

## دراسة توزيع انتشار النروجين في الطبقة السطحية لعينة من $\alpha - Fe$

الدكتور بدر الأعرج\*

الدكتور عفيف برهوم\*\*

(تاريخ الإيداع 19 / 5 / 2015. قُبِلَ للنشر في 6 / 7 / 2015)

### □ ملخص □

قمنا في هذا البحث بدراسة تحليلية لتوزيع ذرات النروجين في الطبقة السطحية لعينة من  $\alpha - Fe$  باستخدام الحل العددي لمعادلة الانتشار التفاضلية الخطية بطريقة  $Crank - Nicolson$  في المجال الحراري  $(550 - 950)^\circ C$  ، والمدى الزمني  $(0 - 8)h$  ، حيث وجدنا أن ثابت انتشار النروجين في الطبقة السطحية لهذه العينة عند درجة الحرارة  $850^\circ C$  ، وزمن المعالجة  $8h$  يساوي :  $D = 14.91 \times 10^{-8} cm^2 / s$  . كما لاحظنا ضمن الشروط المقترحة إن عمق انتشار ذرات النروجين من سطح العينة باتجاه الداخل يصل  $1.2mm$  ~ ، وبالتالي يمكننا تحديد سماكة طبقة المركبات النريدية المتشكلة التي تكسب الطبقة السطحية لعينة  $\alpha - Fe$  مقاومة عالية لعمليات التآكل الناتجة عن مختلف العوامل الخارجية .

الكلمات المفتاحية:  $\alpha - Fe$  ؛ طريقة  $Crank - Nicolson$  ؛ ثابت الانتشار ؛ تركيز النروجين ؛ طاقة التنشيط.

\* أستاذ- قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية.

\*\* أستاذ- قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية.

## Distribution of Nitrogen Diffusion Study Through Layer Surface of $\alpha$ – Iron

Dr. Badr Alaraj\*  
Dr. Afif Barhoum\*\*

(Received 19 / 5 / 2015. Accepted 6 / 7 / 2015)

### □ ABSTRACT □

This paper aims to study the distribution of free nitrogen atoms through surface of  $\alpha$  – Fe sample using the numerical solution for linear differential equation by means of Crank – Nicolson method at a temperature range ( 550 to 950  $^{\circ}$ C) and time interval (0 – 8)h where the nitrogen diffusion constant is  $D = 14.91 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$  at 850  $^{\circ}$ C and 8h.

Under the supposed condition this study has illustrated that the diffusion depth of nitrogen atoms from surface towards inners reaches to ~ 1.2mm, i.e., determining the layer thickness of the formed nitride compounds which gives the surface layer of  $\alpha$  – Fe high resistance against corrosion processes resulting from surrounded environment.

**Keywords:**  $\alpha$  - Fe; Crank – Nicolson method; diffusion coefficient; nitrogen concentration; activation energy.

---

\*Professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*Professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

## مقدمة :

ازداد اهتمام الباحثون في السنوات الأخيرة بدراسة خصائص الطبقات السطحية للقطع الفولاذية بهدف تحسين هذه الخصائص لتصبح أجزاء هذه القطع أكثر قساوة وقدرة على تحمل الاجهادات ، والتعب الميكانيكي ، ومقاومة للتآكل في الأوساط المختلفة ، وذلك باستخدام طرائق المعالجة الحرارية الغازية الحديثة منها أو التقليدية . وإحدى هذه الطرائق عملية الانتشار الحراري للنتروجين أو مزيج النتروجين والكربون إلى داخل الطبقة السطحية بالطريقة التقليدية ( المعالجة الحرارية الغازية في الأفران العادية)، وهذا يسمح نتيجة التفاعلات الكيميائية بتشكّل طبقة حماية من نتريدات المادة الأساس وعناصر الإشابة الداخلة في تركيب القطع الفولاذية التي هي على ألفة كيميائية مع النتروجين حيث تتميز هذه الطبقة بمقاومة عالية للتآكل [1,2].

