاومت به سایش بالایی هستند [۲]. خسارت‌های مکانیکی سایش و خستگی ناشی از فرآیندهای کشش و شکل‌دهی باعث ایجاد ترک و شکست در سطح قالب می‌شوند [۳]. به همین دلیل پوشش‌های فوق‌سخت و مقاوم به سایش به علت خواص خوب فیزیکی و مکانیکی اهمیت به‌سزایی داشته و غالباً برای افزایش طول عمر قالب‌ها به کار

در فرآیندهای شکل‌دهی فلزات مانند آهنگری و کشش در شرایط سرد، قالب‌ها نقش بسیار مهمی در کیفیت محصولات و بهره‌وری تولید دارند [۱]. از جمله فولادهایی که در صنعت قالب‌سازی به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، فولادهای کربن بالا-کروم بالا مانند AISI D2 هستند که دارای خواص مکانیکی

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sajjadi@um.ac.ir

می‌روند. پوشش‌های کاربیدی، نیتریدی و کربونیتریدی می‌توانند به روش‌های مرسوم رسوب فیزیکی فاز بخار<sup>۱</sup> (۵۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد)، رسوب شیمیایی فاز بخار<sup>۲</sup> (۱۲۰۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و نفوذ واکنشی حرارتی (TRD)<sup>۳</sup> (۱۲۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) تولید شوند [۴، ۲ و ۵]. از مزایای روش نفوذ واکنشی حرارتی نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به استحکام چسبندگی عالی پوشش به زیرلایه و تشکیل پوششی یکنواخت، پیوسته و چگال اشاره کرد. همچنین تجهیزات نسبتاً ساده و ارزان باعث شده که فرایند نفوذ واکنشی حرارتی روش مقرون به‌صرفه‌ای نسبت به سایر روش‌های فوق‌الذکر باشد [۲ و ۷-۴]. به‌طور کلی فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی یک فرآیند نفوذی است که در آن اتم‌های عنصر فلزی کاربیدساز<sup>۴</sup> از محفظه واکنش به زیرلایه نفوذ کرده و در مقابل اتم‌های کربن از زیرلایه به سمت سطح حرکت می‌کنند. عناصر فلزی کاربیدساز با کربن سطح فولاد زیرلایه واکنش داده و در ادامه جوانه‌زنی دانه‌های کاربید فلزی اتفاق می‌افتد [۲ و ۷]. عناصر کاربیدساز شرکت‌کننده در فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی از عناصر انتقالی در جدول تناوبی هستند (مانند Ti، Cr و V ...) که دارای تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی تری نسبت به کاربیدها و زیرلایه هستند. از لحاظ ترمودینامیکی این امر باعث پایداری بیشتر این کاربیدها نسبت به کاربیدهای زمینه می‌شود [۴ و ۸]. بر طبق اصول شیمی فیزیک، نیروی محرکه فرآیند تشکیل لایه کاربیدی/ نیتریدی، تغییرات پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) عناصر نفوذکننده (کربن/ نیتروژن) است [۹]. فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی به سه روش، پودر فشرده [۱۰]، حمام نمک مذاب [۲، ۱۱ و ۱۲] و بستر سیال [۶ و ۱۳] انجام می‌شود. از میان این روش‌ها، بهترین نتایج برای روش حمام نمک مذاب و استفاده از نفوذ عناصر وانادیم، کروم و نایوبیم حاصل شده است [۵، ۹، ۱۱، ۱۲ و ۱۴]. در میان عناصر انتقالی، کروم و وانادیم به‌علت میل ترکیبی زیادشان به کربن و همچنین خواص مناسب و کاربردی کاربیدهای آنها، جزو بهترین گزینه‌ها در فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی به‌عنوان عناصر کاربیدساز چه به‌صورت

پودرهای اکسیدی و یا پودرهای فروآلیاژی هستند [۱۵]. زمان فرآیند، دمای حمام مذاب، پتانسیل شیمیایی عنصر بین‌نشین کربن و ترکیب شیمیایی حمام نمک و نوع فولاد زیرلایه عوامل تأثیرگذار بر نرخ رشد پوشش در حمام‌های نمک مذاب هستند [۲، ۷، ۸، ۱۱ و ۱۶]. اغلب در فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی از نوع حمام نمک مذاب، مواد تشکیل‌دهنده ترکیبی از نمک، عامل/ عوامل کاربیدساز، عامل احیاکننده و عامل سیال‌کننده هستند [۴، ۱۲ و ۱۶]. مواد ایده‌آل برای ابزارآلات با ساختار لایه‌ای، موادی هستند که در آنها سختی مواد به‌طور تدریجی از سطح سخت به مغز نرم ماده کاهش یابد و چقرمگی لازم برای جلوگیری از شکست فراهم شود. در سال‌های اخیر، با توجه به مزایای پوشش‌های چندلایه نسبت به پوشش‌های تک‌لایه، اکثر تحقیقات روی تولید پوشش‌های کاربیدی دوتایی و چندتایی متمرکز شده‌اند.

به‌طور کلی تحقیقات انجام شده روی فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی در خصوص تشکیل پوشش‌های تک‌لایه و یا چندلایه کاربید کروم و وانادیم نشان می‌دهند که پوشش‌های کاربید کروم حاوی فازهای  $Cr_3C_2$ ،  $Cr_7C_3$  و  $Cr_{23}C_6$  هستند [۱۲، ۱۹-۱۷]. میزان کربن در هر کدام از این ترکیب‌ها به‌ترتیب برابر  $۱۳/۴$ ،  $۹$  و  $۵/۷$  درصد وزنی و میزان کروم هم به‌ترتیب  $۸۶/۶$ ،  $۹۱$  و  $۹۴/۳$  درصد وزنی است. همچنین گزارش شده است که پوشش‌های کاربید وانادیم با ترکیبات مختلف VC [۱۶]،  $V_4C_3$  [۲۱]،  $V_6C_5$  [۱۱ و ۱۵] و  $V_8C_7$  [۲۲] تشکیل می‌شوند که میزان کربن در هر ترکیب به‌ترتیب برابر  $۱۹$ ،  $۱۵$ ،  $۱۶/۴$  و  $۱۷$  درصد وزنی و میزان وانادیم هم برابر  $۸۱$ ،  $۸۵$ ،  $۸۳/۶$  و  $۸۳$  درصد وزنی است. علاوه بر آن گفته شده است که به‌طور معمول فاز مخلوط  $Cr_2VC_2$  هم در فصل مشترک لایه‌های پوشش کاربید کروم و کاربید وانادیم تشکیل می‌شود [۱۷، ۲۱ و ۲۲]. بیسوز و همکارش [۱۵] به بررسی فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی جهت تشکیل لایه پوششی به‌صورت مخلوط کاربید کروم و کاربید وانادیم روی فولاد AISI 4140 پرداختند. آنها قبل از انجام فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی، جهت تقویت

لایه‌ای حاوی کاربید کروم و کاربید وانادیم روی فولادهای ابزار SKD11 (حاوی عناصر آلیاژی زیاد) و T10 (بدون عناصر آلیاژی) از دو حمام مخلوط اکسید کروم ( $Cr_2O_3$ ) و اکسید وانادیم ( $V_2O_5$ ) و دیگری حمام منفرد اکسید وانادیم استفاده شده است. انتظار می‌رود این پوشش لایه‌ای دوتایی خواص مکانیکی از جمله سختی و مقاومت به سایش بهتری را نسبت به پوشش‌های تک‌لایه ایجاد کند. بنابراین در این پژوهش ضمن مشخصه‌یابی پوشش تشکیل شده، سعی خواهد شد که به بررسی ساخت پوشش لایه‌ای کاربید وانادیم-کاربید کروم روی فولادهای مورد نظر پرداخته شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و انجام فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی

برای انجام این پژوهش نمونه‌های مکعب از جنس فولاد SKD11 و T10 با ابعاد  $10 \times 10 \times 10$  میلی‌متر تهیه شد که در جدول (۱) ترکیب شیمیایی آنها آمده است. نمونه‌های فولادی بعد از برشکاری تا سمباده شماره ۲۰۰۰ پولیش کاری و سپس در حمام اولتراسونیک حاوی استون به مدت ۱۵ دقیقه شستشو شدند.

شرایط آزمایش و ترکیب شیمیایی حمام‌ها در جدول (۲)

ذکر شده است. برای دستیابی به پوشش کامپوزیتی لایه‌ای، حمام مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم با نسبت مولی کروم به وانادیم برابر ۰/۶۶ در نظر گرفته شد. طراحی آزمایش به نحوی بود که از حمام اول به حمام دوم، میزان عنصر کاربیدساز کروم کاهش و در مقابل عنصر کاربیدساز وانادیم افزایش یافت.

پودر بوراکس ( $Na_2B_4O_7$ ) به عنوان نمک، پودرهای اکسید وانادیم ( $V_2O_5$ ) و اکسید کروم ( $Cr_2O_3$ ) به عنوان تأمین‌کننده عناصر کاربیدساز، پودر آلومینیم (Al) و پودر فلوراید سدیم (NaF) هم به ترتیب به عنوان احیاکننده و سیال‌کننده در حمام‌های مختلف اکسیدی استفاده شدند. در همه حمام‌ها، ابتدا تمامی مواد در دمای  $1000$  درجه سانتی‌گراد داخل بوتله فلزی

زیرلایه، فرآیند نیتراسیون را روی نمونه‌های فولادی اعمال کردند. در آن پژوهش تأثیر نسبت‌های مختلف کروم و فرووانادیم به عنوان منابع کاربیدساز در حمام نمک مذاب بوراکس روی سختی و سیستیک تشکیل لایه‌های کاربیدی بررسی شده است. نتایج نشان داد که فازهای  $Cr_7C_3$  و  $V_6C_5$  به‌طور جداگانه و همچنین فاز VN در نمونه با زیرلایه نیترووره شده تشکیل شده است. در پژوهش دیگر، قدی و همکاران [۲۲] تفاوت مکانیزم تشکیل پوشش کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم را توسط دو نوع حمام اکسیدی و فلزی بررسی کرده‌اند. نتایج نشان داد که توزیع فاز کاربید وانادیم در فاز زمینه کاربید کروم تشکیل شده در حمام فلزی، همگن‌تر از حمام اکسیدی بوده است. همچنین ضخامت لایه پوششی تشکیل شده در حمام فلزی بیشتر از حمام اکسیدی بوده است. در تحقیقی دیگر، فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی در حمام نمک مذاب با استفاده از مخلوط عناصر کاربیدساز به صورت اکسیدی روی فولاد AISI D3 توسط سان و همکاران [۱۷] انجام شد. حاصل تحقیق، تشکیل ساختار چندلایه حاوی کاربید کروم و کاربید وانادیم (لایه خارجی) روی لایه نفوذی متشکل از محلول جامد Fe-Cr (لایه داخلی) به ضخامت ۵ تا ۱۲ میکرون بود که خصوصیات مکانیکی مطلوبی از جمله سختی و چسبندگی را ایجاد کرد.

پوشش‌های کاربید وانادیم و کاربید کروم تشکیل شده به روش حمام نمک مذاب دارای خواص مکانیکی و فیزیکی جداگانه‌ای هستند. معمولاً پوشش‌های کاربید وانادیم مقاومت به سایش و سختی زیاد دارند و نسبت به سایر کاربیدها، از چسبندگی بالایی به سطح زیرلایه برخوردار هستند. اما از طرف دیگر فرآیند پوشش‌دهی در حمام اکسید وانادیم مشکل و زمان‌بر است. در مقایسه، پوشش‌های کاربید کروم دارای مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون بهتری نسبت به کاربیدهای وانادیم هستند [۲، ۵، ۱۶ و ۲۲].

نوآوری که در این تحقیق استفاده شده و آن را از سایر کارهای مشابه متمایز می‌کند، این است که برای ایجاد پوشش

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد SKD11 و T10 برحسب درصد وزنی (wt.%).

