

## محاسبه توزیع غلظت در نیتروژن دهی آهن خالص به روش مدل سازی تحلیلی

سید رحمان حسینی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

فخرالدین اشرفی زاده و احمد کرمانپور

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

## چکیده

توزیع غلظت نیتروژن در فرآیند نیتروژن دهی آهن خالص با بهره گیری از حل معادلات حاکم بر شرایط مسأله و تحلیل آن ها محاسبه شده است. به این منظور، با لحاظ نمودن دو لایه ترکیبی شامل نیتريد اپسیلن ( $\epsilon$ ) و گاما پرایم ( $\gamma'$ ) در سطح آهن و یک ناحیه نفوذی، سیستم دوتایی آهن- نیتروژن از حدود ۱۱ درصد وزنی نیتروژن (در سطح) تا ۱۰۰ درصد آهن (در عمق زیرلایه) و در محدوده دماهای کم تر از  $590^{\circ}\text{C}$  به عنوان شرایط حاکم بر مسأله در نظر گرفته شده است. حل قانون دوم فیک در هر یک از فازهای نیتريد اپسیلن، نیتريد گاما پرایم و ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) انجام گرفته شده و با در نظر گرفتن شرایط مرزی در یک سیستم نیمه بی نهایت، معادلات توزیع غلظت نیتروژن بر حسب مسافت نفوذ، دما و زمان از خارجی ترین لایه سطحی تا عمق زیرلایه بدست آمده است. نتایج حاصل از مدل سازی حاضر که با ترسیم مدل های تحلیلی حاصل شده است، با نتایج تجربی موجود در منابع علمی مقایسه و صحت مدل های ریاضی ارایه شده در این پژوهش برای توزیع غلظت نیتروژن مورد تأیید قرار گرفته است. نتایج حاصل از این مدل ها نشان می دهد که با افزایش دمای نیتروژن دهی از  $500$  به  $580^{\circ}\text{C}$ ، بیش ترین غلظت نیتروژن در فصل مشترک  $\gamma'/\alpha$  افزایش شدیدی می یابد، غلظت نیتروژن توزیع شده در عمق فاز  $\alpha$  زیادتر می شود و عمق نفوذ نیتروژن در زیرلایه افزایش می یابد. همچنین در هر دمای ثابت، اثر زمان نیتروژن دهی تا حدود ۱۰ ساعت قابل ملاحظه بوده و افزایش زمان نیتروژن دهی بیش از ۱۰ ساعت تأثیر شدیدی بر نحوه توزیع غلظت نیتروژن ندارد.

کلمات کلیدی: مدل سازی تحلیلی، نیتروژن دهی آهن، نفوذ نیتروژن، توزیع نیتروژن، لایه ترکیبی، ناحیه نفوذی

## Calculation of compositional distribution in nitrated iron by analytical modelling

S. R. Hoseini

Department of Materials Engineering, Malek-ashtar University of Technology

F. Ashrsfizadeh and A. Kermanpoor

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

### Abstract

In this research nitrogen concentration depth profile in the nitriding process of pure iron has been analytically modelled. The compound region was considered as two separated layers including epsilon ( $\epsilon$ ) and gamma prime ( $\gamma'$ ) nitrides over an alpha ( $\alpha$ ) diffusion zone. The analytical model was constructed based on the binary Fe-N phase diagram system below  $590^{\circ}\text{C}$  and up to 11 wt% nitrogen. Considering relevant initial and boundary conditions, the Fick's second diffusion law was applied for three separated  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  and  $\alpha$  zones in a semi-infinite domain. Nitrogen depth profile equations were obtained related to nitriding temperature, time and diffusion distance from the surface. The modelling results were compared with the experimental data from literature and a good agreement was confirmed. Application of the present models indicated that increasing nitriding temperature from  $500$  to  $580^{\circ}\text{C}$  leads to increasing the maximum nitrogen concentration at the  $\gamma'/\alpha$  interface, higher nitrogen distribution in  $\alpha$  diffusion zone and deeper nitrogen diffusion in the substrate. At a certain nitriding temperature, increasing nitriding time up to 10h has a significant effect on the nitrogen distribution, but longer periods have no considerable influence.

**Keywords:** Analytical modeling, Iron nitriding, Nitrogen diffusion, Nitrogen distribution, Compound layer, Diffusion zone

**E-mail of corresponding authors:** hosseinisr@ma.iut.ac.ir, ashrafif@cc.iut.ac.ir, ahmad\_k@cc.iut.ac.ir

## مقدمه

از جمله فرآیندهای مهندسی سطح (در گروه روش های ترموشیمیایی) نیتروژن دهی است که به منظور بهبود خواص سطحی نظیر سختی، مقاومت سایشی و مقاومت خستگی (فلزات و آلیاژها) به کار می رود [۱]. مدل سازی فرآیندهای مهندسی سطح و از جمله نیتروژن دهی می تواند موجب بهینه سازی فرایند و به دنبال آن صرفه جویی در زمان و هزینه های تولید شود [۲]. جهت مدل سازی و شبیه سازی کامل یک سامانه مهندسی سطح باید به سه رکن اساسی توجه نمود. این ارکان عبارتند از: شبیه سازی فرآیند، شبیه سازی خواص و شبیه سازی رفتار در شرایط عملکرد [۳]. نحوه توزیع غلظت نیتروژن یکی از خواص حاصل از فرآیند نیتروژن دهی است که بر سایر ویژگی های قطعات نیترووره شده تأثیر به سزایی دارد. بنابراین، با مدل سازی توزیع غلظت نیتروژن می توان زمینه را برای پیش بینی سایر خواص فراهم نمود و در نهایت رفتار قطعات نیترووره شده را در شرایط عملکرد تخمین زد. در سال های اخیر تلاش هایی برای مدل سازی توزیع غلظت در فرآیند نیتروژن دهی انجام گرفته است ولی با وجود اهمیت مدل سازی نیتروژن دهی و نقشی که می تواند در فرآیندهای صنعتی ایفا نماید، تاکنون مدلی ارائه نشده که بتواند موجب کنترل فرآیند در شرایط کاربرد صنعتی شود [۴]. علت عدم موفقیت به خاطر پیچیدگی فرآیند و عوامل زیادی است که بر نحوه توزیع غلظت مؤثرند. تعدادی از محققین مدل سازی نیتروژن دهی را در مورد آهن خالص انجام داده اند. بلمونته و همکارانش از جمله محققینی هستند که مدلی برای نیتروژن دهی آهن خالص ارائه نموده اند [۵]. آن ها با لحاظ نمودن محلول باقاعده، عوامل ترمودینامیکی را محاسبه نموده و با بهره گیری از روش حجم محدود<sup>۱</sup>، قانون دوم فیک را به کار گرفته و در نهایت موفق شده اند تحرک<sup>۲</sup> نیتروژن را در فاز نیتريد اسپیلن (E) و ضریب نفوذ نیتروژن را در فاز نیتريد