المعروف أن عملية انتشار الذرات إلى داخل الطبقة السطحية لعينة ما توصف رياضياً بمعادلة الانتشار

التفاضلية الآتية ( قانون *Fick* الثاني) [3]:

$$D \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$0 < x < L ; t > 0$$

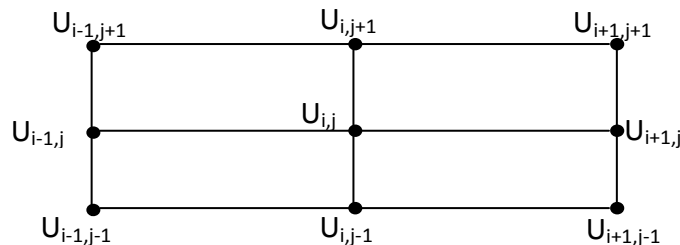
حيث تمثل  $u(x,t)$  تركيز النتروجين تابع للموضع  $x$  والزمن  $t$  ،  $D$  معامل انتشار ذرات النتروجين الحرة، ويقدر بـ  $cm^2.s^{-1}$  ،  $L$  سماكة العينة المقترحة للدراسة. ولحل هذه المعادلة التفاضلية  $DE$  ينبغي أن نحدد الشروط الحدودية  $BC$  عند الموضعين  $x=0$  و  $x=L$  ، وكذلك الشروط الابتدائية  $IC$  عندما  $t=0$ .

$$DE: D.u_{xx} - u_t = 0 ; 0 \leq x \leq L ; t \geq 0$$

$$BC: u(0,t) = C_s ; u(\infty,t) = 0$$

$$IC: u(x,0) = u(x)$$

يمكننا حل المعادلة (1) عددياً باستخدام طريقة الفروقات المحدودة وذلك بإتباع الخطوات التالية:  
نقسم سماكة العينة  $L$  إلى  $n$  خطوة متساوية (أشرطة) عرض كل منها  $\Delta x = L/n$  ، ثم ندرس توزيع النتروجين خلال المجال الزمني  $\Delta t$  لكل خطوة حسب الشكل 1 حيث  $i = 0,1,2,\dots$  يشير إلى الموضع في الشبكة ثنائية البعد ، و  $j = 0,1,2,\dots$  يشير إلى مجالات الزمن.



الشكل 1: شبكة العقد

**طريقة Crank Nicolsor** : تعتمد هذه الطريقة على الفروقات المركزية في الموضع ، وعلى قاعدة شبه المنحرف في الزمن ، وهذا يكافئ متوسط تقريبي *Euler* الأمامي والخلفي عند الزمن  $j$  ، والزمن  $j+1$  على الترتيب حيث أن  $u(i\Delta x, j\Delta t) = u_{i,j}$

ونحصل على تقريب الفروقات المحدودة للمعادلة (1) عند العقدة  $(i, j+1)$  باستبدال الحد الأول من (1) بتقريب الفروقات المركزية ، والحد الثاني بتقريب الفروقات الخلفية (تقريب *Euler* الخلفي) ، أي:

$$\frac{D}{2} \left( \frac{u_{i-1,j+1} - 2u_{i,j+1} + u_{i+1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + u_{i+1,j}}{\Delta x^2} \right) - \left( \frac{-u_{i,j} + u_{i,j+1}}{\Delta t} \right) = 0 \quad (2)$$

نضع :

$$D \cdot \Delta t / 2 \Delta x^2 = a \quad (3)$$

نحصل من المعادلة (2) على جملة المعادلات الخطية الآتية:

$$(4)$$

$$(1 + 2a)u_{i,j+1} - au_{i+1,j+1} - au_{i-1,j+1} = (1 - 2a)u_{i,j} + u_{i+1,j} + au_{i-1,j}$$

إذا كانت الشبكة مؤلفة من  $(n+1)$  نقطة مكانية، عندئذ عند الزمن  $j+1$  توجد  $n-1$  عقدة مجهولة،

وقيمتين حدوديتين معلومتين  $u_0$  و  $u_n$  مستقلتين عن الزمن ، وبالتالي لدينا  $n-1$  معادلة لها صيغة المعادلة (4)، بكتابة جملة هذه المعادلات بصيغة مصفوفة نحصل على :