Mo	V	Ni	Cr	Mn	Si	C	ترکیب شیمیایی
۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۲۰	۱۳/۴۲	۰/۳۸	۰/۳۹	۱/۶۴	SKD11
---	---	---	---	۰/۱۶	۰/۲۰	۱/۰۴	T10

جدول ۲- شرایط آزمایش‌ها و ترکیب شیمیایی حمام‌ها برحسب درصد وزنی (wt.%).

t	T	NaF	Al	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	حمام نمک مذاب	فرآیند	زیرلایه
۴		۱۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۰/۰	۶۷/۵	Cr/V: ۰/۶۶	B1	
۴	۱۰۰۰	۱۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۰/۰	۶۷/۵	Cr/V: ۰/۶۶	حمام اول	SKD11, T10
۶		۱۰/۰	۵/۰	---	۱۰/۰	۷۵/۰	V: ۱	حمام دوم	

پوشش‌ها نیز توسط دستگاه تریومتر<sup>۱۱</sup> (CETR-UMT2) به صورت رفت و برگشتی اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

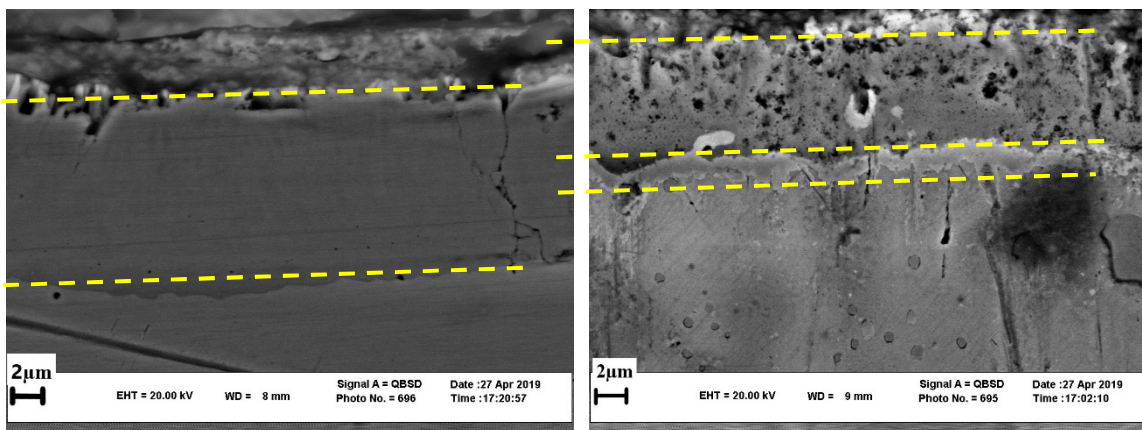
#### ۳-۱- بررسی ریزساختاری و عنصری پوشش‌ها

با توجه به نتایج پژوهش انجام شده قبلی در زمینه تشکیل پوشش‌های کاربیدی تک‌لایه کروم و وانادیم به صورت حمام‌های جداگانه [۱۲]، علت انتخاب لایه اول از جنس کاربید کروم و کاربید وانادیم، چسبندگی و پیوند بسیار خوبی است که کاربید کروم با زیرلایه فولادی دارد. یک دلیل برای توضیح چسبندگی خوب می‌تواند تشکیل لایه محلول جامد آهن- کروم در ابتدای فرآیند و قبل از تشکیل لایه کاربید کروم روی زیرلایه باشد. همچنین هدف دیگر این بود که میزان عنصر کروم از لایه اول به سمت لایه دوم یا سطح کاهش و در مقابل میزان عنصر وانادیم افزایش پیدا کند، زیرا کاربید وانادیم سختی بالاتری نسبت به کاربید کروم دارد. بر همین اساس حمام دوم از نوع اکسید وانادیم به تنهایی در نظر گرفته شد. اکسیدهای کروم و وانادیم موجود در حمام نمک مذاب طی واکنش‌های ۱ و ۲ توسط آلومینیم احیا و عناصر کاربیدساز وانادیم و کروم آزاد شده و در ادامه با نفوذ به سطح نمونه و ترکیب شدن با کربن زیرلایه، ترکیبات مختلف از کاربیدهای کروم و وانادیم را تشکیل می‌دهند [۱۲].

به مدت ۱۵ دقیقه جهت همگن‌سازی باهم مخلوط شدند و سپس نمونه‌ها داخل حمام غوطه‌ور شدند. جهت مقایسه، دو فرآیند پوشش‌دهی متفاوت نفوذ واکنشی حرارتی در نظر گرفته شدند. در فرآیند B1، نمونه‌ها برای تشکیل لایه اول کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم، داخل حمام مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم با نسبت مولی کروم به وانادیم ۰/۶۶ به مدت ۴ ساعت غوطه‌ور شدند. در فرآیند دوم (B2)، نمونه‌ها پس از گذراندن حمام اول، به حمام دوم حاوی اکسید وانادیم منتقل و ۶ ساعت در این حمام نگه‌داری شدند تا لایه‌ای از کاربید وانادیم روی لایه زیری تشکیل شود.

#### ۲-۲- مشخصه‌یابی

بعد از اتمام پوشش‌دهی، نمونه‌ها داخل روغن سرد شدند و سپس تا سمباده شماره ۲۰۰۰ پولیش‌کاری و بعد از آن برای بررسی مورفولوژی، با محلول نایتال ۳ درصد مورد اچ قرار گرفتند. جهت بررسی فازی پوشش تشکیل شده، از دستگاه پراش‌سنجی اشعه ایکس<sup>۵</sup> (GNRExplorer) و همچنین برای مطالعه ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۶</sup> (ZEISS-Gemini500) و برای آنالیز عنصری از دستگاه میکروآنالیز پروب الکترونی<sup>۷</sup> (Jeol JXA-8230) همراه سیستم طیف‌سنجی نشر موجی<sup>۸</sup> (WDS) استفاده شد. سختی‌سنجی نمونه‌ها با دستگاه نانوسختی‌سنج<sup>۹</sup> (KEYSIGHT) انجام شد. ضریب سایش<sup>۱۰</sup>



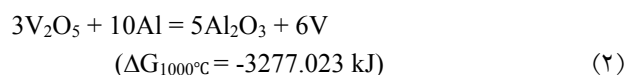
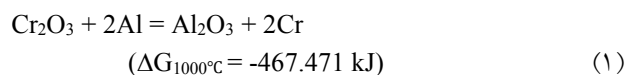
(ب)

(الف)

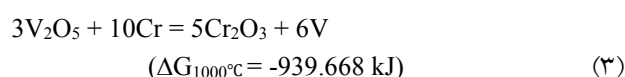
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون‌های برگشتی مربوط به پوشش تشکیل شده روی زیرلایه فولادی در فرآیند B1: الف) SKD11 و ب) T10 در زمان ۴ ساعت و دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

SKD11 و T10 لایه پوششی کامپوزیتی-کاربیدی به صورت لایه‌ای روی زیرلایه فولادی تشکیل شده است. در ابتدا لایه‌ای روشن‌تر حاوی عناصر آهن، کربن و کروم روی زیرلایه تشکیل شده که شامل فاز محلول جامد آهن-کروم و کاربید کروم است و سپس روی آن لایه‌ای تیره‌تر از جنس کاربید وانادیم بالای آن تشکیل شده است. لازم به ذکر است که در فصل مشترک این دو پوشش، لایه‌ای نازک متشکل از ترکیب سه‌تایی کربن، کروم و وانادیم تولید شده است. خط فصل مشترک مجزا در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به تفاوت خواص فیزیکی و شیمیایی بین پوشش کاربیدی و فولاد زیرلایه نسبت داده می‌شود [۲].

اتم‌های کروم حاصل از احیای اکسید کروم در حمام مذاب، به سطح نمونه نفوذ کرده و به علت تمایل شدید حلالیت آنها در آهن آستنیتی (Fe-γ) نسبت به کربن، در ابتدا لایه‌ای از محلول جامد آهن-کروم روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. در ادامه فرآیند نفوذ، اتم‌های کربن از زیرلایه به سطح نمونه منتقل شده و زمانی که اتم‌های کاربیدساز (کروم) به حد غلظت تعادلی برسند با اتم‌های کربن روی سطح ترکیب شده و شروع به جوانه‌زنی لایه کاربید کروم روی لایه محلول جامد آهن-کروم می‌کنند [۱۱ و ۱۲]. در حقیقت هم لایه محلول جامد آهن-کروم و هم کاربیدهای اولیه موجود در زمینه می‌توانند مکان‌های جوانه‌زنی لایه پوشش کاربیدی باشند [۱۲ و ۱۴].

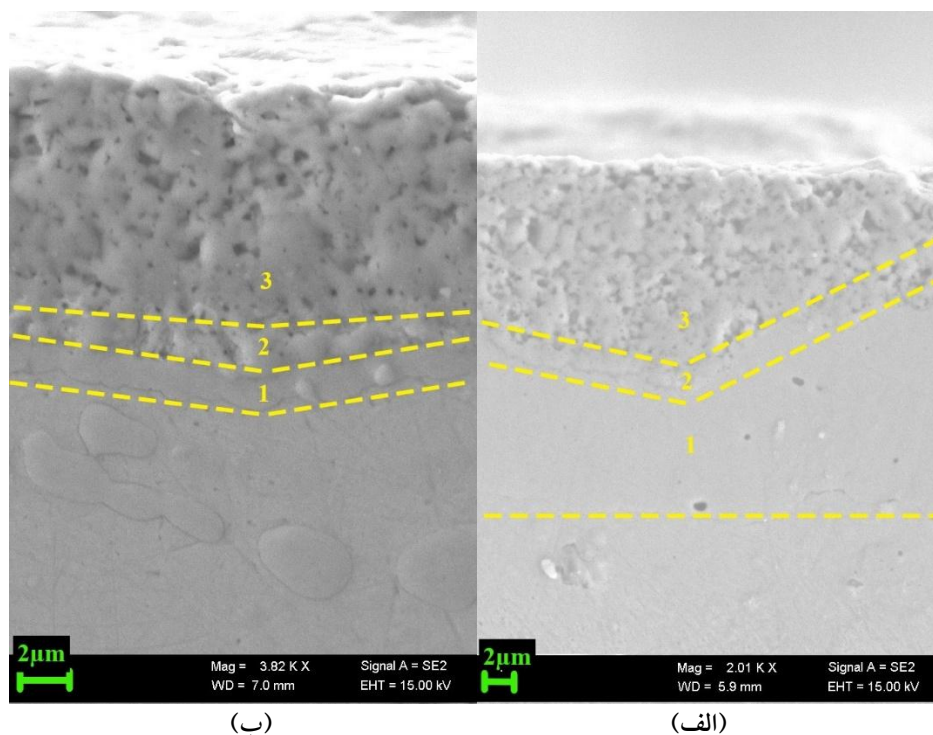


از مجموع واکنش‌های ۱ و ۲، واکنش ۳ حاصل می‌شود که از لحاظ ترمودینامیکی و با توجه به منفی بودن اختلاف انرژی آزاد گیبس آن، استنباط می‌شود که در حمام نمک مذاب مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم امکان احیای اکسید وانادیم نه تنها توسط آلومینیم بلکه توسط کروم نیز وجود دارد.

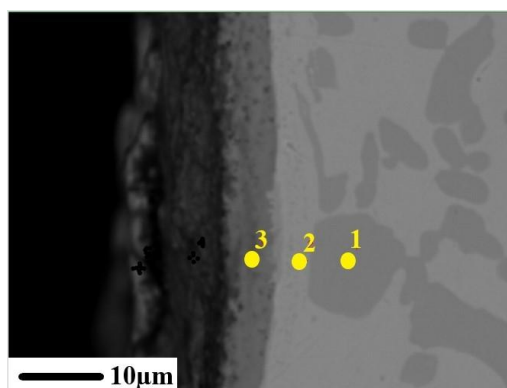


همان‌طور که اشاره شد، در فرآیند پوشش‌دهی B1، یک نمونه از فولاد T10 و یک نمونه هم از فولاد SKD11 داخل حمام مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم قرار گرفته و بعد از چهار ساعت از حمام خارج شدند. دو نمونه دیگر بلافاصله پس از گذراندن این مرحله، در حمام اکسید وانادیم غوطه‌ور شدند و بعد از شش ساعت در روغن سرد شدند (فرآیند B2). شکل‌های (۱) تا (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و جدول (۳) نتایج آزمون نقطه‌ای میکروآنالیز پروب الکترونی پوشش‌های کامپوزیتی-کاربیدی کروم و کاربید وانادیم را برای نمونه‌های پوشش داده شده با این دو فرآیند نشان می‌دهند.