گاما پرایم ( $\gamma'$ ) محاسبه نمایند ولی یافته های آن ها با نتایج سایر محققین متفاوت است. «کدام» و همکارانش اقدام به شبیه سازی فرآیند نیتروژن دهی گازی در مورد آهن خالص نموده اند [۶]. آن ها با بهره گیری از مدل نفوذی<sup>۳</sup> و قوانین فیک، توابعی عمومی برای توزیع غلظت نیتروژن در فازهای نیتريد اسپیلن، نیتريد گاما پرایم و ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) پیشنهاد نموده اند که به دلیل پیچیدگی معادلات و تعدد عوامل مؤثر، حل آن ها به روش تحلیلی انجام نشده است. به تازگی برای اولین بار در کشور مدل های ریاضی برای محاسبه توزیع غلظت نیتروژن و ضخامت لایه های ترکیبی در فرایند نیتروژن دهی آهن ارائه شده است [۷] و [۸]. این مدل ها برای کاربردی شدن، نیاز به اصلاح و توسعه دارند.

در این مقاله با بهره گیری از توابع حاصل از حل قانون دوم فیک، با لحاظ نمودن تعادل موضعی و با استفاده از نمودار تعادلی آهن- نیتروژن، شرایط مرزی حاکم بر نیتروژن دهی تعیین شده و معادلات توزیع غلظت در فازهای نیتريد اسپیلن (E)، نیتريد گاما پرایم ( $\gamma'$ ) و ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) به روش تحلیلی محاسبه و به صورت توابعی بر حسب عمق نفوذ، دما و زمان نیتروژن دهی ارائه شده است. به منظور اعتبار سنجی، نتایج حاصل از مدل های ارائه شده در این پژوهش با اطلاعات موجود در منابع علمی معتبر مقایسه شده است.

## روش تحقیق

## ۱- پیش بینی اولیه توزیع غلظت نیتروژن

پیش بینی اولیه از تغییرات توزیع غلظت نیتروژن در فازها و ترکیب های قابل تشکیل در سطح آهن در فرایند نیتروژن دهی به عنوان شرایط و فنی های حاکم بر مسأله با توجه به نمودار تعادلی آهن- نیتروژن در شکل ۱ ارائه شده است. بر اساس نمودار فاز تعادلی آهن- نیتروژن [۹]، فازها و ترکیب های متنوعی از جمله فاز آلفا ( $\alpha$ )، گاما ( $\gamma$ )،

<sup>1</sup> Finite Volume Method -FVM<sup>2</sup> Mobility of Nitrogen<sup>3</sup> Diffusion Model

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

در این معادله،  $N(x,t)$  غلظت نیتروژن در عمق  $x$  و زمان  $t$  است،  $D_i$  ضریب نفوذ نیتروژن در هر یک از فازهای نیتريد اپسیلین ( $\epsilon$ )، نیتريد گاما پرایم ( $\gamma'$ ) و یا ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) است. در شرایط نفوذ بین نشینی، حل قانون دوم فیک به صورت زیر ارایه شده است [۱۲]:

$$N_i = A_i + B_i \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (2)$$

معادله اخیر توسط تعدادی از محققین برای فرآیند های مختلف نظیر نیتروژن دهی، نیتروژن-کربن دهی و مواردی از این قبیل استفاده شده است [۶ و ۱۳-۱۷]. در این پژوهش، حل قانون دوم فیک برای شرایط اولیه و مرزی مشخص مورد استفاده قرار گرفته است.

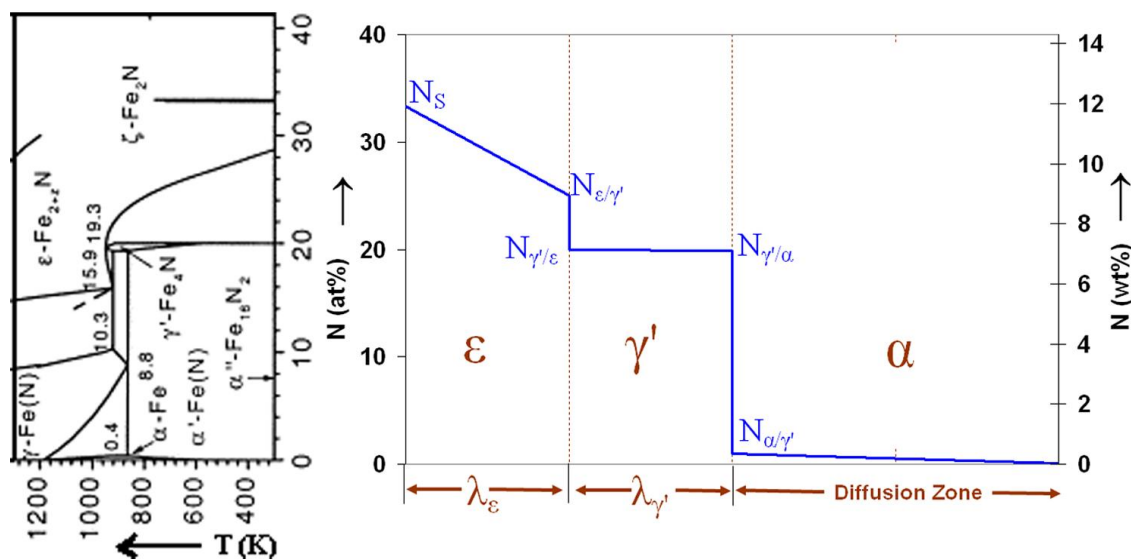
بازنویسی معادله فوق برای یک محیط نیمه بی نهایت با لحاظ نمودن دو لایه ترکیبی  $\epsilon$  و  $\gamma'$  و یک ناحیه نفوذی  $\alpha$  در سطح آهن به صورت زیر خواهد بود:

$$N_\alpha = A_\alpha + B_\alpha \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) \quad (\lambda_\epsilon + \lambda_{\gamma'}) \leq x \leq \infty \quad (3)$$