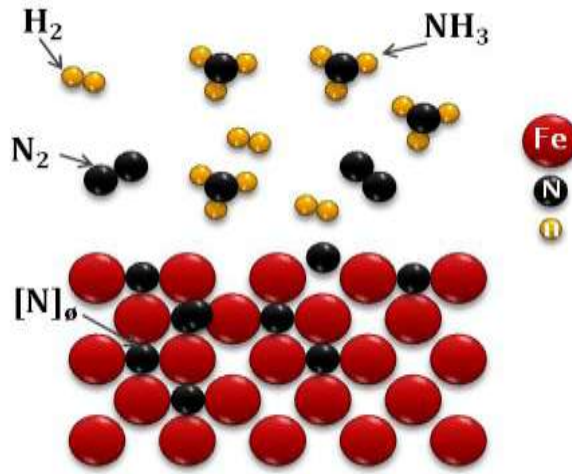
$$Ax = b \quad (5)$$

$$\begin{pmatrix} (1+2a) & -a & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -a & (1+2a) & -a & \dots & \dots & 0 \\ 0 & -a & (1+2a) & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & (1+2a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{1,j+1} \\ u_{2,j+1} \\ u_{3,j+1} \\ \vdots \\ u_{n-2,j+1} \\ u_{n-1,j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{1,j+1} + au_0 \\ u_{2,j+1} \\ u_{3,j+1} \\ \vdots \\ u_{n-2,j+1} \\ u_{n-1,j+1} + au_n \end{pmatrix} \quad (6)$$

يعطي حل جملة المعادلات (6) قيم  $u_1, u_2, \dots$  عند الزمن  $j+1$  بعد معرفة قيمها عند زمن سابق  $j$  .

تجدر الإشارة هنا إلى أن آليات انتشار الذرات داخل شبكة الجسم الصلب توصف باليتين هما :

- الانتشار التبادلي ( مباشر ودائري)، ويعتمد على تدرج تركيز الذرات الشكل 2.
- الانتشار الانتقالي ( المباشر، وغير المباشر وما بين مواقع الذرات)، ويعتمد هذا الانتشار على المؤثر الخارجي ، وبالتالي السرعة الحرارية الوسطى التي تكتسبها الذرات [4,5,6].



الشكل 2: مخطط يوضح عملية النتردة الحرارية بغاز  $NH_3$

### أهمية البحث وأهدافه :

- تتمثل أهمية هذا البحث في دراسة توزيع ذرات النيتروجين في طبقة سطحية لعينة من  $\alpha - Fe$  نتيجة عملية الانتشار بعد المعالجة الحرارية الغازية بغاز  $NH_3$  ، حيث تتفاعل ذرات النيتروجين مع المادة الأساس ( الحديد ) وعناصر الإشبابة التي هي على ألفة كيميائية مع النيتروجين ، وتشكل طبقة سطحية من النتريدات ذات مقاومة عالية لعمليات التآكل المختلفة . من هنا كان هدف البحث :
- حل معادلة الانتشار عددياً باستخدام طريقة  $Crank - Nicolson$  .
  - تحديد سماكة طبقة الانتشار الموافقة لتركيز أعظمي للنيتروجين المتفاعل .
  - تحديد طاقة التنشيط وثابت الانتشار .

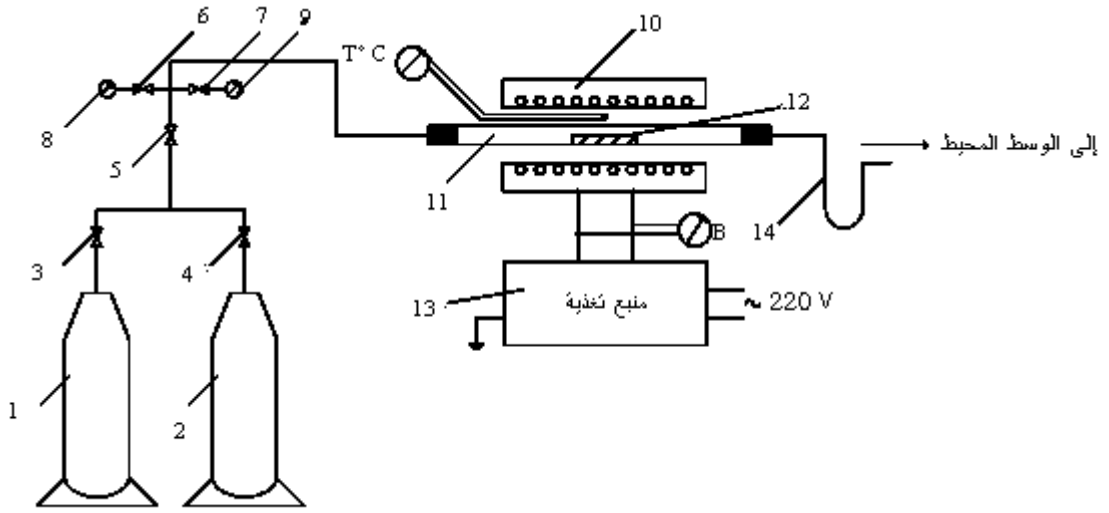
### طرائق البحث ومواده:

حضرت العينة على هيئة متوازي مستطيلات أبعادها  $(10 \times 15 \times 30) mm$  وجرى تنظيفها جيداً، ووضعت في أنبوبة من الكوارتز الشكل 3 الجزء 11 لمدة 30min داخل حجرة التسخين في فرن أنبوبي كهربائي عادي عند درجة حرارة الغرفة. خلال ذلك ضخ غاز الأمونيا إلى الوسط العامل لإخراج الهواء الجوي من النظام . ثم أجريت النتردة بغاز  $NH_3$  ، وبالتزامن لمدة 8h والتسخين إلى درجة الحرارة  $850^\circ C$  . ونتيجة التسخين يتفكك غاز الأمونيا إلى نيتروجين حر وينطلق غاز الهيدروجين وفق المعادلة  $NH_3 \xrightarrow{heat} [N] + 3/2 H_2$  . وتم قياس درجة الحرارة بمنطقة العمل باستخدام مزدوجة كهراحرارية من البلاطين بدقة  $\pm 10^\circ C$  . وأخذ معدل تدفق الغاز إلى حجرة التسخين  $Q = 20 cm^3 . min^{-1}$  . بعد الانتهاء من عملية المعالجة تركت العينة داخل حجرة التسخين لتبرد داخل الفرن إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل  $50^\circ C/h$  . وبعد أخراج العينة تم صقل مقطعها العرضي صقلاً جيداً بهدف قياس القساوة المجهرية ، ولدراسة البنية الدقيقة تم إظهار سطح العينة بمزيج 98% من الكحول الايتيلي و 2% من حمض الآزوت  $HNO_3$  ، ولمدة 20sec .

يبين الجدول 1 ، البارامترات اللازمة للدراسة التحليلية استنادا على بعض قيم القياسات التجريبية الخاصة بطول الانتشار تأسيسا على نتائج القساوة للعينة [7].

الجدول 1: يحتوي على طول الخطوة  $h_x$  ، عدد الخطوات  $n_x$  ، الخطوة الزمنية  $h_t$  ، وعدد المراحل الزمنية  $n_t$  ، ومعدل ضخ غاز الأمونيا على سطح العينة  $Q$  ، وثابت انتشار النتروجين في العينة المدروسة  $D$  .

$h_x (cm)$	$n_x$	$h_t (sec)$	$n_t$	$Q (cm^3 .s^{-1})$	$D (cm^2 .s^{-1})$
0.02	50	900	33	9600	$14.96 \times 10^{-8}$



شكل 3: مخطط جهاز معالجة العينة:

1 اسطوانة غاز  $NH_3$  ، 2 اسطوانة غاز من نوع آخر (للمعالجة الغازية المركبة) ، 3 ، 4 صمامات ، 5 ، 6 ، 7 صمامات تحكم؛ 8 ، 9 مقاييس ضغط الغازات؛ 10 مجموعة تسخين كهربائية؛ 11 أنبوية كوارتز؛ 12 مكان العينة؛ 13 مجموعة تغذية كهربائية؛ 14 حوض مائي (مانع إرجاع).