همان‌طور که از شکل (۱) مشاهده می‌شود، برای نمونه‌های



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون‌های ثانویه مربوط به پوشش تشکیل شده روی زیرلایه فولادی پس از اعمال فرآیند B2: الف) SKD11 و ب) T10.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش ایجاد شده در فرآیند B1 روی زیرلایه فولادی SKD11 در زمان چهار ساعت و دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

جدول ۳- نتایج آزمون میکروآنالیز پروب الکترونی نقطه‌ای پوشش نشان داده شده در شکل ۳.

عنصر نقطه	C		Fe		Cr		V		Total
	at%	wt.%	at%	wt.%	at%	wt.%	at%	wt.%	
1	۳۵/۱۹۱	۱۰/۵۷۸	۲۵/۰۱۷	۴۸/۴۵۳	۳۵/۷۳۴	۵/۶۵۸	۴/۰۵۸	۱۰۰	
2	۱۷/۳۱۷	۴/۵۷۴	۶۱/۰۹۵	۲۰/۱۷۷	۱۸/۴۳۸	۳/۳۷۸	۳/۱۵۰	۱۰۰	
3	۶۱/۳۶۷	۲۴/۴۱۶	۰/۷۱۸	۶/۲۱۹	۳/۳۹۹	۶۸/۶۴۷	۳۴/۹۱۹	۱۰۰	

در نتیجه میزان کربن برای تشکیل کاربیدهای پوششی کمتر و تشکیل لایه پوششی سخت‌تر خواهد بود. همچنین، چنانچه این کاربیدها در نزدیکی سطح نمونه تشکیل شوند، نفوذ برای عناصر کاربیدساز از حمام نمک مذاب به سطح نمونه سخت‌تر شده و فرآیند تشکیل پوشش مشکل‌تر می‌شود.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون‌های ثانویه (شکل ۲) مشاهده می‌شود که بعد از اعمال پوشش روی نمونه‌ها با فرآیند B2، ضخامت پوشش کاربید وانادیم روی هر دو نوع فولاد افزایش یافته است. در این تصاویر، سه ناحیه مشخص شده‌اند: ناحیه ۱ مربوط به لایه کاربید کروم، ناحیه ۳ مربوط به لایه کاربید وانادیم و ناحیه ۲ نیز که فصل مشترک دو پوشش است.

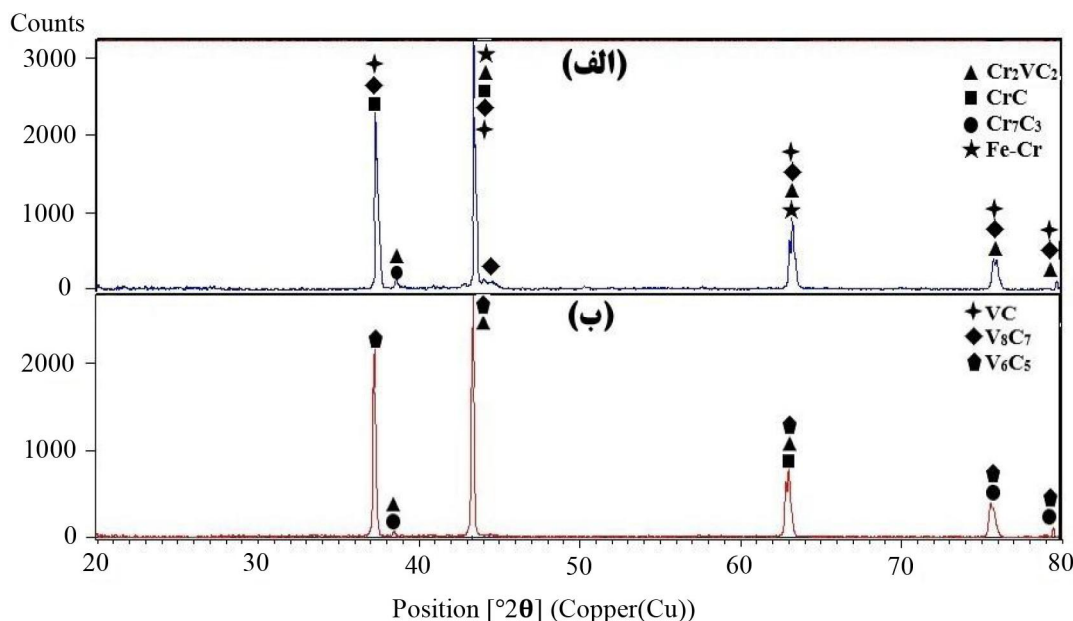
نتایج میکروآنالیز پروب الکترونی روی لایه کاربید کروم در شکل (۳) و جدول (۳) نشان داده شده است. آنالیز نقطه‌ای از زمینه و پوشش لایه کامپوزیتی مربوط به حمام مخلوط (B1) نشان از نفوذ اتم‌های وانادیم و کروم از حمام مذاب به درون سطح زیرلایه فولادی است. در جدول (۳) مشاهده می‌شود که در نقطه ۲ که در زمینه روشن و زیر لایه پوششی قرار دارد و غنی از عنصر آهن و کروم است، میزان کربن کمی نسبت به میزان استاندارد افزایش پیدا کرده است که دلیل آن حرکت اتم‌های کربن از زیرلایه به سمت سطح نمونه است. نقطه ۱ هم مربوط به کاربیدهای آلیاژی زمینه فولاد SKD11 است.

غلظت بیشتر عنصر کروم نسبت به عنصر وانادیم در ناحیه روشن، با توجه به اینکه نسبت کروم به وانادیم در حمام ۰/۶۶ است، مربوط به تمایل زیاد حلالیت و سرعت نفوذ بالاتر اتم‌های کروم در آهن آستنیتی (Fe-γ) در مقایسه با وانادیم و همچنین تمایل بیشتر واکنش اتم‌های کروم با اتم‌های کربن نسبت به اتم‌های وانادیم با اتم‌های کربن است [۱۲، ۲۰ و ۲۲]. دلیل تمایل زیاد حلالیت کروم در آهن برمی‌گردد به تشابه شعاع اتمی دو عنصر کروم و آهن (۰/۱۲۶ نانومتر). در مقابل چون اختلاف شعاع اتمی عنصر وانادیم (۰/۱۳۳ نانومتر) با آهن زیادتر است، در نتیجه وانادیم حلالیت بسیار ناچیزی در آهن دارد [۱۷ و ۲۳].

ناحیه محلول جامد به‌عنوان لایه چسبنده<sup>۱۲</sup> عمل می‌کند و همچنین عاملی برای رفع تنش ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی لایه‌ها است که در نتیجه باعث بهبود استحکام پیوند در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود [۱۲ و ۱۷]. لازم به ذکر است که با گذشت زمان و نفوذ بیشتر اتم‌های کربن و تجزیه لایه محلول جامد آهن - کروم، ضخامت لایه کاربید کروم افزایش می‌یابد. تشکیل لایه کاربیدی توسط جوانه‌زنی و رشد، در ترکیباتی صورت می‌گیرد که در آن انرژی آزاد برای تشکیل کاربید از عناصر کاربیدساز در حمام، کمتر از عناصر کاربیدساز در ذرات کاربیدی زیرلایه است [۱۴].

همان‌طور که از شکل (۱-ب) برمی‌آید لایه کاربید کروم تشکیل شده روی زیرلایه فولادی T10 نسبت به لایه کاربید کروم تشکیل شده روی زیرلایه فولادی SKD11 بسیار ضخیم‌تر است. این امر مربوط به میزان بیشتر عناصر آلیاژی در فولاد SKD11 نسبت به فولاد T10 است. چون در فولاد T10 عناصر آلیاژی وجود ندارد، لایه پوششی به راحتی و با سرعت بیشتری روی زیرلایه فولادی تشکیل می‌شود، اما در مقابل حضور بیشتر عناصر آلیاژی در فولاد SKD11 به‌عنوان یک مانع در مقابل تشکیل لایه کاربیدی عمل کرده و به‌همین دلیل پوشش کاربید کروم نسبت به کاربید کروم روی فولاد T10 نازک‌تر است. از طرف دیگر، ضخامت پوشش کاربید وانادیم تشکیل شده روی فولاد SKD11 هم بیشتر از پوشش کاربید وانادیم روی فولاد T10 است. دلیل این پدیده این است که پوشش کاربید کروم روی فولاد T10 مقداری نسبت به پوشش کاربید کروم روی فولاد SKD11 ضخیم‌تر هست و بنابراین زمان بیشتری برای جوانه‌زنی و رشد لایه کاربید وانادیم روی آن نسبت به فولاد SKD11 نیاز است. در نتیجه در یک زمان ثابت، فرصت جوانه‌زنی و رشد لایه کاربید وانادیم روی فولاد T10 نسبت به فولاد SKD11 کمتر است. گفتنی است هر چقدر میزان عناصر آلیاژی فولاد بیشتر باشد فرآیند پوشش‌دهی سخت‌تر خواهد بود. چون زمانی که کاربیدهای آلیاژی در زمینه تشکیل می‌شوند، مقداری از کربن‌های نزدیک سطح را استفاده کرده و





شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس لایه پوششی تشکیل شده روی فولاد SKD11: الف) طی فرآیند B1 و ب) طی فرآیند B2 در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد. □

همان‌طور که نتایج آنالیز نقطه ۳ نشان می‌دهد، میزان وانادیم حدود ۶۸ درصد وزنی در این نواحی است که در کنار آن میزان کمی هم آهن و کروم وجود دارد. از آنجایی که کروم حلالیت بالایی در کاربیدهای وانادیم دارد، اتم‌های کروم در محلول جامد آهن-کروم و/یا کاربیدهای (آهن) کروم می‌توانند در کاربیدهای وانادیم نفوذ کنند [۱۷ و ۱۹].

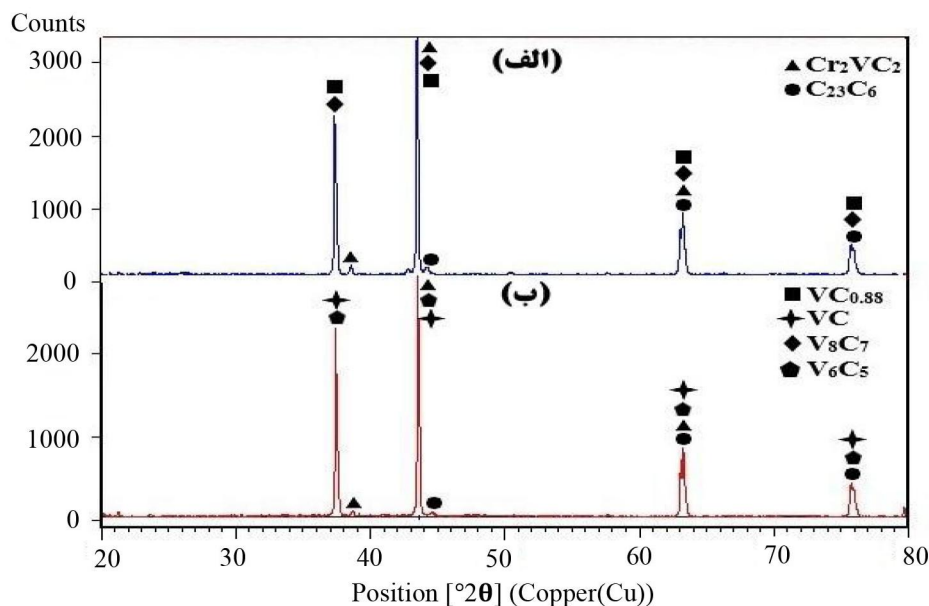
همان‌طور که نتایج آنالیز نقطه ۳ نشان می‌دهد، میزان وانادیم حدود ۶۸ درصد وزنی در این نواحی است که در کنار آن میزان کمی هم آهن و کروم وجود دارد. از آنجایی که کروم حلالیت بالایی در کاربیدهای وانادیم دارد، اتم‌های کروم در محلول جامد آهن-کروم و/یا کاربیدهای (آهن) کروم می‌توانند در کاربیدهای وانادیم نفوذ کنند [۱۷ و ۱۹].