گاما پرایم ( $\gamma'$ )، اپسیلین ( $\epsilon$ ) و زتا ( $\zeta$ ) می توانند در تعادل ترمودینامیکی با یکدیگر قرار گیرند. از طرف دیگر، ساختار سطحی قطعات نیترووره شده در اثر عوامل مختلفی از جمله ترکیب گاز، دما و زمان نیتروژن دهی تغییر می یابد. هنگامی که درصد گاز آمونیوم (در مورد نیتروژن دهی گازی) یا درصد گاز نیتروژن (در مورد نیتروژن دهی پلاسمایی) از حد پتانسیل آستانه<sup>۱</sup> بالاتر باشد، لایه های ترکیبی در سطح تشکیل می شوند [۱۰]. با توجه به اینکه عموماً درصد نیتروژن در خارجی ترین لایه سطح حدود ۱۰ درصد وزنی (و یا کم تر) است، لذا همه ترکیبات مندرج در نمودار تعادلی Fe-N از جمله ترکیب زتا ( $\zeta$ ) و سایر فازها و ترکیبات غنی از نیتروژن نمی توانند در سطح آهن تشکیل شوند. بنابراین، ساختار سطحی آهن نیترووره شده اغلب شامل فازهای نیتريد اپسیلین ( $\epsilon$ )، نیتريد گاما پرایم ( $\gamma'$ ) و یک ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) خواهد بود.

## ۲- حل قانون دوم فیک برای نیتروژن دهی آهن

معادله حاکم بر نفوذ نیتروژن را با فرض مستقل بودن ضریب نفوذ از ترکیب شیمیایی در هر فاز با استفاده از قانون دوم فیک [۱۱] می توان به صورت زیر ارایه نمود:



شکل ۱. پیش بینی اولیه از تغییرات توزیع غلظت نیتروژن در فازها و ترکیب های قابل تشکیل در سطح آهن در فرآیند نیتروژن دهی به عنوان شرایط و فیزیک حاکم بر مسأله در این پژوهش (سمت راست) با توجه به نمودار تعادلی آهن-نیتروژن (سمت چپ)

<sup>1</sup> Threshold Nitriding Potential

تغییرات غلظت در فصل مشترک را تا حدودی مستقل از زمان فرض نمود. غلظت نیتروژن در فاز  $\alpha$  در تعادل با نیتريد  $\gamma'$  را با استفاده از مراجع [۱۸ و ۲۰] می توان به صورت زیر ارایه نمود:

$$N_{\alpha/\gamma'} = 12.3 \exp\left(\frac{-34720}{RT}\right) \quad [\text{wt}\%] \quad (۹)$$

غلظت نیتروژن در ناحیه نیتريد  $\gamma'$  به ترتیب در تعادل با فازهای  $\alpha$  و  $\varepsilon$  به صورت زیر ارایه شده است [۱۸]:

$$N_{\gamma'/\alpha} = \frac{25.08}{4.25+a} [\text{wt}\%] \log a = \frac{2341.67}{T} - 1.93 \quad (۱۰)$$

$$N_{\gamma'/\varepsilon} = \frac{25.08}{4.25+b} [\text{wt}\%] \log b = \frac{3476.67}{T} - 2.46 \quad (۱۱)$$

از طرف دیگر، غلظت نیتروژن در ناحیه نیتريد  $\varepsilon$  در تعادل با نیتريد  $\gamma'$  را می توان به صورت زیر ارایه نمود [۱۶]:

$$N_{\varepsilon/\gamma'} = 3.1 + (1.79 \times 10^{-2} T) - (1.54 \times 10^{-5} T^2) \quad [\text{wt}\%] \quad (۱۲)$$

غلظت نیتروژن در ناحیه نیتريد  $\varepsilon$  در تعادل با محیط نیتروژن دهی یعنی  $N_{\varepsilon/s}$  بستگی به فرآیند نیتروژن دهی دارد که با توجه به شرایط عملی می توان آن را حدود ۸ درصد وزنی در نظر گرفت.

با فرض این که شرایط نیتروژن دهی آهن خالص نزدیک به تعادل باشد به گونه ای که نمودار فاز Fe-N در فرآیند صادق باشد (شکل ۱)، شرایط مرزی حاکم بر فرآیند به صورت زیر تعریف می شود:

الف- غلظت نیتروژن در عمق زیرلایه (یعنی به اندازه

کافی دورتر از فصل مشترک فاز آلفا با ترکیب گاماپرایم)، به صفر می رسد.

ب- حداکثر حلالیت نیتروژن در دمای  $592^\circ\text{C}$  ( $865\text{K}$ )،

برابر با  $0.097$  درصد وزنی ( $0.386$  درصد اتمی) است که با تقریب قابل قبول حدود

$0.1$  درصد وزنی ( $0.4$  درصد اتمی) در نظر گرفته می شود

$$N_{\gamma'} = A_{\gamma'} + B_{\gamma'} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right) \quad \lambda_{\varepsilon} \leq x \leq (\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\gamma'}) \quad (۴)$$

$$N_{\varepsilon} = A_{\varepsilon} + B_{\varepsilon} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}t}}\right) \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon} \quad (۵)$$