### النتائج والمناقشة :

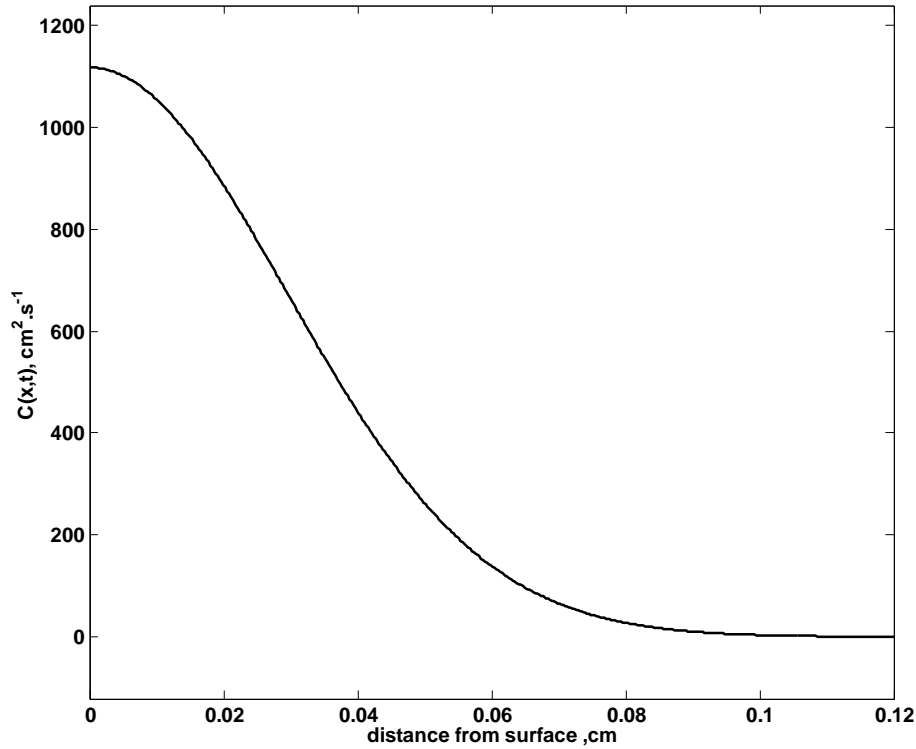
تم حل معادلة الانتشار التفاضلية  $DE$  (معادلة مجسم قطع ناقص) ضمن الشروط الحدودية  $BC$  ، والشروط الابتدائية  $IC$  السابقة كما يلي [7,8,9].

تم تقدير عمق الانتشار من نتائج تحديد القساوة [9]، ثم رسم توزيع تركيز النتروجين  $C$  بدلالة عمق الانتشار منسوبة إلى سطح العينة وفق العلاقة الآتية شكل 4:

$$C(x,t) = C_s \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$C_s = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (7)$$

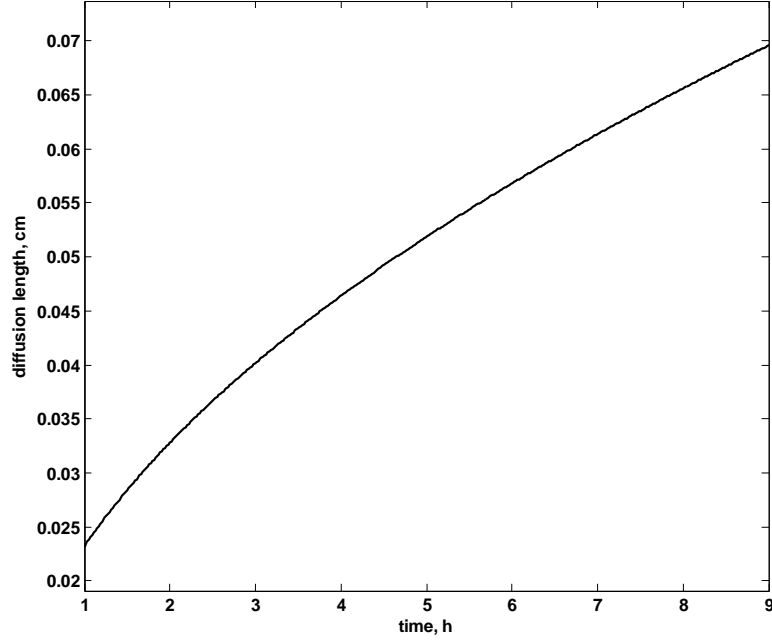
حيث  $C_s$  يمثل التركيز السطحي لذرات النتروجين على سطح العينة، و  $Q$  معدل تدفق غاز الأمونيا  $Q_{NH_3} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . ويحدد عمق الانتشار حسب شروط المسألة [10]:  $L = \sqrt{\pi Dt} = 0.1164 \text{ cm}$  ، وبالتالي التركيز السطحي  $C_s = 1117.44 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  العلاقة (7).



شكل 4: توزيع تركيز النتروجين بتابعية عمق الانتشار مقاسه من حافة سطح العينة.

يبين الشكل 4 تشكّل طبقة الانتشار حيث يختلف عنصر الانتشار من القيم العليا في السطح إلى الصفر عند عمق الانتشار حيث أن ذرات النتروجين تأخذ الفراغات المناسبة ثم تتفاعل مع الذرات المجاورة لها وتشكّل مركبات نتريدية [11,12]، أي أن المجال الفعال لتركيز النتروجين يقع بين  $(0-0.02) \text{ cm}$  من كلا الوجهين المتقابلين للعينة ، وهو المجال الأكثر احتمالاً لتفاعلات النتريدة ، ثم يتناقص هذا التركيز عند عمق  $0.08 \text{ cm}$  من كلا الوجهين المتقابلين ، بسبب استهلاك النتروجين بآليات التفاعل والانتشار.