### ۳-۲- شناسایی فازی پوشش‌ها با پراش پرتو ایکس

نتایج مربوط به آزمون پراش پرتو ایکس پوشش‌های تشکیل شده روی فولادهای SKD11 و T10 در حمام‌های مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم و همچنین در حمام اکسید وانادیم، در شکل‌های (۴) و (۵) ارائه شده‌اند. شکل (۴) آنالیز فازی لایه‌های تشکیل شده روی زیرلایه فولادی SKD11 حاصل از فرآیندهای اول (B1) و دوم (B2) را نشان می‌دهد. نتایج مربوط به پوشش تشکیل شده حاصل از حمام نمک مذاب اول، حاوی مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم (Cr/V:0.66) نشان می‌دهد که فازهای محلول جامد Fe-Cr، کاربیدهای کروم (CrC, Cr7C3) و کاربیدهای وانادیم

پوشش حاصل از فرآیند دوم روی زیرلایه فولادی SKD11 نیز حاوی فازهای کاربید کروم (CrC, Cr7C3)، کاربید وانادیم (V8C7) و فاز سه‌تایی Cr2VC2 است. برعکس پوشش حاصل از فرآیند اول که در آن فاز کم‌کربن Cr7C3 به‌صورت جزئی وجود داشت، در پوشش حاصل از فرآیند دوم فاز پرکربن CrC به‌صورت جزئی حضور دارد. دلیل این امر این است که چون



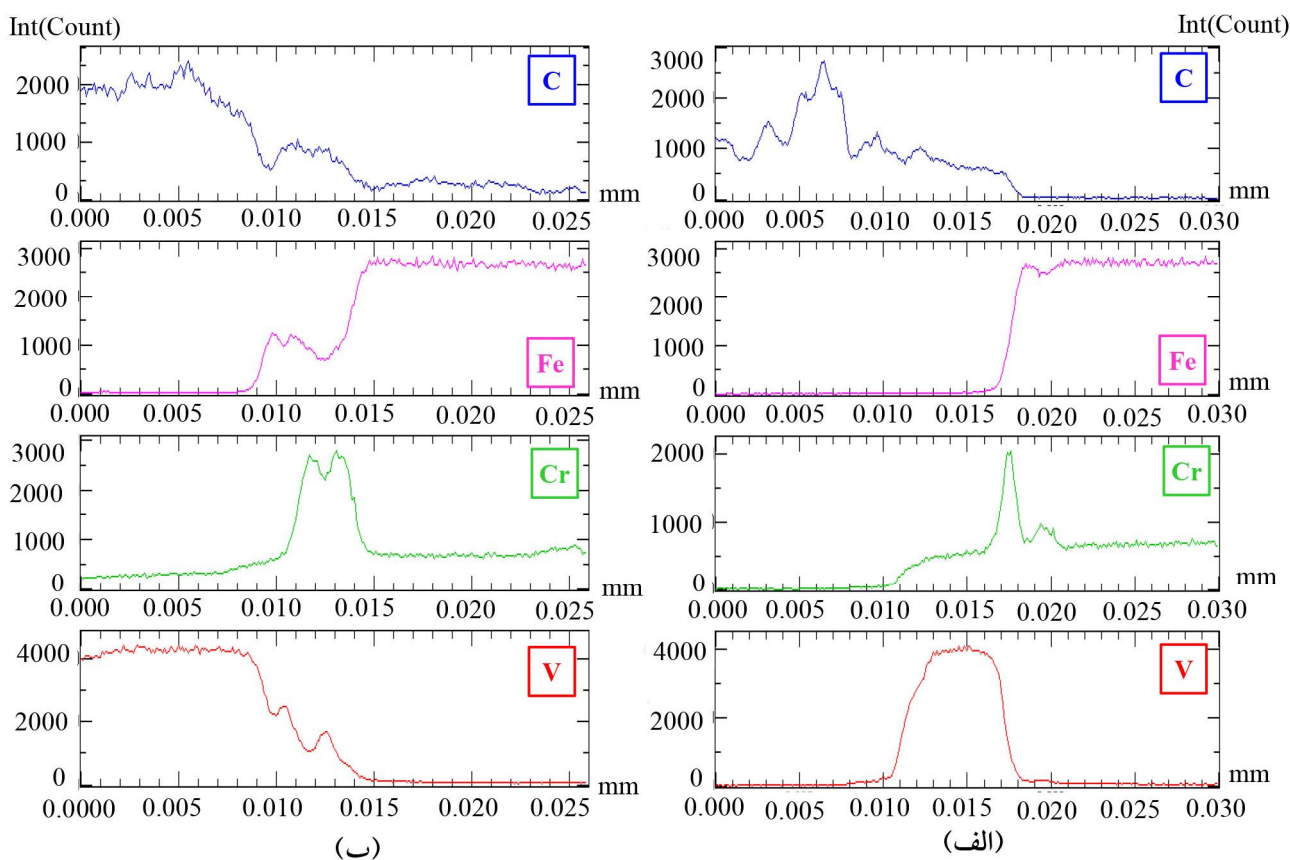
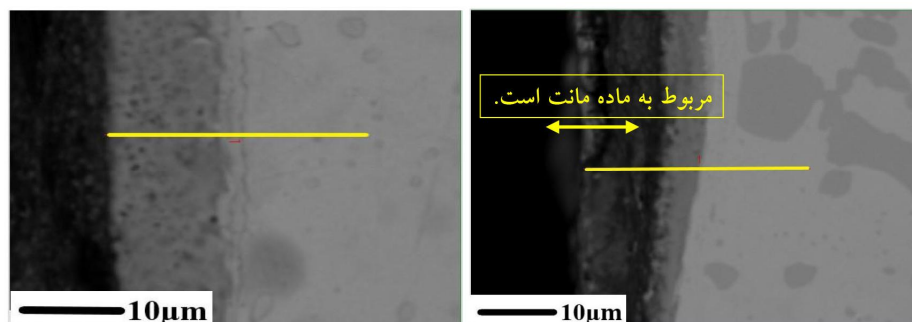


شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس لایه پوششی ایجاد شده روی فولاد T10 (الف) طی فرآیند B1 و (ب) طی فرآیند B2.

موجب تشکیل فازهای کاربید کروم شامل  $Cr_{23}C_6$  (wt.% C: ۱۷) و  $V_8C_7$  (C: ۵/۷)، کاربید وانادیم با ترکیبات  $V_8C_7$  (C: ۱۷wt.%) و  $VC_{0.88}$  (C: ۱۶/۶ wt.%) و همچنین فاز سه‌تایی  $Cr_2VC_2$  در فصل مشترک دولایه کاربیدی کروم و کاربیدی وانادیم شده است. پوشش حاصل از حمام دوم نیز حاوی فازهای  $Cr_2VC_2$  و  $Cr_{23}C_6$  همانند پوشش اول بود. اما تفاوتی که نسبت به فازهای موجود در پوشش حاصل از حمام اول وجود دارد، حضور فازهای کاربیدی وانادیم  $VC$  (C: ۱۹wt.%) و  $V_6C_5$  (C: ۱۶/۴wt.%) در پوشش دوم بود. این امر نشان می‌دهد با توجه به اینکه نمونه به مدت ۴ ساعت در حمام مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم غوطه‌ور بوده و سپس به مدت ۶ ساعت هم در حمام اکسید وانادیم غوطه‌ور بوده است، کربن فرصت کافی برای حرکت از مغز به سمت سطح نمونه را داشته و در نتیجه فازهای پرکربن  $VC$  تشکیل شده است. به‌طور کلی هنگامی که زمان غوطه‌وری در حمام مذاب بیشتر شود، میزان نفوذ کربن در سطح زیاد شده و کاربیدهای کروم و وانادیم با نسبت‌های کربن به عنصر کاربیدساز کمتر تبدیل به کاربیدهای کروم و وانادیم با نسبت‌های کربن به عنصر کاربیدساز بیشتر خواهند شد [۲۵].

در حمام فرآیند اول، کروم وجود دارد تمایل به تشکیل فاز پرکربن  $CrC$  بیشتر از تشکیل فاز کم‌کربن  $Cr_7C_3$  است در نتیجه، فاز غالب  $CrC$  است. اما در مقابل، در حمام دوم فرآیند دوم، به دلیل نبود کروم و همچنین تجزیه و تبدیل فازهای پرکربن به کم‌کربن، فاز کم‌کربن  $Cr_7C_3$  فاز غالب است. با توجه به اینکه زمان فرآیند برای حمام دوم ۶ ساعت بوده و زمان کافی برای تجزیه لایه محلول جامد  $Fe-Cr$  فراهم شده است، کروم‌های آزاد شده، در فرآیند تشکیل فازهای کاربید کروم شرکت می‌کنند. همچنین فازهای پرکربن کاربید کروم به فازهای کم‌کربن تبدیل می‌شوند و کربن مازاد، در تشکیل سایر فازهای کاربید وانادیم شرکت خواهند کرد. نتایج نشان می‌دهد که در پوشش دوم فقط فاز کاربید  $V_6C_5$  با میزان کربن حدود ۱۶/۴ wt.% وجود دارد. این پدیده نشان می‌دهد که فازهای پرکربن کاربید وانادیم ( $VC, V_8C_7$ ) تشکیل شده در حمام اول، تبدیل به فاز کم‌کربن کاربید وانادیم ( $V_6C_5$ ) در حمام دوم شده‌اند.

نتایج مربوط به آنالیز فازی نمونه‌های فولادی T10 نیز در شکل (۵) آمده است. همان‌طور که گفته شد، حمام اول، مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم (Cr/V: 0.66) بود که



شکل ۶- تصاویر و نتایج آزمون خطی میکروآنالیز پروب الکترونی پوشش تشکیل شده: الف) فرآیند B1 و ب) فرآیند B2 برای فولاد SKD11.

حاصل از فرآیند B1 (حمام مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم) است و نشان می‌دهد که در بازه ۰ تا حدود ۰/۰۱۰ میلی‌متر (۱۰ میکرون) از سطح پوشش، غلظت همه عناصر ناچیز و فقط غلظت کربن در حال افزایش است که مربوط به قسمت مانت نمونه مورد آنالیز است. همچنین مشخص است که پوشش در فاصله ۰/۰۱۰ میلی‌متر تا ۰/۰۱۸ میلی‌متر از سطح نمونه تقریباً تشکیل شده است. بدین صورت که از مغز به سمت سطح، ضخامت لایه محلول جامد آهن - کربن در حدود یک