در معادلات فوق،  $N_i$  غلظت نیتروژن در هر یک از فازهای نیتريد  $\varepsilon$ ، نیتريد  $\gamma'$  و یا ناحیه نفوذی  $\alpha$  است. همچنین  $A$  و  $B$  دو ثابت کلیدی هستند که با توجه به شرایط مرزی در هر ناحیه، تعیین می شوند.  $\lambda_{\varepsilon}$  ضخامت لایه نیتريد اپسیلن و  $\lambda_{\gamma'}$  مجموع ضخامت لایه های نیتريد اپسیلن و نیتريد گاماپرایم در نظر گرفته شده است. ضریب نفوذ نیتروژن در هر یک از فازها ( $D_i$ ) را می توان با استفاده از مراجع به صورت روابط آرنیوسی به شکل زیر ارایه نمود [۱۸ و ۱۹]:

$$D_{\alpha} = 6.6 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-77900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (۶)$$

$$D_{\gamma'} = 1.7 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{-64000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (۷)$$

$$D_{\varepsilon} = 2.1 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-93517 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (۸)$$

### ۳- محاسبه توزیع غلظت نیتروژن

برای محاسبه  $A_i$  و  $B_i$  در معادله های ۳ تا ۵، لازم است شرایط مرزی حاکم بر نیتروژن دهی یا به عبارتی غلظت نیتروژن در فصل مشترک فازها را تعیین و در معادلات جای گذاری نمود. با توجه به ضخامت کم لایه های  $\varepsilon$  و  $\gamma'$  در شرایط عملی نیتروژن دهی در مقایسه با ناحیه نفوذی  $\alpha$ ، می توان از حرکت فصل مشترکها صرف نظر نمود و

اگر ضخامت لایه های ترکیبی در مقایسه با عمق نفوذ نیتروژن در فاز  $\alpha$  صفر فرض شود و یا مبدأ مختصات به فصل مشترک  $\gamma'/\alpha$  منتقل شود، با فرض  $R=8.314 \text{ J/mol.K}$  معادله توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$N_{\alpha} = 12.3 \exp\left(\frac{-4175.9}{T}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)\right) \quad (1-14)$$

جهت تعیین توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه گاماپرایم ( $\gamma'$ )، در معادله ۴ شرایط مرزی "ج" لحاظ می شود:

$$N_{\gamma'/\epsilon} \approx 5.90 \text{ wt\%} \quad x = \lambda_{\epsilon} \quad (1-15)$$

$$N_{\gamma'/\alpha} \approx 5.76 \text{ wt\%} \quad x = \lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'} \quad (2-15)$$

$$5.91 = A_{\gamma'} + B_{\gamma'} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\epsilon}}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right) \quad (3-15)$$

$$5.76 = A_{\gamma'} + B_{\gamma'} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'}}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right) \quad (4-15)$$

$$A_{\gamma'} = \frac{0.14 \lambda_{\epsilon} + 5.90 \lambda_{\gamma'}}{\lambda_{\gamma'}} \quad (5-15)$$

$$B_{\gamma'} = -\frac{0.28\sqrt{D_{\gamma'}t}}{\lambda_{\gamma'}} \quad (6-15)$$

بنابراین توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه گاماپرایم ( $\gamma'$ ) به صورت زیر خواهد بود:

$$N_{\gamma'} = \frac{0.14 \lambda_{\epsilon} + 5.90 \lambda_{\gamma'}}{\lambda_{\gamma'}} - \frac{0.28\sqrt{D_{\gamma'}t}}{\lambda_{\gamma'}} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right) \quad (16)$$

اگر ضخامت هریک از لایه های ترکیبی حدود  $10^{-5}$  میکرومتر ( $m$ ) فرض شود، معادله توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه گاماپرایم ( $\gamma'$ ) به صورت زیر ساده می شود:

$$N_{\gamma'} = 6.04 - 2.80 \times 10^4 \sqrt{D_{\gamma'}t} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right) \quad (1-16)$$

لازم به توضیح است که با تغییر مقادیر  $\lambda_{\epsilon}$  و  $\lambda_{\gamma'}$  تغییر چندانی در قسمت اول معادله فوق ایجاد نمی شود. تغییرات

ج- ترکیب فاز نیتريد گاماپرایم ( $\gamma'$ ) مطابق ترکیب  $\text{Fe}_4\text{N}$  شامل ۲۰ درصد اتمی نیتروژن معادل ۵/۸۹۸ درصد وزنی یا با تقریب خوبی حدود ۵/۹ درصد وزنی است ولی با توجه به اطلاعات ارایه شده توسط برخی مراجع [۶] بین ۵/۷۶ تا ۵/۹۰ درصد وزنی نیتروژن لحاظ می شود.

د- ترکیب فاز نیتريد اپسیلین ( $\epsilon$ ) را می توان به صورت  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  در نظر گرفت به گونه ای که شامل ۳۳/۳۳ درصد اتمی نیتروژن (معادل ۱۱/۱۳۸ درصد وزنی) و  $\text{Fe}_3\text{N}$  شامل ۲۵ درصد اتمی نیتروژن (معادل ۷/۷۱۲ درصد وزنی) باشد.

با توجه به فرضیات و شرایط مرزی فوق می توان  $A_i$  و  $B_i$  را برای معادلات ۳، ۴ و ۵ محاسبه نمود و توزیع غلظت نیتروژن را در فازهای نیتريد اپسیلین ( $\epsilon$ )، نیتريد گاماپرایم ( $\gamma'$ ) و ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) بدست آورد. با قراردادن شرط مرزی الف در معادله (۳) خواهیم داشت:

$$A_{\alpha} + B_{\alpha} = 0 \quad \text{at } x = \infty \quad (1-13)$$

با لحاظ نمودن شرایط مرزی ب و قراردادن معادله (۹) در معادله (۳)، رابطه زیر بدست می آید:

$$12.3 \exp\left(\frac{-34720}{RT}\right) = A_{\alpha} + B_{\alpha} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'}}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right) \quad \text{at } x = \lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'} \quad (2-13)$$

با استفاده از دو رابطه اخیر:

$$A_{\alpha} = -B_{\alpha} = \frac{12.3 \exp\left(\frac{-34720}{RT}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'}}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)} \quad (3-13)$$

بنابراین، معادله توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) به صورت زیر بدست می آید:

$$N_{\alpha} = 12.3 \exp\left(\frac{-34720}{RT}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)\right) \left/ \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'}}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)\right) \right. \quad (14)$$

**یافته‌ها و بحث**

با توجه به معادلات ۶، ۷ و ۸ می‌توان ضریب نفوذ نیتروژن را در هر یک از فازها در دماهای مختلف نیتروژن دهی محاسبه نمود. نمودارهای ضریب نفوذ نیتروژن در فازهای نیتريد افسیلن (ε)، نیتريد گاماپرایم (γ') و ناحیه نفوذی آلفا (α) با استفاده از معادله های ۶ تا ۸ در دمای ۶۷۳ تا ۸۶۳K (۴۰۰ تا ۵۹۰°C) با بهره‌گیری از نرم افزار مطلب<sup>۱</sup> محاسبه و بر حسب دمای نیتروژن دهی در شکل ۲ رسم شده است.