يبين الشكل 5 تغير سماكة طبقة الانتشار بدلالة زمن الضخ والمعالجة في حجرة جهاز التحضير. يحدد زمن عملية المعالجة الحرارية بالعمق المطلوب لطبقة الانتشار. يتغير عمق طبقة الانتشار مع زمن المعالجة الحرارية على شكل قطع مكافئ. كلما زادت سماكة الطبقة المنتشرة نقص نموها لنفس الفترة الزمنية.



الشكل 5: تابعة عمق الانتشار لزمن الضخ والمعالجة.

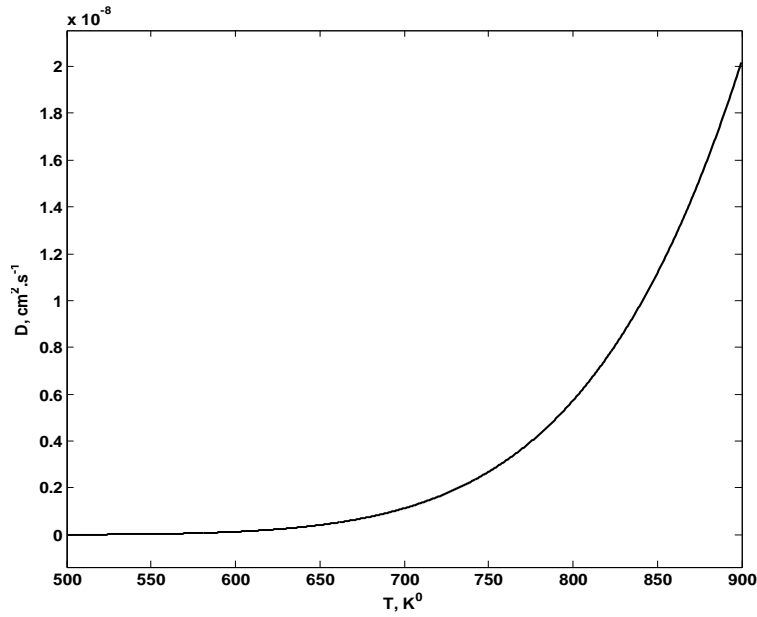
ويبين الشكل 6 ، تغير معدل الانتشار بدلالة درجة حرارة المعالجة  $T, ^\circ K$  ، حيث معامل الانتشار يتبع درجة الحرارة بشكل شديد وفق العلاقة الآتية [13,14]:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (8)$$

حيث  $E$  طاقة التنشيط ،  $k$  ثابت بولترمان ،  $T$  درجة الحرارة المطلقة ،  $D_0$  ثابت الانتشار حيث  $E$  و  $D_0$  يعتمدان على طبيعة مادة العينة. وبما أن  $E$  ,  $k$  مستقلين عن درجة الحرارة فمعامل الانتشار يزداد بشكل أساسي مع درجة الحرارة. ويعتمد معامل الانتشار بشكل تام على طاقة التنشيط ويكون أخفض بشكل أساسي عند القيم العالية لـ  $E$ .