### ۳-۳- مشخصه‌یابی پوشش‌ها با میکروآنالیزگر پروب الکترونی

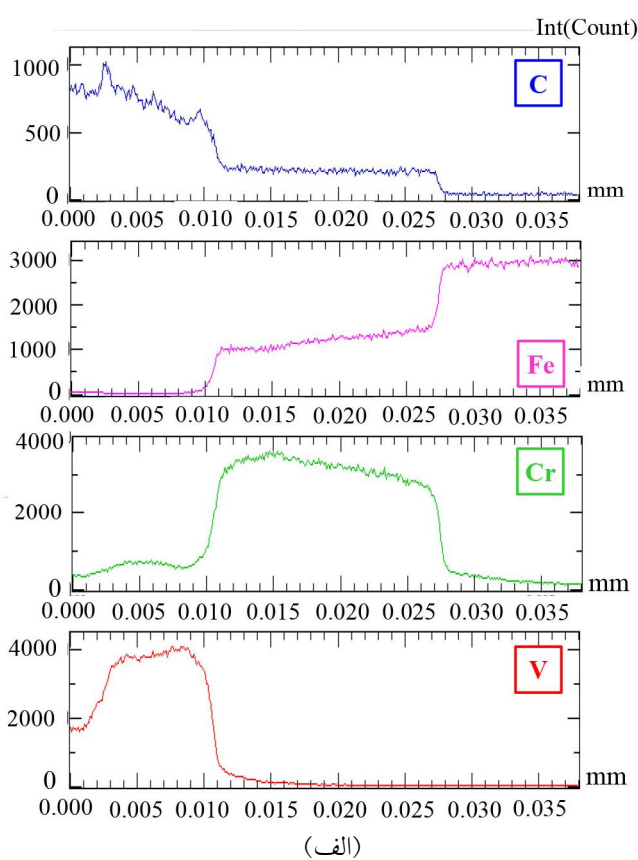
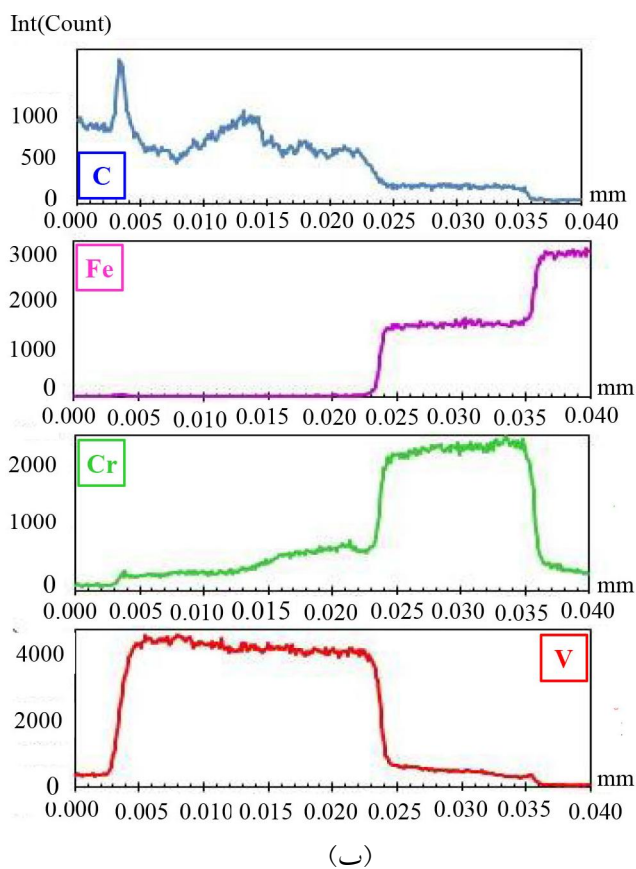
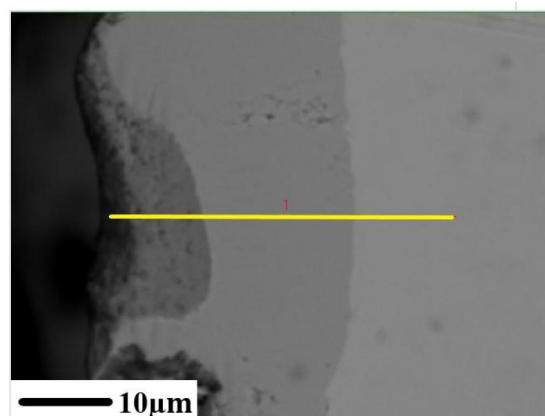
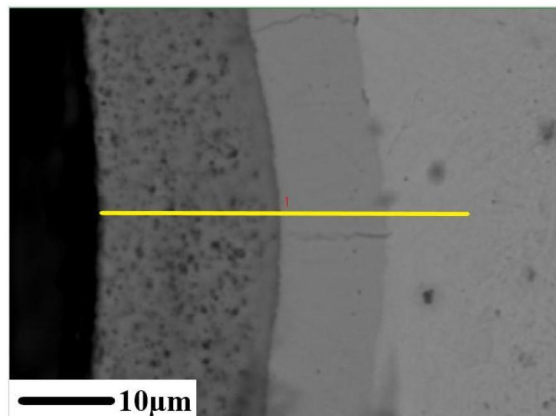
برای بررسی فرآیند نفوذی و توزیع عناصر در پوشش‌های تشکیل شده، آنالیز خطی و نقشه‌ای توسط میکروآنالیز پروب الکترونی انجام شد. شکل (۶) تغییرات میزان عناصر در طول یک خط از زیرلایه به سمت سطح پوشش تشکیل شده روی فولاد SKD11 حین فرآیندهای B1 و B2 را نشان می‌دهد. شکل (۶- الف) مربوط به پوشش کامپوزیتی تشکیل شده

غلظت کروم و آهن در این ناحیه عکس یکدیگر است. اما لایه انتقالی بعدی مربوط به لایه از جنس  $Cr_2VC_2$  است که در فصل مشترک دو لایه کاربید کروم و کاربید وانادیم تشکیل شده است. این لایه توسط تغییر شیب غلظت عناصر کروم، وانادیم و کربن از ناحیه مربوط به کاربید کروم به سمت ناحیه مربوط به کاربید وانادیم و به‌طور مشخص در بازه  $0/009$  تا  $0/011$  میلی‌متر از سطح، مشخص می‌شود. نکته دیگر در خصوص مکانیزم تشکیل لایه‌های کاربیدی طی فرآیند B2 این است که میزان کربن برای تشکیل لایه کاربید وانادیم نسبت به لایه کاربید کروم، با یک تغییر شیب محسوس افزایش یافته است. زیرا جهت تشکیل کاربید وانادیم نیاز به میزان کربن بیشتری نسبت به تشکیل کاربید کروم است [۲۲].

**شکل (۷)** تغییرات غلظت عناصر را در طول یک خط از زیرلایه فولادی T10 به سمت سطح لایه پوششی تشکیل شده در حین فرآیندهای B1 و B2 نشان می‌دهد. طی فرآیند B1، یک پوشش با ضخامت در حدود  $0/028$  میلی‌متر روی زیرلایه فولادی تشکیل شده است. این پوشش شامل سه ناحیه اصلی است که به ترتیب از سطح تا مرکز نمونه عبارتند از: ۱) پوشش کاربید وانادیم با ضخامت حدود  $0/010$  میلی‌متر، ۲) پوشش کاربید کروم و محلول جامد آهن - کربن با ضخامت در حدود  $0/017$  میلی‌متر و ۳) لایه فصل مشترک بین دولایه کاربید کروم و کاربید وانادیم با ضخامت حدود  $0/002$  میلی‌متر که در آن تغییر شیب غلظت عناصر کروم و وانادیم به صورت عکس یکدیگر مشاهده می‌شوند. ترکیب سه‌تایی این لایه انتقالی به صورت فاز  $Cr_2VC_2$  است. مشخص است که میزان کربن هم به صورت پله‌ای با عبور از هر منطقه و به سمت سطح پوشش در حال افزایش است. تغییرات غلظتی عناصر در پوشش تشکیل شده طی فرآیند دوم در شکل (۷-ب) آمده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، با توجه به فراوانی اتم‌های وانادیم در حمام دوم این فرآیند، پوشش لایه کاربید وانادیم نسبت به حمام اول ضخیم‌تر شده است (حدود  $0/025$  میلی‌متر).

میکرومتر است که در نمودار تغییرات غلظت به صورت یک پیک برای کروم مشخص شده است. مشاهده می‌شود که در این ناحیه، میزان عناصر کروم و آهن، بالا و در مقابل میزان وانادیم کم است. لازم به ذکر است که در ناحیه انتقالی، درصد وزنی عنصر کروم بیشتر از زیرلایه است و از طرفی، تمایل حلالیت کروم در آهن نسبت به کربن نیز زیاد است که این امر منجر به تشکیل محلول جامد آهن-کروم شده است [۱۱]. همچنین، به علت خروج کربن از ناحیه محلول جامد آهن - کروم به سمت لایه کاربیدی، درصد وزنی عنصر کربن در این ناحیه کمتر از لایه کاربیدی است [۲، ۵ و ۱۲]. در منطقه  $0/017$  تا  $0/018$  میلی‌متر از سطح پوشش، وانادیم و کربن در حال افزایش و عناصر کروم و آهن در حال کاهش هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فصل مشترک ناحیه کاربید کروم و کاربید وانادیم ناحیه‌ای است که هر سه عنصر کربن، کروم و وانادیم در آن حضور دارند ( $0/016$  تا  $0/013$  میلی‌متر). از این ناحیه به بالا هم کاربید وانادیم تشکیل شده است.

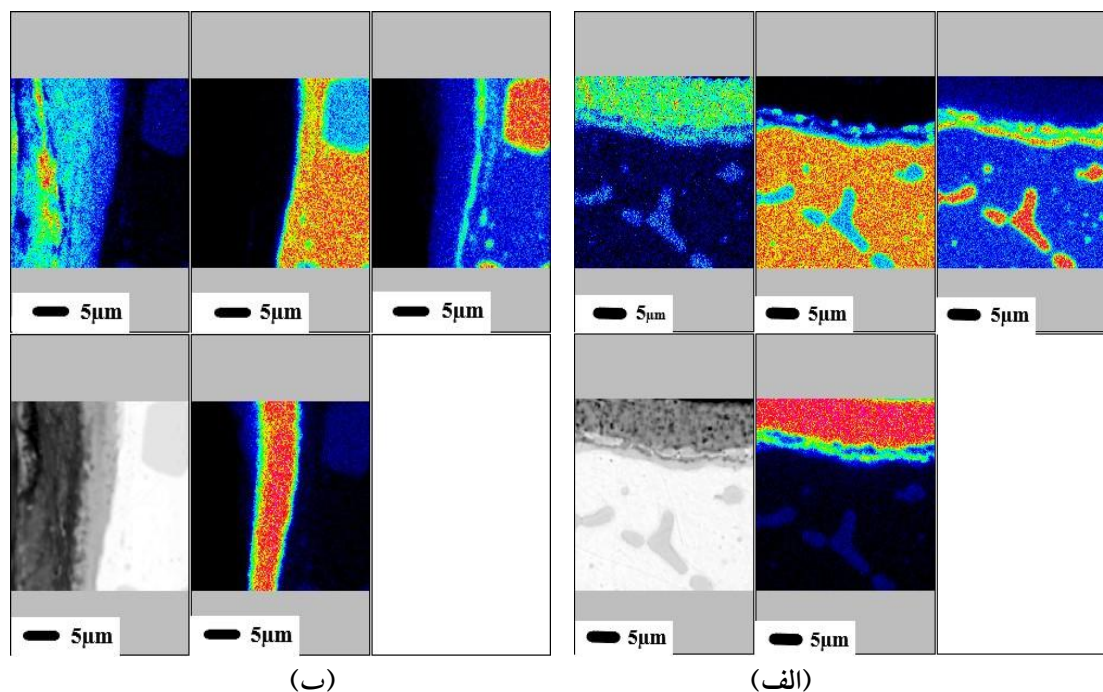
شکل (۶-ب) تغییرات میزان عناصر در طول یک خط از زیرلایه به سمت سطح پوشش تشکیل شده در فرآیند B2 روی فولاد SKD11 را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که پوشش با ضخامت حدود  $0/015$  میلی‌متر (۱۵ میکرون) تشکیل شده است. با توجه به اینکه کل زمان غوطه‌وری در فرآیند B1، ۴ ساعت و در فرآیند B2، ۱۰ ساعت بوده، ضخامت پوشش بعد از آزمون B2 نسبت به فرآیند B1 افزایش داشته است. در بازه صفر تا حدود  $0/009$  میلی‌متر از سطح نمونه، در ناحیه‌ای که غلظت وانادیم در سطح بیشتر است، کاربید وانادیم و در بازه  $0/009$  تا  $0/013$  میلی‌متر نیز با توجه به بیشینه غلظت عنصر کروم، کاربید کروم و همچنین فاز سه‌تایی کربن، کروم و وانادیم تشکیل شده است. میزان بیشینه و کمینه کروم و وانادیم در پوشش، برعکس هم هستند. در پوشش کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم، دو ناحیه انتقالی بسیار نازک را می‌توان مشاهده کرد. یک ناحیه انتقالی همان ناحیه محلول جامد آهن-کروم، در فاصله  $0/013$  تا  $0/015$  میلی‌متر است که تغییر شیب



شکل ۷- تصاویر و نتایج آزمون خطی میکروآنالیز پروب الکترونی پوشش تشکیل شده: الف) فرآیند B1 و ب) فرآیند B2 برای فولاد T10.

ساعت هم باشد که نسبت به نمونه غوطه‌ور شده در حمام اول (۴ ساعت)، بیشتر بوده است. در نتیجه اتم‌ها زمان کافی برای نفوذ و تشکیل لایه کاربیدی داشته‌اند. به‌طور کلی آرایش کاربیدها در کنار یکدیگر بستگی به نوع عناصر کاربیدساز و تمایل آنها در سطح نمونه به واکنش با کربن زیرلایه در حمام دارد [۲۲].

