

STUDY OF THE MECHANISM OF DIFFUSION IN SILICONIZED BRASS

STUDIUL MECANISMULUI DE DIFUZIE LA ALAMELE SILICIZATE

Zoltan MARKOS

Transilvania University of Braşov, Romania

Abstract. The siliconizing thermochemical treatment has been done in a powdery medium with paste, in sealed boxes. After the micro-structural investigations with scanning electronic microscope (SEM) and EDAX analysis, it has established the Si, Zn and Cu atoms diffusion mechanism in the siliconized superficial zone.

At different temperatures of treatment are obtained diffusion zones with different hardness. The siliconized brass presents high mechanical characteristics and corrosion resistance.

Keywords: brass siliconizing, diffusion mechanism, microstructure of diffusion layer

1. Introduction

The siliconizing thermochemical treatment aims the obtaining of a diffusion layers enriched in silicon for pieces surfaces. The brass siliconizing is a positive influence over the mechanical properties of resilience and tenacity. This improved properties do not disappears at height or low temperatures (temperature of liquid azoth $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$). Also, the introduction of silicon atoms in diffusion layer gives a high corrosion resistance.

At diffusion layer, silicon atoms wish diffuse, replace a part of Zn atoms from the solid solution α of Zn in Cu. Since Si has a large equivalence coefficient (1% Si is equivalent with 4% Zn), narrows the solid solution α domain, strongly diminishes the Zn solubility in Cu.

Cu dissolves interstitially in silicon. The copper solubility curve shows a maximum solid solubility of 11.25 % at the peritectoid temperature of $842\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Cu-Si diagram to R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian [1], p. 831). The metastable phase precipitating from the supersaturated Cu is Cu_3Si (η') and Cu_7Si (χ'). The precipitates are coherent with the parent (Cu) phase across close patched planes.

The Pb worse the hot plasticity and the mechanical properties, because practically is insoluble [2]. The lead separate at crystal limits and form an easy fusible eutectic. The negative influence of lead is possible to decrease with sub critical annealing, applied after cold straining. For all that, at biphasic brass is possible to admit a low quantity of lead, for increasing the cutting property.

Rezumat. Tratatamentul termochimic de silicizare s-a executat în mediu pulverulent cu pastă, în cutii închise etanş. Studiul microstructurii cu microscopul electronic scanning (SEM) și cu microsondă EDAX a permis studiul repartizării elementelor Si, Zn și Cu și a mecanismului difuziei în stratul silicizat.

La temperaturi diferite s-au obținut straturi de difuzie cu durități diferite. Alamele silicizate prezintă proprietăți mecanice ridicate și sunt rezistente la coroziune în medii acide.

Cuvinte cheie: silicizarea alamelor, mecanism de difuziune, microstructura stratului de difuzie

1. Introducere

Tratatamentul termochimic de silicizare are ca scop obținerea unui strat de difuzie îmbogățit în siliciu la suprafața pieselor. Silicizarea alamelor are influență pozitivă asupra proprietăților mecanice de reziliență și tenacitate. Aceste proprietăți îmbunătățite se păstrează și la temperaturi ridicate sau joase (chiar și la temperatura azotului lichid, de $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$). De asemenea, atomii de Si conferă stratului de difuzie și rezistență ridicată la coroziune.

În stratul de difuzie, atomii de siliciu înlocuiesc o parte dintre atomii de Zn din soluția solidă α a zincului în cupru. Deoarece siliciul are un coeficient de echivalență ridicată (1% Si este echivalent cu 10% Zn), se îngustează domeniul soluției solide α și scade solubilitatea zincului în cupru.

Si se dizolvă interstițial în Cu. Solubilitatea maximă a Si în Cu este la 11,25 % la temperatura peritectică de $842\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vezi diagrama Cu-Si conform cercetătorilor R.W. Olesinski și G.J. Abbaschian [1], p. 831). Fazele metastabile care precipită din soluția solidă suprasaturată a cuprului sunt Cu_3Si (η') și Cu_7Si (χ'). Aceste precipitate legate de matricea Cu formează faze plane suprapuse.

Plumbul înrăutățește plasticitatea și proprietățile mecanice, deoarece este practic insolubil în alame [2]. Plumbul se separă la limita cristalelor și formează un eutectic ușor fuzibil. Influența negativă a plumbului se poate diminua cu o normalizare subcritică, aplicată după o deformare la rece. De aceea, la alamele bifazice ($\alpha+\beta'$) se admite o cantitate redusă de plumb.