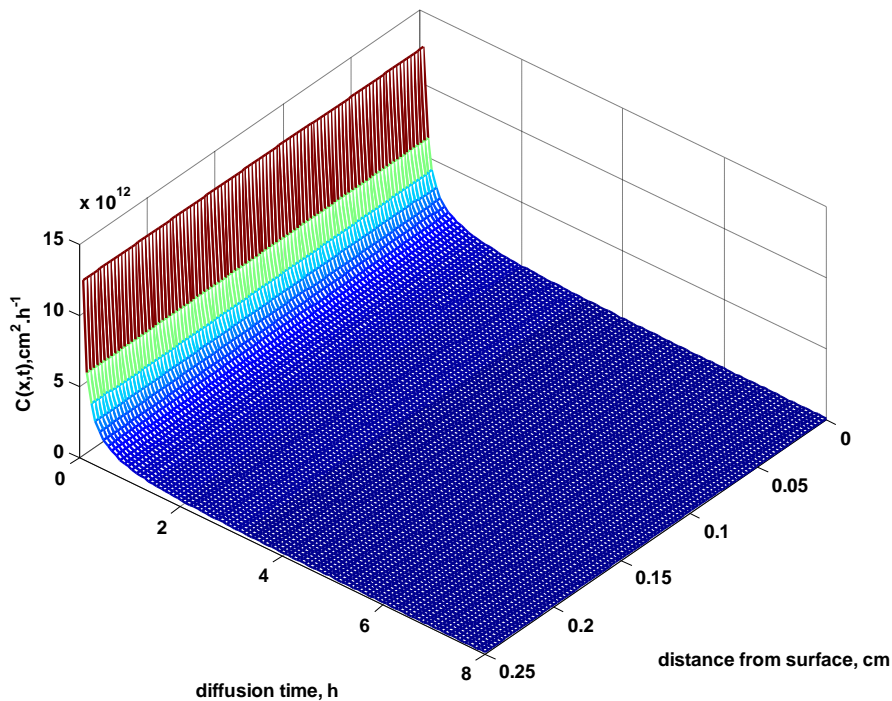
ولتحديد طاقة التنشيط أخذ اللغاريتم الطبيعي للعلاقة (8). بعد ذلك، تم رسم العلاقة  $\log(D)=f(1/T)$  والحصول على معادلة خط مستقيم حدد من ميله وتقاطعه مع محور التراتيل طاقة التنشيط وثابت الانتشار  $E = 0.78 \text{ eV}$  ،  $D_0 = 0.48 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ، على الترتيب.





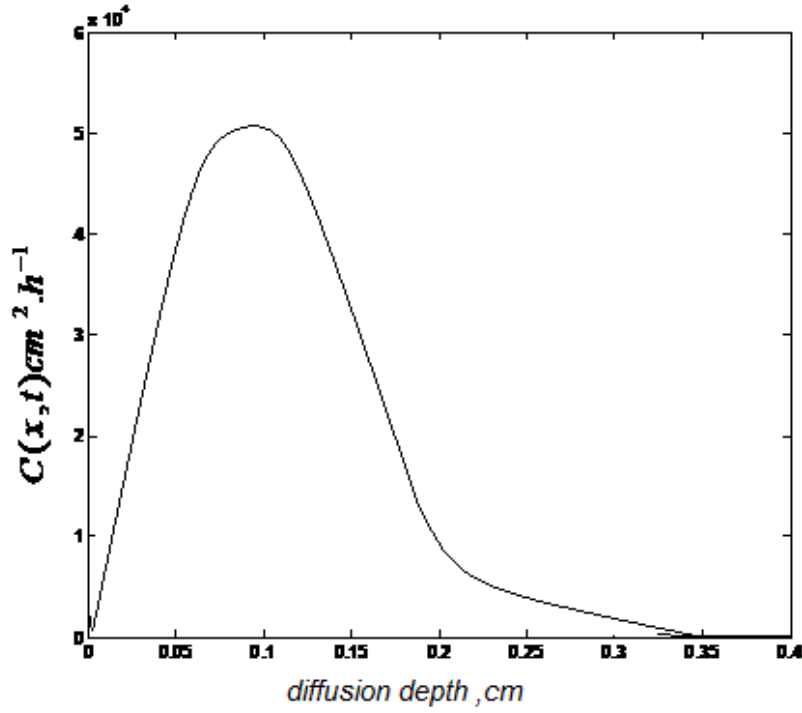
الشكل 6 : تابعة معدل الانتشار لدرجة حرارة معالجة العينة  $T$ .

إضافة إلى ما سبق قمنا برسم مخطط الشبكة السطحية لتركيز النتروجين بدلالة عمق الانتشار من سطح العينة من جهة ، وزمن المعالجة الحرارية من جهة أخرى الشكل 7 بواسطة تشبيك المتحولين الموضع والزمن بشكل فراغي (كود *Matlab*)، الذي يعكس سلوك الشكل 4.



الشكل 7: مخطط شبكي سطحي لتوزيع تركيز النتروجين خلال سطح العينة.

علاوة على ذلك ، تم كتابة كود بلغة *Matlab* لحل المعادلات الخطية الناتجة عن طريقة *Crank - Nicolson* ، وعرضت النتائج في الشكل 8.



الشكل 8 : تابعة التركيز بعمق الانتشار من سطح العينة.