دلیل دیگر این افزایش ضخامت می‌تواند زمان کل غوطه‌وری در حمام نمک‌های اول و دوم به مدت ۱۰ ساعت هم باشد که نسبت به نمونه غوطه‌ور شده در حمام اول (۴ ساعت)، بیشتر بوده است. در نتیجه اتم‌ها زمان کافی برای نفوذ و تشکیل لایه کاربیدی داشته‌اند. دلیل دیگر این افزایش ضخامت می‌تواند زمان کل غوطه‌وری در حمام نمک‌های اول و دوم به مدت ۱۰



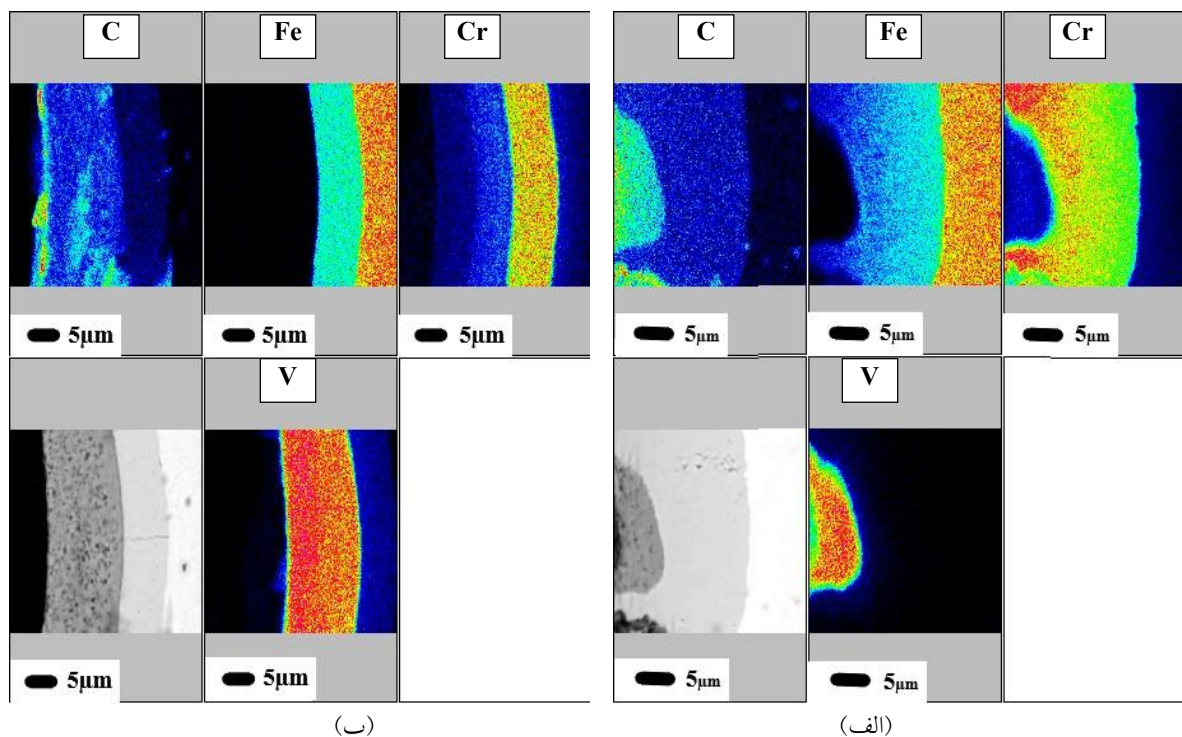
شکل ۸- تصاویر و نتایج آزمون نقشه‌ای میکروآنالیز پروب الکترونی پوشش تشکیل شده برای: الف) فرآیند B1 و ب) فرآیند B2 برای فولاد SKD11.

آنالیز نقشه‌ای توزیع عناصر در لایه پوششی تشکیل شده طی فرآیند B1 روی نمونه T10 در شکل (۹-الف) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت عناصر کربن، کروم و وانادیم به سمت سطح در حال افزایش و در مقابل میزان عنصر آهن در حال کاهش است که این نشان از پدیده نفوذ اتم‌های کربن از مغز نمونه به سمت سطح و همچنین نفوذ اتم‌های کروم و وانادیم از داخل حمام به سمت سطح دارد. شکل (۹-ب) هم تصاویر توزیع عناصر را در پوشش ایجاد شده روی نمونه T10 طی فرآیند B2 که مربوط به اکسید وانادیم است نشان می‌دهد. از سطح به سمت مغز نمونه، به ترتیب نواحی مربوط به کاربید وانادیم، کاربید کروم و فاز محلول جامد آهن-کروم قابل مشاهده هستند. بیسوز و همکاران [۱۵] گزارش کردند که انرژی تشکیل کاربید وانادیم به‌ازای هر مول کربن خیلی کمتر از انرژی تشکیل کاربید کروم به‌ازای هر مول کربن است که این نشان می‌دهد کاربید وانادیم در مقایسه با کاربید کروم پایدارتر بوده و در طی فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی، کربن برای تشکیل کاربید وانادیم تمایل بیشتری دارد.

از آنالیز نقشه‌ای توزیع عناصر در لایه پوششی تشکیل شده در فرآیند B1 شکل (۸-الف) روی نمونه SKD11، حضور عناصر کروم، وانادیم و کربن در سرتاسر لایه پوششی استنباط می‌شود. از تصویر مربوط به آنالیز عنصر آهن نتیجه می‌شود که یک منطقه بسیار باریک با حضور مقدار کمی آهن و کروم، در زیر لایه کاربیدی تشکیل شده که همان فاز محلول جامد آهن-کروم است. بر اساس نقشه عنصر کروم، مشخص است که میزان کروم در ناحیه محلول جامد آهن-کروم بیشتر و در ناحیه کاربید کروم کمتر است.

برعکس، هر جا غلظت کروم کمتر است، غلظت وانادیم بیشتر بوده است. همچنین از تصویر مربوط به آنالیز عنصری وانادیم مشخص می‌شود که ناحیه کاربید وانادیم روی کاربید کروم تشکیل شده است. از تصاویر مربوط به آنالیز عنصری کربن، کروم و وانادیم در شکل (۸-ب) می‌توان لایه نازک فصل مشترک حاوی عناصر کربن، کروم و وانادیم را تشخیص داد. علاوه بر آن، افزایش غلظت کربن و وانادیم در قسمت بالایی پوشش کاربید وانادیم را می‌توان مشاهده کرد.





شکل ۹- تصاویر و نتایج آزمون نقشه‌های میکروآنالیز پروب الکترونی پوشش تشکیل شده برای: الف) فرآیند B1 و ب) فرآیند B2 برای فولاد T10.

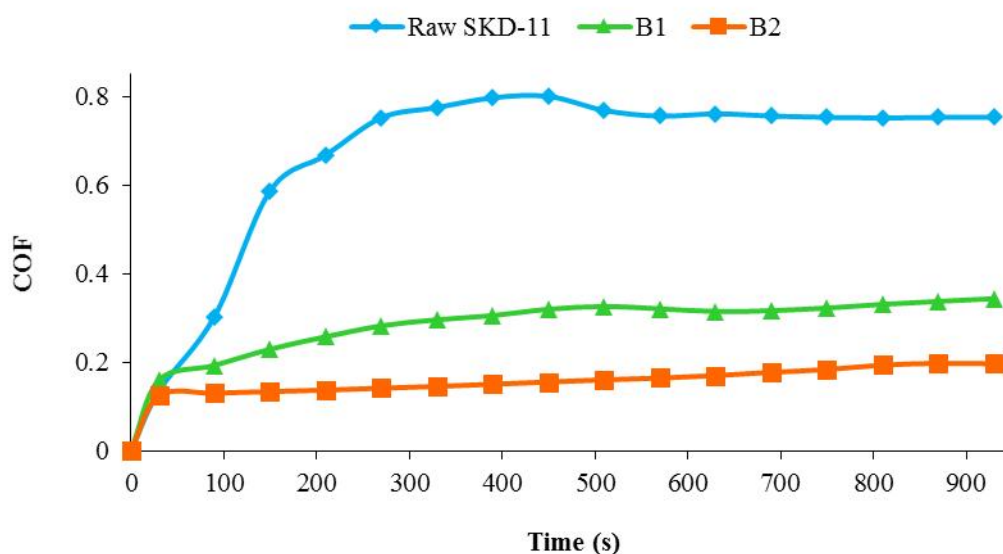
جدول ۴- میزان سختی پوشش‌های حاصل از فرآیندهای مختلف در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برحسب ویکرز.

	ریزسختی سنجی (HV)	
	فرآیند	زیرلایه
	B1 (Cr/V: ۰/۶۶)	B2 (Cr/V: ۰/۶۶, V: ۱)
SKD11	۱۸۱۵-۱۷۲۵	۱۹۳۰-۱۷۸۰
T10	۱۸۸۰-۱۶۸۰	۲۰۲۰-۱۸۹۰

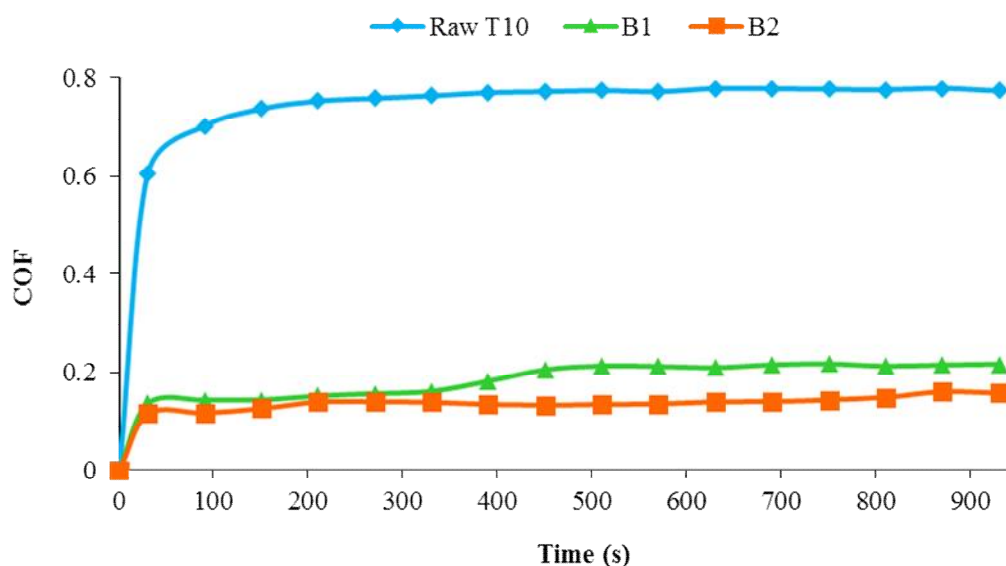
نسبت به B1 می‌تواند افزایش ضخامت پوشش در اثر ماندگاری بیشتر نمونه‌ها در حمام‌های نمک مذاب برای هر دو نوع فولاد SKD11 و T10 باشد. لازم به ذکر است که به‌طور کلی سختی کاربیدهای وانادیم بیشتر از سختی کاربیدهای کروم است [۱۳ و ۱۷]. دلیل این افزایش سختی ناشی از فشردگی ساختاری و همچنین میزان بیشتر کربن، به عنوان عنصری که باعث افزایش سختی ترکیبات کاربیدی می‌شود، ذکر شده است [۱۲ و ۲۶]. البته ساختارهای متفاوت کاربیدهای کروم و کاربیدهای وانادیم بنا به نسبت‌های مختلف Cr/C و V/C دارای سختی‌های متفاوت هستند [۱۸ و ۲۶].

#### ۴-۳- بررسی سختی پوشش‌ها

در فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی، سختی بالا مستقیماً از طریق تولید کاربیدهای فلزات انتقالی به‌دست می‌آید [۲۰]. نتایج مربوط به آزمون میکروسختی سنجی نمونه‌ها برای حمام‌های مختلف در جدول (۴) ذکر شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند سختی نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری در فرآیند دوم، نسبت به نمونه‌های نگهداری شده در فرآیند اول بیشتر است. بالاترین سختی به میزان ۱۸۹۰ الی ۲۰۲۰ ویکرز مربوط به پوشش لایه‌ای - کامپوزیتی ایجاد شده طی فرآیند B2 روی نمونه فولادی T10 است. یکی از دلایل افزایش سختی نمونه‌های B2



شکل ۱۰- نمودار ضریب اصطکاک برحسب زمان برای نمونه‌های فولادی SKD11 در شرایط مختلف.



شکل ۱۱- نمودار ضریب اصطکاک برحسب زمان برای نمونه‌های فولادی T10 در شرایط مختلف.