2. The results of experimental testing

There have been utilized prismatic samples (10×10×12 mm), made of CuZn39Pb3, STAS 95-80 (CW614N).

The ferro-silicon (with 73% Si) has used as active medium. The activating agent employed was ammonium chloride (NH₄Cl) and the paste has been done with soda water glass (Na₂O.nSiO₂) [3, 4].

The siliconizing thermo-chemical treatment has been done at different temperatures (600 °C, 650 °C and 700 °C) during four hours in boxes with welded lids, in a pulverous environment, with paste. A slower warming up has followed by a slower cooling down (samples being in the siliconizing box) [5].

The samples siliconized at different temperature (600 °C, 650 °C and 700 °C), were analyzed with EDAX analyzer for determination of chemical composition (Table 1).

2. Rezultatele încercărilor experimentale

Pentru încercări a utilizat epruvete prismatice (10×10×12 mm), executate din CuZn39Pb3, STAS 95-80 (CW614N).

Ca mediu activ s-a utilizat fero-siliciul cu conținut de 73% Si. Activatorul era clorura de amoniu (NH₄Cl), iar pasta s-a obținut cu sticlă solubilă (Na₂O.nSiO₂) [3, 4].

Tratamentul termochimic de silicizare s-a realizat la temperaturi diferite (600 °C, 650 °C și 700 °C) timp de patru ore. Piesele acoperite cu o pastă obținută din mediul activ s-au introdus în cutii cu capacele sudate. Vitezele de încălzire și de răcire erau scăzute, iar piesele se aflau în cutii de silicizare închise etanș [5].

Epruvetele silicizate la temperaturi diferite (600 °C, 650 °C și 700 °C) au fost analizate cu microsonda EDAX în vederea determinării variației compoziției chimice (Tabelul 1).

Table 1. The variation of chemical composition on the diffusion layer

Tabelul 1. Variația compoziției chimice în stratul de difuzie

Temp.	Elements at %	Distance from margin to core, in [mm]										
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
600 °C	Si	4.19	3.97	2.65	1.98	0.94	0.44	-	-	-	-	-
	Zn	22.98	27.49	31.38	32.71	32.20	36.95	-	-	-	-	38.12
	Cu	72.83	68.54	65.97	65.32	62.86	62.61	-	-	-	-	61.88
650 °C	Si	4.78	4.51	4.30	3.05	2.59	2.41	2.50	1.79	1.01	0.71	-
	Zn	25.62	28.33	29.14	31.99	36.69	37.56	38.6	37.16	36.27	37.38	-
	Cu	69.60	67.16	66.56	64.96	60.71	60.03	59.44	61.05	62.72	61.91	-
700 °C	Si	6.12	5.28	3.67	3.15	2.80	2.16	1.53	1.48	1.17	1.28	0.88
	Zn	25.72	26.67	30.40	29.88	31.70	32.57	33.30	35.09	37.72	41.51	39.30
	Cu	68.16	68.05	65.93	66.97	65.50	65.27	65.17	63.43	61.11	57.21	59.82

The analysis of the values obtained from microanalysis shows an increase in thickness of layer with increasing temperature (from 0.4 mm to 0.9 mm). Also, with increasing temperature increases the concentration of silicon in the diffusion zone (from 4.19 to 6.12 at % Si).

Also Si has a large equivalence coefficient (one atom of Si may replace four Zn atoms), narrows the solid solution α domain, and strongly diminishes the zinc solubility in Cu [6].

Also can be observed a diffusion of zinc atoms towards to the core of piece, which is more pronounced at lower temperatures and much slower with the increase of temperature.

The Figure 1 shows the SEM microstructure of siliconized brass at 700 °C. At border of layer, where the concentration of silicon exceeds 5...6 at %, the lead inclusions do not appears (white points). At high concentration of Si, the layer contains a little number lead inclusion. Probable, the presence

Analizând valorile obținute cu microsondă, se poate observa creșterea grosimii stratului silicizat cu creșterea temperaturii (de la 0,4 mm la 0,9 mm). De asemenea, prin creșterea temperaturii se înregistrează și o creștere a concentrației siliciului în stratul de difuzie (de la 4,19 la 6,12 în % Si).