نلاحظ من هذا الشكل أن القيمة العظمى لتوزيع التركيز تقع في المجال  $(0.05 - 0.15)cm$  بتركيز قدره  $C = 5.5 \times 10^4 cm^2 .s^{-1}$ .

### الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال هذا البحث توصلنا إلى النتائج الآتية:

- 1 تبين أن تركيز النتروجين يتغير ما بين السطح وعمق انتشار  $0.01cm$  من كل جهة للعينة ، ويكون أعظما ما بين  $0.05cm$  وعمق انتشار  $0.15cm$  ، أي أن هذا المجال يسمح بتشكّل طبقة النتريدات المكوّنة من العناصر التي تتفاعل مع النتروجين مثل : نتريد الحديد  $\gamma'$ -phase ( $Fe_4N$ ) و  $\epsilon$ -phase ( $Fe_{2-3}N$ ) [15].
- 2 تم التوصل إلى أن سماكة طبقة النتردة عند التسخين إلى درجة الحرارة  $850^\circ C$  ، لمدة  $8h$  تصل  $\sim 0.11cm$  ، بسرعة انتشار  $v = 0.014cm.h^{-1}$ .
- 3 حددت طاقة التنشيط لهذه العينة بـ  $0.78 eV$  ، وثابت الانتشار بـ  $D_0 = 0.48 \times 10^{-3} cm^2 s^{-1}$

## المراجع:

- [1] Ruset C and Mayak B. the influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma intruding. surface and coating technology, 2003, 1201 – 1205.
- [2] Walkowicz J. On the mechanisms of diode plasma nitriding in  $N_2 - H_2$  mixture under DC – pulsed substrate biasing .surface and coating technology, 2003, 1211 – 1219.
- [3] Goune M. and Belmonte T. Modeling of diffusion precipitation in nitride alloyed iron. Thin solid films, 2000, 543 – 549.
- [4] Dai Ya –nan, Yan Mu-fu ,Lei Ting – Quan, Wu Kun. Numerical prediction of compound layer growth of steel En40B during plasma nitriding. Vol.25, no.5, 2004, China.
- [5] Samir Ghaliye, Etude des modifications de la structure cristallographique et de la composition des alliages Al- Mg et Al- Ti en fonction de la temperature. Comportement de ces alliages lors de different processus de soudure a l etat massif et a l etat de film, THESE DOCTEUR, 1989.
- [6] Bassam Ghazolin, Amir Tfiha , Computational Physics, academic book, Tishreen University, 2014.
- [7] سعد عبد الله مناع ، بدران جاسم سالم. التحليل العددي لمعادلة Burger باستخدام الفروقات المنتهية. مجلة الرافدين لعلوم الحاسبات والرياضيات، المجلد (4) العدد (1)، 2007.
- [8] David Pye .Steel Heat Treatment , Metallurgy and Technologies , Edited by George E . Totten CRC Press 2006 , 821.
- [9] Barhoum .A, Alaraj. B .The effect of heat gas nitriding on some mechanical properties of plain carbon steel B St-3 sp . Energy Procedia 19 .- 2012 .-167 – 174
- [10] Pye D. Steel Heat Treatment, Metallurgy and Technologies.–Paris, CRC Press 2006.– 821 p.
- [11] Белашова И.С. Кинетика роста диффузионного слоя при термогазоциклическом способе азотирования - И.С.Белашова, А.О. Шашков-МиТОМ. – 2012. – № 6. – С.46-50.
- [12] Goodarzi M. , S.P.H.Marashi, M.Pouranvari Dependence of overload performance on weld attributes for resistance spot welded galvanized low carbon of Materials Processing Technology. – 2009. – T. 209, № 9. – P.4379-4384.
- [13] Buravlev Yu.M., Kushnir M.P., Miloslavski A.G. barhoum A .- The peculiarities of formation the upper layers of steels after their gas chemical and physical treatment,-Bulletin of Donetsk National University, Series A. Natural Sciences,- Donetsk,- № 1 – 2010 , 107-111.
- [14] Iva Tkalcec , mechanical properties and microstructure of a high carbon steel - 2004, Croatia. these № 3089 ,p.6
- [15] Krylova S.E., Kletsova O.A., Kochkovskaya S.S. Studies of structure and properties for hot-rolling rolls from 70Kh3G2VTB steel after heat treatment , Metal Science and Heat Treatment. Moscow – 2015. – № 3. – P.28-32.