### ۳-۵- بررسی مقاومت سایشی پوشش‌ها

آزمون سایش با روش رفت و برگشتی توسط گلوله‌ای از جنس  $\text{Si}_3\text{N}_4$  روی نمونه‌ها و در شرایط  $t=15$ ،  $V=2$  دور بر دقیقه و  $F=2\text{ N}$  انجام شد که  $t$ ،  $V$  و  $F$  به ترتیب، زمان آزمون، سرعت حرکت گلوله روی سطح پوشش و نیروی اعمالی روی سطح هستند. نتایج آزمون سایش، به وسیله نمودارهای ضریب اصطکاک بر حسب زمان، در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب

همچنین گفته شده است که پوشش‌های کامپوزیتی چندفازی می‌توانند مقادیر سختی بالاتری نسبت به پوشش‌های تک‌فاز از خود نشان دهند [۲۰]. زیرا، فعل و انفعالات پیچیده چندین فاز با یکدیگر، ممکن است مکانیزم‌های نابه‌جایی موضعی در ساختار شبکه کریستالی اتم‌ها به وجود بیاورد که می‌تواند مقادیر سختی بیشتری نسبت به تک فازها را فراهم کند [۲۰] و [۲۷].



کامپوزیتی ایجاد شده طی فرآیند B2 روی فولاد T10 است. البته به‌طور کلی نتایج آزمون سایش برای نمونه‌های پوشش‌دار فولاد T10، چه تولید شده طی فرآیند B1 و چه طی فرآیند B2، نسبت به پوشش‌های ایجاد شده روی فولاد SKD11 بهتر است. این امر به این دلیل است که پوشش‌های ایجاد شده روی فولاد T10 نسبت به نمونه SKD11، دارای ضخامت و یکنواختی بیشتر و در نتیجه سختی و مقاومت به سایش بیشتری هستند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش‌های چندلایه‌ای - کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم روی دو فولاد SKD11 و T10 با روش نفوذ واکنشی حرارتی و با استفاده از حمام‌های نمک مذاب اکسید وانادیم به‌تهایی و همچنین مخلوط اکسید کروم و اکسید وانادیم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید شدند.

- پوشش تشکیل شده روی زیرلایه فولاد SKD11 شامل فازهای کاربید کروم ( $CrC$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ )، کاربید وانادیم ( $V_8C_7$ ,  $VC_{0.88}$ ,  $VC$ ) و فاز سه‌تایی ( $Cr_2VC_2$ ) بود. همچنین، پوشش تشکیل شده روی زیرلایه فولاد T10 نیز حاوی فاز کاربید کروم ( $Cr_{23}C_6$ )، فازهای کاربیدی وانادیم ( $VC$ ,  $VC_{0.88}$ ,  $V_8C_7$  و  $V_6C_5$ ) و فاز سه‌تایی ( $Cr_2VC_2$ ) بود.
- تغییرات میزان عناصر کروم و وانادیم از سطح پوشش به داخل نمونه و کربن از زیرلایه به سمت سطح، نفوذی بودن فرآیند را نشان داد. به دلیل تمایل زیاد حلالیت کروم در آهن آستنیتی و نیز حلالیت ناچیز وانادیم در آستنیت، فاز محلول جامد آهن - کروم در ابتدای فرآیند تشکیل شد.
- نتایج آزمون میکروسختی نشان داد که به علت ضخامت و یکنواختی بیشتر پوشش، بالاترین میزان سختی مربوط به پوشش‌های ایجاد شده طی فرآیند B2 روی فولاد T10 به میزان HV ۱۸۹۰-۲۰۲۰ است.
- بهترین مقاومت به سایشی و کمترین مقدار ضریب اصطکاک مربوط به پوشش لایه‌ای - کامپوزیتی ایجاد شده طی فرآیند B2 روی فولاد T10 به میزان ۰/۱۵ است.

برای نمونه‌های SKD11 و T10 ارائه شده است. برای مقایسه ضریب اصطکاک نمونه‌ها باهم، یک نمونه خام هم تهیه و مشابه شرایط سایر نمونه‌ها مورد آزمون سایش قرار گرفت تا نتایج مربوط به مقاومت سایشی نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش مشخص شوند.

از نتایج نمودار شکل (۱۰) مربوط به فولاد SKD11 می‌توان نتیجه گرفت که ضریب اصطکاک نمونه خام در حدود ۰/۷۵ تثبیت شده است. ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش داده شده طی فرآیند B1 تقریباً در ۰/۳۳ و برای نمونه فرآیند B2 در ۰/۱۹ تثبیت و پایدار شده است. می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های SKD11 دارای پوشش لایه‌ای - کامپوزیتی، ضریب اصطکاک کمتری نسبت به نمونه خام دارند و در نتیجه مقاومت به سایش افزایش یافته است. به‌طور کلی، نوسان و تغییرات ضریب اصطکاک، به شکست و از بین رفتن پوشش و ذرات کاربیدی روی سطح نمونه مربوط می‌شوند [۲۷]. شیب تغییرات ضریب اصطکاک نمونه خام در زمان‌های اولیه نسبت به سایر نمونه‌های پوشش‌دار زیادتر است، چون نمونه‌های پوشش‌دار در مراحل اولیه سایش دارای سطحی زبر هستند. این سطح زبر به مرور زمان صاف‌تر می‌شود و در نتیجه نمودار ضریب اصطکاک تثبیت و پایدار می‌شود. برای فولاد SKD11 میزان ضریب اصطکاک در پوشش ایجاد شده طی فرآیند B2 کمتر از فرآیند B1 است که نشان می‌دهد با توجه به افزایش ضخامت پوشش و مقدار سختی، ضریب اصطکاک کاهش پیدا کرده است. همچنین نمودار شکل (۱۱) مربوط به فولاد T10 نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک نمونه خام در ۰/۷۷ و ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش داده شده در فرآیند B1 تقریباً در ۰/۲۱ و برای پوشش حاصل از فرآیند B2 در ۰/۱۵ تثبیت و پایدار شده‌اند. در مورد فولاد T10 هم می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌دهی باعث کاهش ضریب اصطکاک شده و در نتیجه مقاومت به سایش بهبود پیدا کرده است.

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که بهترین مقاومت به سایش و کمترین مقدار ضریب اصطکاک مربوط به پوشش لایه‌ای -

صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور تشکر و قدردانی کنند.

## تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه فردوسی مشهد، دانشگاه Tsinghua و

## واژه‌نامه

- |   |   |
|---|---|
| 1. Physical vapor deposition (PVD)                      | 7. Electron probe micro analyzer (EPMA)     |
| 2. Chemical vapor deposition (CVD)                      | 8. Wavelength dispersive spectroscopy (WDS) |
| 3. Thermal reactive diffusion (TRD)                     | 9. Nano indentation                         |
| 4. Carbide forming elements (CFEs)                      | 10. Coefficient of friction (COF)           |
| 5. X-ray diffraction (XRD)                              | 11. Tribometer                              |
| 6. Field emission scanning electron microscopes (FESEM) | 12. Adhesion                                |

## مراجع

- Cosenza, C., Fratini, L., Pasta, A., Micari, F., "Damage and Fracture Study of Cold Extrusion Dies", *Engineering Fracture Mechanics*. Vol. 71, pp.1021–1033, 2004.
- Arai, T., "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan", *Journal of Heat Treating*. Vol. 1, pp.15–22, 1979.
- Eric, J.M., Marcel, A.J.S., "Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance", Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.
- Arai, T., "The Thermo-Reactive Deposition and Diffusion Process for Coating Steels to Improve Wear Resistance", in: E.J.M. And, M.A.J. Somers (Eds.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Woodhead Publishing, pp. 703–735, 2015.
- Arai, T., Fujita, H., Sugimoto, Y., Ohta, Y., "Diffusion Carbide Coatings Formed in Molten Borax Systems", *Journal of Materials Engineering*. Vol. 9, pp. 183–189, 1987.
- King, P.C., Reynoldson, R.W., Brownrigg, A., Long, J.M., "Cr(N,C) Diffusion Coating Formation on Pre-Nitrocarburised H13 Tool Steel", *Surface and Coatings Technology*. Vol. 179, pp. 18–26, 2004.
- Strahin, B.L., Shreeram, D.D., Doll, G.L., "Properties and Tribological Performance of Vanadium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Deposited by Thermoreactive Diffusion", *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. Vol.69, pp.1160–1164, 2017.
- ASM HANDBOOK, Vol.4, *Heat Treating*, American Society for Steel, 1991.
- Fan, X.S., Yang, G., Zhang, C., Zhang, Y.D., "Thermo-Reactive Deposition Processed Vanadium Carbide Coating: Growth Kinetics Model and Diffusion Mechanism", *Surface and Coatings Technology*, Vol.208, pp.80–86, 2012.
- Sen, S., "Influence of Chromium Carbide Coating on Tribological Performance of Steel", *Materials & Design*, Vol. 27, pp.85–91, 2006.
- Fan, X.S., Yang, Z.G., Zhang, C., Zhang, Y.D., Che, H.Q., "Evaluation of Vanadium Carbide Coatings on AISI H13 Obtained by Thermo-Reactive Deposition/Diffusion Technique", *Surface and Coatings Technology*, Vol.205, pp.641–646, 2010.
- Ganji, O., Sajjadi, S.A., Yang, Z.G., Mirjalili, M., Najari, M.R., "On The Formation and Properties of Chromium Carbide and Vanadium Carbide Coatings Produced on W1 Tool Steel Through Thermal Reactive Diffusion (TRD)", *Ceramics International*, Vol.46, pp.25320–25329, 2020.
- Chen, F.S., Lee, P.Y., Yeh, M.C., "Thermal Reactive Deposition Coating of Chromium Carbide on Die Steel in a Fluidized Bed Furnace", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.53, pp.19–27, 1998.
- Arai, T., "Behavior of Nucleation and Growth of Carbide Layers on Alloyed Carbide Particles in Substrates in Salt Bath Carbide Coating", *Thin Solid Films*, Vol. 229, pp.171–179, 1993.
- Biesuz, M., Sglavo, V.M., "Chromium and Vanadium Carbide and Nitride Coatings Obtained by TRD Techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 286, pp. 319–326, 2016.
- Fan, X.S., Yang, Z.G., Xia, Z.X., Zhang, C., Che, H.Q., "The Microstructure Evolution of VC Coatings on AISI H13 and 9Cr18 Steel by Thermo-Reactive Deposition Process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, pp. 15–18, 2010.
- Sun, C., Xue, Q., Zhang, J., Wan, S., Tieu, A.K., Tran, B.H., "Growth Behavior and Mechanical Properties of Cr-V Composite Surface Layer on AISI

- D3 Steel by Thermal Reactive Deposition", *Vacuum*, Vol. 148, pp.158–167, 2018.
18. Su, X., Zhao, S., Sun, H., Yang, X., Zhang, P., Xie, L., "Chromium Carbide Coatings Produced on Ductile Cast Iron QT600-3 by Thermal Reactive Diffusion in Fluoride Salt Bath: Growth Behavior, Microstructure Evolution and Kinetics", *Ceramics International*, Vol. 45, pp. 1196–1201, 2019.
  19. Lee, B.J., Lee, D.N., "A Thermodynamic Evaluation of The Fe-Cr-V-C System", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 13, pp. 349–364, 1992.
  20. Günen, A., Kalkandelen, M., Gök, M.S., Kanca, E., Kurt, B., Karakaş, M.S., Karahan, İ.H., Çetin, M., "Characteristics and High Temperature Wear Behavior of Chrome Vanadium Carbide Composite Coatings Produced by Thermo-Reactive Diffusion", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 402, 126402, 2020.
  21. Günen, A., Kurt, B., Milner, P., Gök, M.S., "Properties and Tribological Performance of Ceramic-Base Chromium and Vanadium Carbide Composite Coatings", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 81, pp. 333–344, 2019.
  22. Lee, B.J., Lee, D.N., "A Thermodynamic Evaluation of The Fe-Cr-V-C System", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 13, pp. 349–364, 1992.
  23. Glowacki, Z., Kaluba, W., "On Some Features of Chromium Carbide Diffusion Layer Formation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 13, pp. 753–759, 1982.
  24. Zong, X., Jiang, W., Fan, Z., "Evaluation of Chromium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Obtained by Thermo-Reactive Diffusion Technique", *Materials Science*, Vol. 25, pp. 36–41, 2019.
  25. Li, Y., Gao, Y., Xiao, B., Min, T., Yang, Y., Ma, S., Yi, D., "The Electronic, Mechanical Properties and Theoretical Hardness of Chromium Carbides by First-Principles Calculations", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 5242–5249, 2011.
  26. Kurt, B., Özdoğan, L., Güney, B., Bölükbaşı, Ö.S., Günen, A., "Characterization and Wear Behavior of TiBC Coatings Formed by Thermo-Reactive Diffusion Technique on AISI D6 Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 385, p.125332, 2020.
  27. Saggua, H.S., Prakash, C., Kang, A.S., Pruncu, C.I., "Synthesis of Cubic Boron Nitride diffused-D2 Steel Surface Composite by Thermo-Chemical Diffusion Process to Enhance the Wear Resistance", *Materials Research Express*, Vol. 7, pp.1-20, 2020.