بررسی نمودارهای شکل ۲ که به صورت نیمه لگاریتمی رسم شده، نکات قابل توجهی را نمایان می‌سازد. با افزایش دمای نیتروژن دهی، ضریب نفوذ در هر سه فاز به شدت افزایش می‌یابد. ضریب نفوذ نیتروژن در نیتريد گاماپرایم در هر دما چند برابر ضریب نفوذ در نیتريد افسیلن است. ضریب نفوذ نیتروژن در فاز آلفا (در هر دما) چندین برابر ضریب نفوذ نیتروژن در فاز گاماپرایم است. این موضوع بیانگر آن است که نفوذ نیتروژن در فاز آلفا می‌تواند با سرعت بسیار بیش تری نسبت به نیتريد های افسیلن و گاماپرایم انجام شود.

نتایج تجربی مدونی که بیانگر توزیع غلظت نیتروژن در سطح به سمت زیرلایه در نیتروژن دهی آهن خالص باشد، در منابع علمی مورد مطالعه یافت نشده است. با وجود این، نتایج پراکنده ای در این خصوص در برخی از منابع ارائه شده است.

جدول ۱ غلظت موضعی و ضریب نفوذ نیتروژن در دمای ۵۷۰°C را نشان می‌دهد [۶ و ۱۶]. چنانچه ملاحظه می‌شود، به جز در مورد  $N_s$  در کلیه موارد انطباق قابل قبولی بین خروجی های حاصل از مدل های ارائه شده در این مقاله با نتایج سایر محققین وجود دارد.

علت عدم انطباق (در مورد  $N_s$ ) به فرآیند نیتروژن دهی مورد استفاده در مرجع مذکور [۱۶] مربوط می‌شود، زیرا امکان تامین بیشترین غلظت سطحی نیتروژن مورد نیاز

قسمت دوم معادله نیز با تغییر ضخامت گاماپرایم (از حدود ۵ تا ۱۵ میکرومتر) چندان زیاد نیست (ضریب  $2/8 \times 10^{-4}$  بین  $1 \times 10^{-4}$  تا  $3 \times 10^{-4}$  است که می‌توان آن را  $2 \times 10^{-4}$  فرض نمود). پس می‌توان نوشت:

$$N_{\gamma'} \approx 6 - 2 \times 10^4 \sqrt{D_{\gamma'} t} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) \quad (2-16)$$

برای تعیین توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه افسیلن (ε)، شرایط مرزی "د" در معادله ۵ به صورت زیر اعمال می‌شود:

$$N_{\varepsilon} = N_{\varepsilon/\gamma'} \approx 7.712 \quad \text{at } x = \lambda_{\varepsilon} \quad (17)$$

$$N_{\varepsilon} = N_{\varepsilon/s} = N_s \leq 11.138 \quad \text{at } x = 0 \quad (18)$$

با جای گذاری دو مقدار فوق در معادله ۵، محاسبه  $A_{\varepsilon}$  و  $B_{\varepsilon}$  و جای گذاری مجدد در معادله ۵ می‌توان معادله توزیع غلظت نیتروژن در نیتريد افسیلن را به صورت زیر به دست آورد:

$$N_{\varepsilon} = N_s + \frac{7.712 - N_s}{\operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\varepsilon}}{2\sqrt{D_{\varepsilon} t}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon} t}}\right) \quad (19)$$

در این رابطه،  $N_s$  غلظت سطحی نیتروژن بوده که بسته به روش و شرایط نیتروژن دهی متغیر است و بر اساس نمودار فاز تعادلی Fe-N حداکثر می‌تواند به ۱۱/۱۳۸ درصد وزنی برسد.  $\lambda_{\varepsilon}$  ضخامت لایه نیتريد افسیلن است که آن هم بسته به شرایط نیتروژن دهی تغییر می‌نماید. اگر  $\lambda_{\varepsilon}$  برابر  $10 \mu\text{m}$  و  $N_s$  نیز ۱۱/۱۳۸ درصد وزنی فرض شود، معادله ۱۹ به صورت زیر ساده می‌شود:

$$N_{\varepsilon} \approx 11.138 - 0.685 \sqrt{D_{\varepsilon} t} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon} t}}\right) \quad (1-19)$$

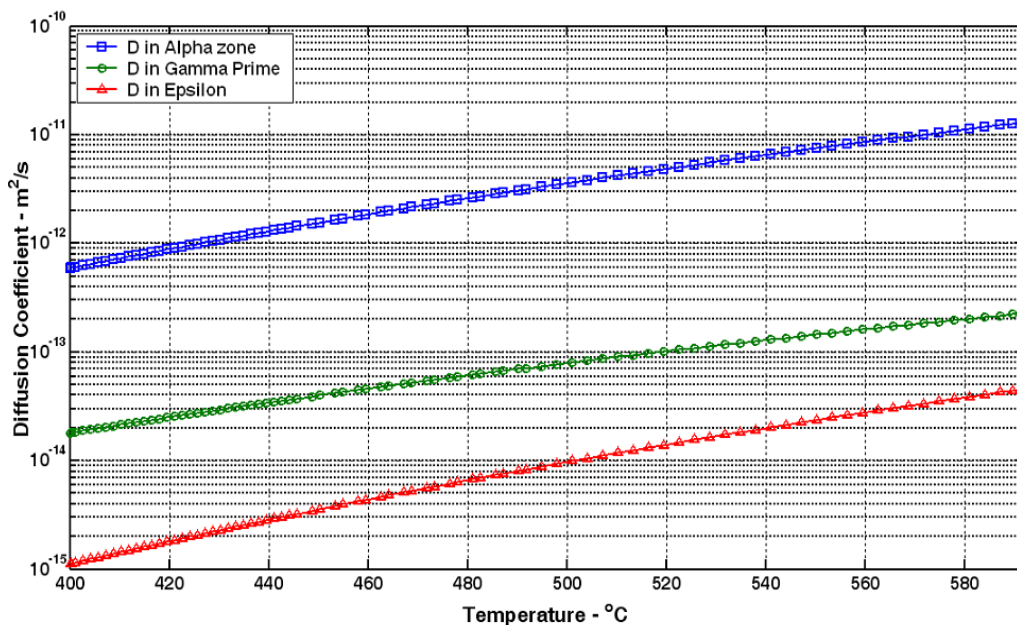
اگر  $N_s$  بر اساس شرایط تجربی حاکم بر نیتروژن دهی حدود ۸ درصد وزنی فرض شود، معادله ۱۹ به صورت زیر ساده می‌شود:

$$N_{\varepsilon} \approx 8 - 0.3 \sqrt{D_{\varepsilon} t} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon} t}}\right) \quad (2-19)$$

<sup>1</sup> MATLAB Software

نحوه توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه نفوذی  $\alpha$  با استفاده از معادله ۱۴-۱ و با جای گذاری ضریب نفوذ از معادله ۶ در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و  $580^{\circ}\text{C}$  در زمان ۱ تا ۲۵ ساعت محاسبه و به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ رسم شده است. بررسی این دو شکل تأثیر دما و زمان نیتروژن دهی بر سرعت نفوذ و نحوه توزیع نیتروژن در فاز آلفا را نشان می دهد. مقایسه شکل های ۳ و ۴ آشکار می سازد که با افزایش دما از  $500^{\circ}\text{C}$  به  $580^{\circ}\text{C}$  بیشترین غلظت نیتروژن

برای اشباع نیتريد اپسیلن (حدود ۱۱ درصدوزنی) را فراهم نموده است. بررسی های آزمایشگاهی انجام شده توسط نویسندگان نیز نشان می دهد که به طور معمول نمی توان این شرایط را فراهم نمود. با وجود آن که اطلاعات تجربی دقیقی در مورد توزیع غلظت نیتروژن در نیتروژن دهی آهن ارایه نشده، نتایج حاصل از مدل های ارایه شده در این تحقیق با نتایج محدود موجود تطابق دارد که بیانگر صحت مدل های ارایه شده است



شکل ۲. نمودار تغییرات ضریب نفوذ در فاز های نیتريد اپسیلن ( $\epsilon$ )، نیتريد گام پرایم ( $\gamma'$ ) و ناحیه نفوذی

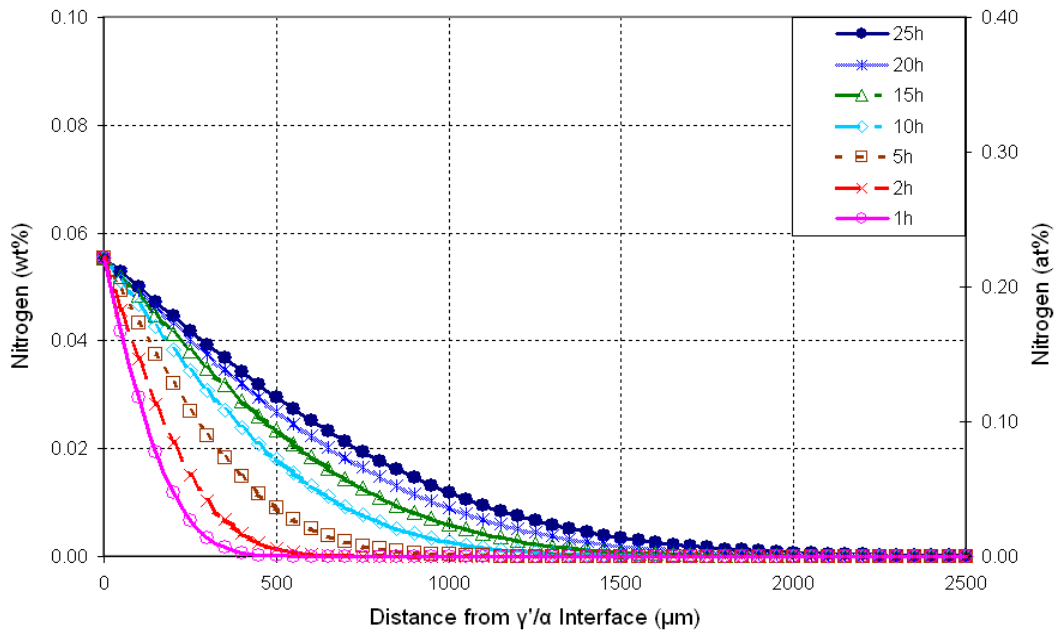
آلفا ( $\alpha$ ) بر حسب دمای نیتروژن دهی که با استفاده از معادله های ۶ تا ۸ محاسبه و رسم شده است

جدول ۱. مقایسه خروجی های حاصل از مدل های ارایه شده در این مقاله با نتایج ارایه شده در سایر مراجع