Deoarece siliciul are un coeficient de echivalență față de Zn (un atom de Si poate înlocui patru atomi de Zn), restrânge domeniul soluției solide α și scade mult solubilitatea zincului în Cu [6].

De asemenea, se poate observa difuzia atomilor de Zn spre miezul piesei. Acest fapt este mai pronunțat la temperaturi scăzute și scade cu creșterea temperaturii.

În Figura 1 se poate urmări microstructura SEM a alamei silicizate la 700 °C. La marginea stratului, unde concentrația siliciului depășește 5...6 %, nu apar incluziuni de Pb (sub formă de puncte albe). La concentrații mai mari de siliciu se reduc mult incluziunile de plumb. Probabil prezența atomilor

of silicon atoms determines the lead atoms to diffuse towards the core of sample.

de siliciu determină atomii de plumb să difuzeze spre miezul piesei.

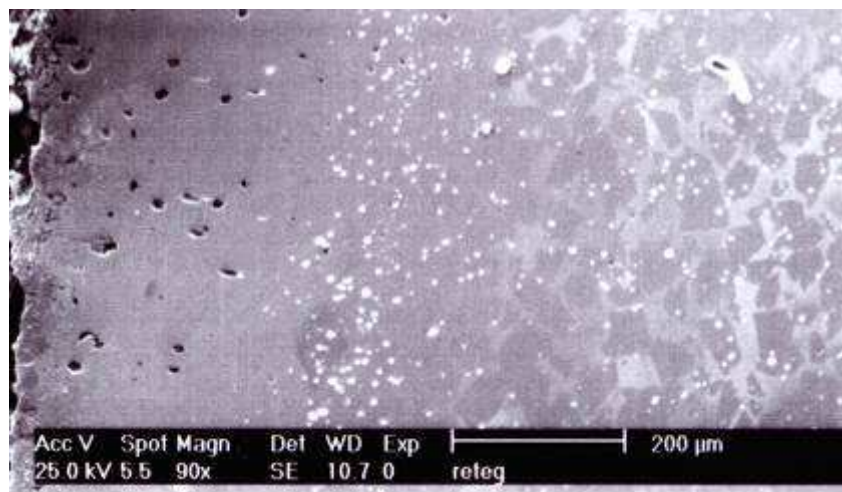


Figure 1. The SEM micrograph of the siliconized brass (700 °C, four hours) 90X

Figura 1. Microstructura SEM a alamei silicizate (700 °C, patru ore) 90X

The diffusion zone hardness increases with temperature treatment (Figure 2).

Cu creșterea temperaturii crește și duritatea zonei de difuzie (Figura 2).

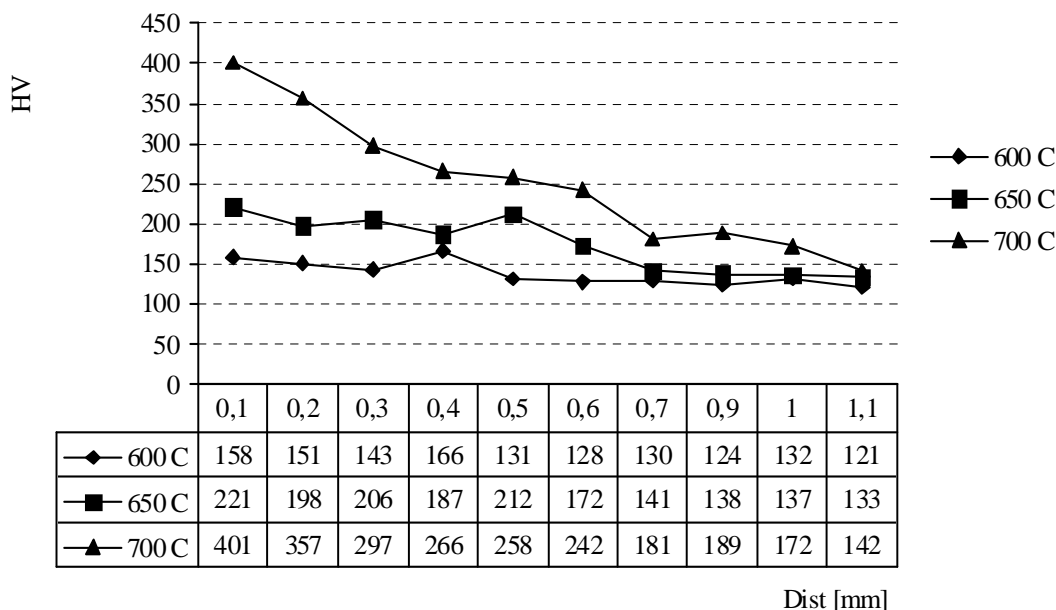


Figure 2. The variation of the microhardness in diffusion layer
Figura 2. Variația microdurității în stratul de difuzie