# INVESTIGATION OF CHROMIUM AND VANADIUM CARBIDE COATING FORMATION ON SKD11 AND T10 BY THERMO-REACTIVE DIFFUSION (TRD) METHOD

O. Ganji<sup>1</sup>, S.A. Sajjadi<sup>1\*</sup>, M. Mirjalili<sup>1</sup> and Z.G. Yang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Metallurgy and Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, China

(Received: 12 August 2021; Accepted: 19 February 2022)

## ABSTRACT

Carbide coatings, due to their excellent anti-wear properties, are used to extend the life of molds exposed to abrasion forces. Various processes have been applied to produce carbide coatings. Thermo-reaction diffusion (TRD) using a molten salt bath could be considered as an economical method compared to other coating processes. In this study carbide-composite coatings using molten salt baths composed of oxides of carbide forming elements (chromium and vanadium) on SKD-11 and T10 tool steels at 1000 °C were formed. The results showed that the coatings included chromium carbide phases: CrC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, and Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> as well as vanadium carbide: VC, VC<sub>0.88</sub>, V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>, V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, and a triple phase with the composition of Cr<sub>2</sub>C<sub>2</sub>V. The highest hardness (1890-2020 HV) and the lowest coefficient of friction (0.14) were achieved by the carbide coating of T10 steel with the second bath of vanadium oxide.

**Keywords:** Thermo-reactive diffusion, Chromium and vanadium carbide coatings, Molten salt bath.

## 1. INTRODUCTION

Among the steels that are widely used in the molding industry, high carbon-high chromium steels have excellent mechanical properties such as high abrasion resistance [1]. Mechanical damages such as abrasion and fatigue cause cracks and fractures on the surface of molds [2]. So, ultra-hard and wear-resistant coatings are in demand to extend the life of molds. Carbide, nitride, and carbonitride coatings can be formed by conventional physical vapor deposition, chemical vapor deposition, and thermo-reactive diffusion (TRD) [1,3]. The advantages of TRD method over other methods include the excellent adhesion strength of the coating to the substrate, the formation of a uniform, continuous and dense coating [1,3,4]. TRD is a diffusion process in which the carbide forming elements diffuse from the reaction chamber to the substrate [1,4]. Process time, salt bath temperature, the composition of the salt bath, and the substrate are factors affecting the growth rate of coating in the molten bath [1,4]. In TRD process of molten salt bath type, the constituents are a combination of

salt, carburizing agent(s), reducing agent, and liquefaction agent [5]. Günen et al. [6] investigated the formation mechanisms of chromium carbide and vanadium carbide composite coatings by two types of oxide and metal molten baths. The results showed that the distribution of vanadium carbide phase in the base phase of chromium carbide for the metal bath was more homogeneous.

In this study, it is tried to develop a chromium carbide and vanadium carbide coating on the SKD11 tool steel and T10 from two mixed baths of chromium oxide and vanadium oxide and another single bath of vanadium oxide. This duplex-layer coating is expected to provide better mechanical properties such as hardness and abrasion resistance than those of the single-layer coatings.

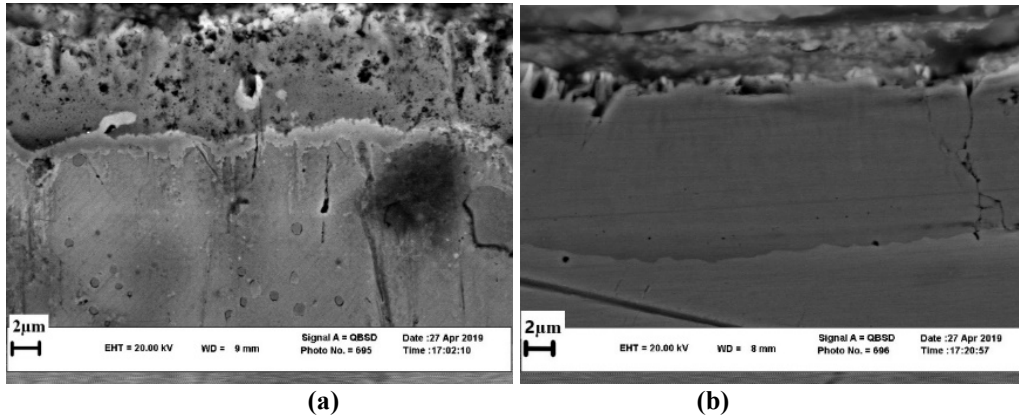
## 2. MATERIALS AND METHODS

In this research, SKD-11 and T10 tool steels were selected as substrate materials. Two coating processes were studied in the current work. In the B1 process, the specimens were immersed in a bath containing a mixture of chromium oxide and vanadium oxide with a molar ratio of Cr to V 0.66

\*: sajjadi@um.ac.ir

**Table 1. Experiment conditions and chemical composition of salt baths in wt. %.**

Substrate	Process	Molten salt bath		Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	NaF	T (°C)	t (h)
SKD11, T10	B1	1 <sup>st</sup> Bath	Cr/V:0.66	67.5	10.0	5.5	7.0	10.0	1000	4
		1 <sup>st</sup> Bath	Cr/V:0.66	67.5	10.0	5.5	7.0	10.0		
	B2	2 <sup>nd</sup> Bath	V:1	75.0	10.0	---	5.0	10.0	6	

**Figure 1. FE-SEM images of coating layer during B1 process on a) SKD11 and b) T10 at 1000 °C.**

at 1000 °C for 4 h to produce chromium carbide and vanadium carbide, simultaneously. In the second process, (B2) the samples were transferred from the first bath to the second bath containing vanadium oxide and remained in the bath for 6 h. The test conditions and chemical composition of the used baths are listed in Table 1. To characterize the specifications of the coatings, an X-ray diffraction device (XRD, model: GNR Explorer), a scanning electron microscopy (FE-SEM, model: ZEISS-Gemini500), an electron probe micro-analyzer (EPMA, Jeol JXA-8230) coupled with wavelength dispersive X-ray analysis (WDX), a nanoindentation tester (G200 Nano Indentor, model: KEYSIGHT) and a tribometer (model: CAR-UMT2) were used.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The composite-duplex carbide coating was formed on the steel substrates. First, a lighter layer containing the solid solution phase of iron-chromium and chromium carbide was created on the substrate and then, a darker layer of vanadium carbide was formed on top of the layer. It should be noted that in the joint of these two regions, a thin layer composed of a triple combination of carbon, chromium, and vanadium was produced. For T10 steel substrate, the chromium carbide layer was much thicker than the chromium carbide layer formed on the SKD11 steel substrate (Figure 1). This is due to the higher amount of

alloy elements in the SKD11 steel than in the T10 steel. Since there are no alloy elements in the T10 steel, the coating layer was produced more easily and quickly on the steel substrate. The presence of more alloy elements in SKD11 acts as barriers against the formation of the carbide layer. On the other hand, the thickness of vanadium carbide coating for the SKD11 steel was more than vanadium carbide coating on the T10 steel. The reason for this phenomenon is attributed to the chromium carbide coating on the T10 steel which is so thicker than that on the SKD11 steel. It takes longer for the vanadium carbide layer to nucleate and grow on the T10 steel than that on the SKD11 steel. As a result, at a constant time, the chance of nucleation and growth of the vanadium carbide layer on the T10 steel is less than that on the SKD11 steel (Figure 2).

In the TRD process, high hardness was obtained directly through the production of transition metal carbides [7]. The results of micro-hardness indentation for different baths are listed in Table 2.

The results showed that the hardness of the samples after immersion in the B2 process was higher than that of the samples in the B1 process. One of the reasons for the increase in hardness value of the B2 samples compared to the B1 could be the increase in coating thickness due to the longer immersion time.

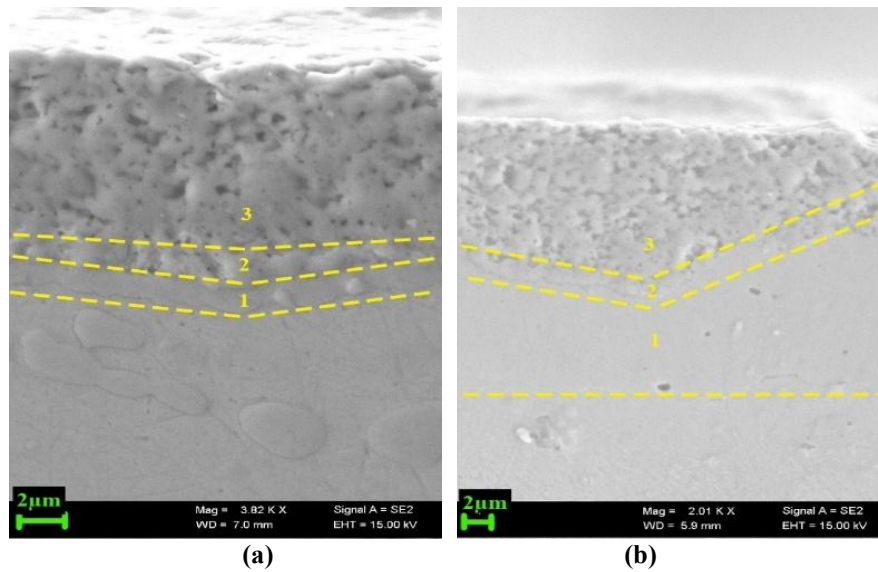


Figure 2. FE-SEM images of coating layer during B2 process on a) SKD11 and b) T10 at 1000°C.

Table 2. The micro-hardness of coatings obtained from various processes at 1000°C (in HV).

Substrate	TRD process/Hardness	
	B1 (Cr/V:0.66)	B2 (Cr/V:0.66,V:1)
SKD11	1725-1815	1780-1930
T10	1680-1880	1890-2020

#### 4. CONCLUSIONS

For the SKD11 steel substrate, the formed coating consisted of chromium carbide phases, vanadium carbides, and  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  and for the T10 steel substrate, the formed coating contained chromium carbide phase, vanadium carbide phases, and a tertiary phase.

1. The micro-hardness test showed that the highest hardness (1890 and 2020 HV) of the coatings was related to the T10 steel samples for coating formed during process B2.

2. The best wear resistance and the minimum amount of friction coefficient of the composite coating layer of process B2 in T10 steel was 0.15.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors appreciate the support of Ferdowsi University of Mashhad, Iranian National Science Foundation, and the technical assistance of Tsinghua University.

#### CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### REFERENCES

1. Arai, T., "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan", *Journal of Heat Treating*. Vol. 1, pp.15–22, 1979.
2. Eric, J.M., Marcel, A.J.S., "Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance", Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.
3. Arai, T., Fujita, H., Sugimoto, Y., Ohta, Y., "Diffusion Carbide Coatings Formed in Molten Borax Systems", *Journal of Materials Engineering*. Vol. 9, pp.183–189, 1987.
4. Strahin, B.L., Shreeram, D.D., Doll, G.L., "Properties and Tribological Performance of Vanadium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Deposited by Thermoreactive Diffusion", *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. Vol.69, pp.1160–1164, 2017.
5. Ganji, O., Sajjadi, S.A., Yang, Z.G., Mirjalili, M., Najari, M.R., "On The Formation and Properties of Chromium Carbide and Vanadium Carbide Coatings Produced on W1 Tool Steel Through Thermal Reactive Diffusion (TRD)", *Ceramics International*, Vol.46, pp.25320–25329, 2020.
6. Günen, A., Kurt, B., Milner, P., Gök, M.S., "Properties and Tribological Performance of

Ceramic-Base Chromium and Vanadium Carbide Composite Coatings", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 81, pp. 333–344, 2019.

- Günen. A., Kalkandelen, M., Gök, M.S., Kanca, E., Kurt, B., Karakaş, M.S., Karahan,

İ.H., Çetin,M., "Characteristics and High Temperature Wear Behavior of Chrome Vanadium Carbide Composite Coatings Produced by Thermo-Reactive Diffusion", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 402, 126402, 2020.