The increase of layer hardness (until 401 μHV) explains away to form copper silicides (Cu₃₃Si₇, Cu₁₅Si₄ and Cu₁₉Si₆) with high hardness [2].

At high concentration of silicon, in the diffusion layer is possible to appear the phase γ' [1]. The γ' phase is an electronic compound Cu₅Zn₈ (with a ratio n_e/n_a = 21/13) with a very high hardness.

Creșterea durității stratului (până la 401 μHV), se datorează formării siliciurilor de cupru cu duritate ridicată (Cu₃₃Si₇, Cu₁₅Si₄ și Cu₁₉Si₆)[2].

La concentrații mari de siliciu, în stratul de difuzie este posibil să apară și faza γ' [1]. Aceasta este un compus chimic electronic Cu₅Zn₈ (cu rația n_e/n_a = 21/13), având o duritate foarte ridicată.

3. Conclusions

In function of the temperature used for thermochemical treatment, diffusion zones with different thickness and Si concentration may be obtained. With the increase of temperature, the diffusion layer thickness increase, as well as the silicon concentration.

The Si atoms determine Pb atoms to diffuse towards the core of samples. Reducing the concentrations of lead in diffusion zone, improved the mechanical properties of pieces.

Also, it can be observed a diffusion of Zn atoms towards to center of pieces, which is more pronounced at 600 °C and much slower with the 700 °C.

The increase of layer hardness explains away to form in diffusion layer copper silicides with high hardness.

As conclusion, for brass may be obtained compact and adherent siliconized layers. Brass siliconized pieces may show very good behaviors in the case of some friction components (bearing, bushing etc.) which carry work in corrosive medium and extreme temperatures.

3. Concluzii

În funcție de temperatura tratamentului termochimic de silicizare se pot obține straturi de difuzie cu diferite grosimi și cu concentrații diferite de siliciu. Cu creșterea temperaturii crește grosimea stratului de difuzie și de asemenea crește și concentrația siliciului.

Atomii de siliciu determină atomii de plumb să difuzeze spre miezul piesei. Prin reducerea concentrației de plumb în stratul de difuzie se îmbunătățesc proprietățile mecanice ale piesei.

De asemenea, se poate observa faptul că viteza de difuzie a atomilor de zinc spre miezul piesei este mai mare la 600 °C și se înregistrează o scădere a acestea la 700 °C.

Creșterea durității stratului de difuzie se poate explica datorită apariției siliciurilor de cupru, care au duritate foarte ridicată.

În concluzie, în cazul alamelor se pot obține straturi silicizate compacte și aderente. Unele piese supuse la fricțiune, cum ar fi lagăre, bucși etc., se pot executa din alame silicizate și acestea se vor comporta bine în medii corozive și la temperaturi extreme.

References

1. Massalski, T.B. (editor) (1990) *Binary Alloy Phase Diagrams*. Second Edition. ASM International, ISBN 978-0871704030 USA
2. Haynes, W.M. (Editor-in-Chief) (2011) *Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd Edition. CRC, ISBN 1-4398-5511-0
3. Carțiș, I.Gh. (1988) *Tratamente termochimice (Thermochemical treatments)*. Editura Facla, Timișoara, Romania (in Romanian)
4. Centre, Y., Mazille, H. (1987) *Procédé de siliciuration d'un substrat métallique ferreux et substrat métallique silicie*. Patent FR 2587730
5. Dulămiță, T. (1990) *Tratamente termice și termochimice (Thermal and thermochemical treatments)*. Editura Tehnică, București, Romania (in Romanian)
6. Rompp, H. (1966) *Chemie Lexikon*

Received in October 2014

Lucrare primită în Octombrie 2014