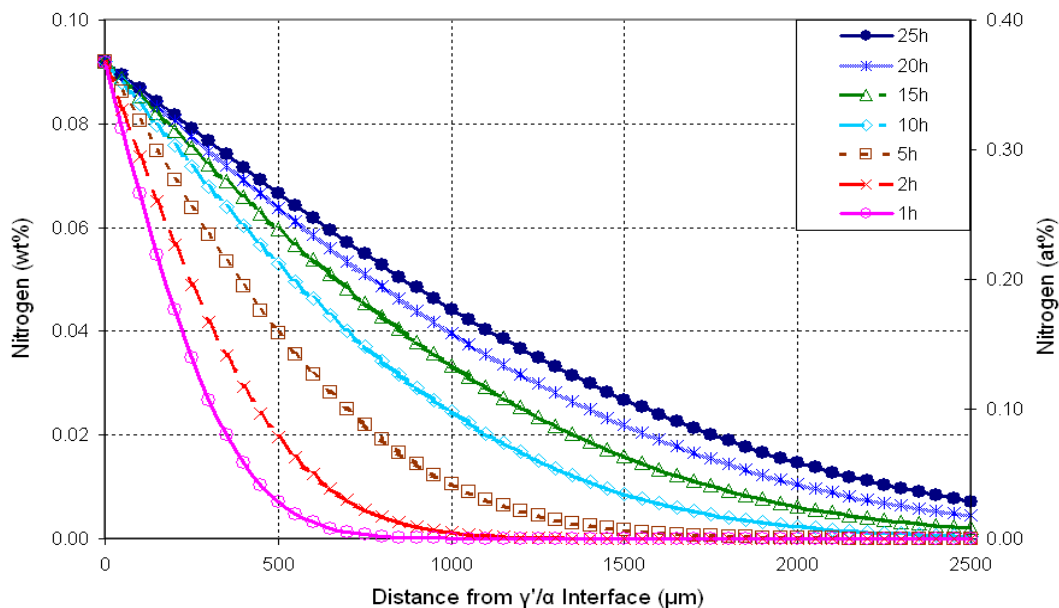
$N_s$	$N_{\epsilon/\gamma'}$	$N_{\gamma'/\epsilon}$	$N_{\gamma'/\alpha}$	$N_{\alpha/\gamma'}$	غلظت نیتروژن (درصد وزنی)
۸/۵۰	۷/۱۶	۵/۸۶	۵/۷۱	۰/۰۹	در مراجع [۶ و ۱۶]
۱۱/۱۳۸	۷/۷۱۲	۵/۸۷۲	۵/۷۱۳	۰/۰۸۷	محاسبه دقیق
۸	۷/۷۱	۵/۹۰	۵/۷۶	۰/۰۹	با ساده سازی
$D_{\epsilon}$		$D_{\gamma'}$		$D_{\alpha}$	ضریب نفوذ ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )
۰/۰۲۲		۰/۱۲۳		۸/۲۶۶	در مراجع [۶ و ۱۶]
۰/۰۳۴		۰/۱۸۱		۹/۸۳۳	در این تحقیق

بیش از ۱۰ ساعت تأثیر چندانی بر نحوه توزیع غلظت نیتروژن ندارد. این موضوع با استفاده از رابطه عمومی بین مسافت و زمان نفوذ که به صورت سهمی شکل است  $(x = K\sqrt{Dt})$  و با توجه به ارتباط سرعت نفوذ با معکوس زمان  $(\frac{\partial x}{\partial t} \propto \frac{1}{\sqrt{t}})$  قابل توجیه است.

در فصل مشترک آلفا/گاما پرایم افزایش شدیدی می یابد، غلظت نیتروژن توزیع شده در عمق فاز آلفا زیادتر می شود و عمق نفوذ نیتروژن در زیرلایه افزایش می یابد. از سوی دیگر، در هر دمای ثابت، اثر زمان نیتروژن دهی تا حدود ۱۰ ساعت قابل ملاحظه بوده و افزایش زمان نیتروژن دهی



شکل ۳. توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  در زمان نیتروژن دهی بین ۱ تا ۲۵ ساعت



شکل ۴. توزیع غلظت نیتروژن در ناحیه نفوذی آلفا ( $\alpha$ ) در دمای  $580^{\circ}\text{C}$  در زمان نیتروژن دهی بین ۱ تا ۲۵ ساعت



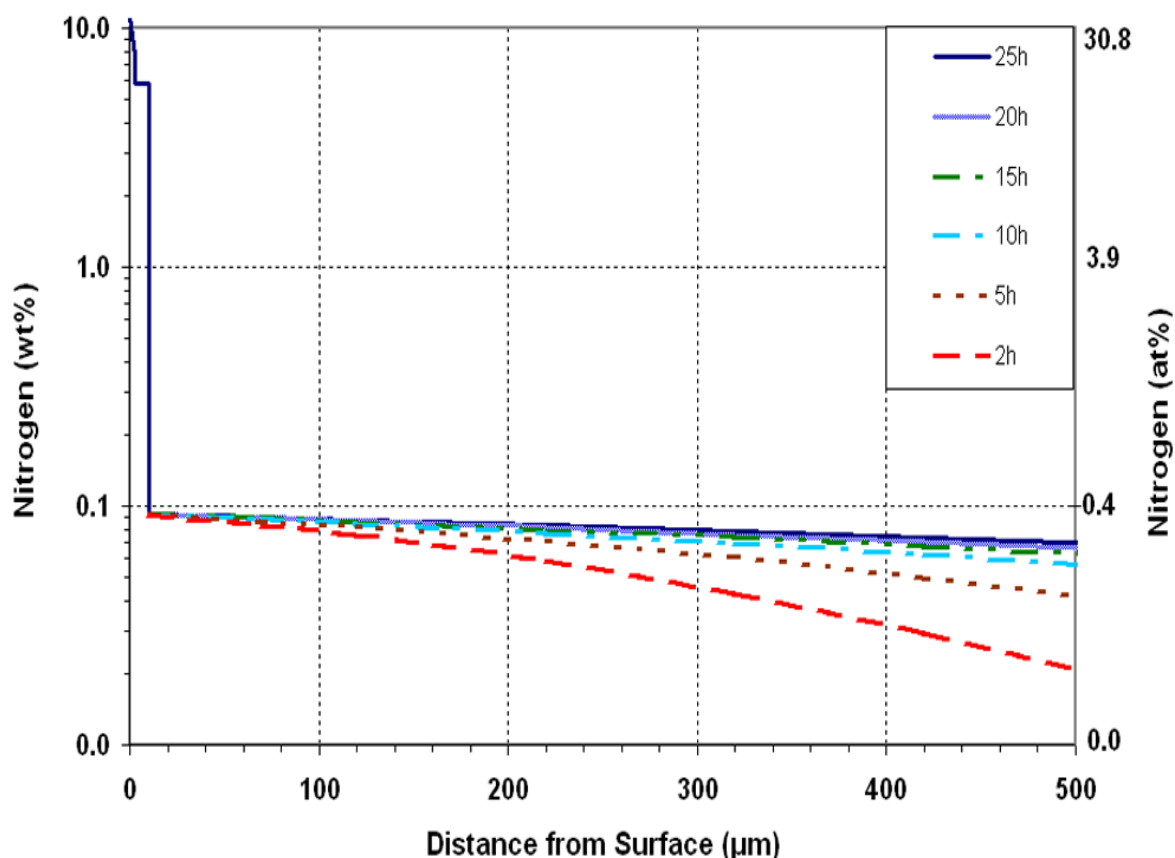
### نتیجه گیری

از مجموع محاسبات انجام شده، مدل های ارایه شده و مباحث انجام گرفته در زمینه توزیع غلظت نیتروژن در فرایند نیتروژن دهی آهن خالص، نتایج زیر را می توان به طور خلاصه ارایه نمود:

- در این پژوهش معادله های زیر برای توزیع غلظت نیتروژن به ترتیب در فازهای آلفا، نیتريد گاما پرایم و نیتريد اپسیلین بر حسب دما، زمان، ضریب نفوذ و عمق نفوذ به دست آمده است:

$$N_{\alpha} = 12.3 \exp\left(\frac{-34720}{RT}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)\right) \left/ \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\epsilon} + \lambda_{\gamma'}}{2\sqrt{D_{\alpha}t}}\right)\right)\right.$$

در شکل ۵ نمودارهای توزیع غلظت نیتروژن (بر حسب درصد وزنی و درصد اتمی) از سطح به سمت زیر لایه شامل لایه های ترکیبی اپسیلین (ε) و گاما پرایم (γ') بعلاوه ناحیه نفوذی آلفا (α) به ترتیب با استفاده از معادله های ۱-۱۹، ۱-۱۶ و ۱-۱۴ در دمای ۵۸۰°C در زمان ۲ تا ۲۵ ساعت محاسبه و در مقیاس نیمه لگاریتمی رسم شده است. چنانچه مشاهده می شود، توزیع غلظت در لایه های ترکیبی تا حدی مستقل از زمان است. بر اساس بررسی سایر محققین، این موضوع در پتانسیل سطحی کافی و برای زمان های بیش از زمان آستانه<sup>۱</sup> (زمان لازم برای جوانه زنی و باروری<sup>۲</sup> لایه های ترکیبی) صادق است [۱۰].



شکل ۵. توزیع غلظت نیتروژن از سطح به سمت زیر لایه شامل لایه های ترکیبی گاما پرایم (γ') و اپسیلین (ε) بعلاوه ناحیه نفوذی آلفا (α) در دمای ۵۸۰°C و در زمان های ۲ تا ۲۵ ساعت

<sup>1</sup> Threshold time  
<sup>2</sup> Incubation time

1. Source book on nitriding, ASM, Metals Park, OH, 1977.
2. T. Bell, K. Mao and Y. Sun, *Surface engineering design: modelling surface engineering systems for improved tribological performance*, Surface and Coatings Technology, 108(1998)360–368.
۳. حسینی سیدرحمان و اشرفی زاده فخرالدین، کاربرد شش‌سازی کامپیوتری در مهندسی سطح و عملیات حرارتی، مجموعه مقالات هفتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۵) ۱۵۹۱–۱۶۰۱.
4. Y. Sun, Private correspondence, 16 Nov 2005.
5. T. Belmonte, M. Goune and H. Michel, *Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems: application to iron nitriding*, Materials Science and Engineering A, 302(2001)246–257.
6. M. Keddam, M.E. Djeghlal, L. Barrallier, and E. Salhi, *Computer simulation of nitrated layers growth for pure iron*, Computational Materials Science, 29(2004)43–48.
۷. حسینی سیدرحمان، کرمانپور احمد و اشرفی زاده فخرالدین، مدل‌سازی ریاضی توزیع غلظت نیتروژن در نیتراسیون آهن خالص، مجموعه مقالات هشتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، (۱۳۸۶) ۵۷۱–۵۷۸.
۸. حسینی سیدرحمان، اشرفی زاده فخرالدین و کرمانپور احمد، محاسبه ضخامت لایه های ترکیبی در نیتراسیون آهن خالص، مجموعه مقالات هشتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، (۱۳۸۶) ۵۶۲–۵۷۰.
9. H.A. Wriedt, N.A. Gokcen and R.H. Nafziger, *The Fe-N (Iron – Nitrogen) system*, Bulletin of alloy phase diagrams, 8(1997)355.
10. Y. Sun and T. Bell, *Computer prediction of threshold nitriding potential curves*, Heat Treatment of Metals, 24(2)(1997)43–49.
11. P.G. Shewmon, Diffusion in solids, 2<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill Book Company, 1996.
12. J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford, Clarendon, 1975.

$$N_{\gamma'} = \frac{0.14 \lambda_{\varepsilon} + 5.90 \lambda_{\gamma'}}{\lambda_{\gamma'}} - \frac{0.28 \sqrt{D_{\gamma'} t}}{\lambda_{\gamma'}} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}} \right)$$

$$N_{\varepsilon} = N_s + \frac{7.712 - N_s}{\operatorname{erf} \left( \frac{\lambda_{\varepsilon}}{2\sqrt{D_{\varepsilon} t}} \right)} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon} t}} \right)$$

بر اساس اطلاعات نویسنده گان، تاکنون معادلات تحلیلی مشابهی برای بیان توزیع غلظت نیتروژن در سایر منابع ارایه نشده است.

با افزایش دما از ۵۰۰°C به ۵۸۰°C، بیشترین غلظت نیتروژن در فصل مشترک  $\gamma'/\alpha$  افزایش شدیدی می‌یابد، غلظت نیتروژن توزیع شده در عمق فاز  $\alpha$  زیادتر می‌شود و عمق نفوذ نیتروژن در زیرلایه افزایش می‌یابد.

در هر دمای ثابت، اثر زمان نیتروژن دهی بر نحوه توزیع غلظت نیتروژن تا حدود ۱۰ ساعت قابل ملاحظه بوده ولی افزایش زمان نیتروژن دهی بیش از ۱۰ ساعت تأثیر شدیدی بر توزیع غلظت نیتروژن ندارد.

#### منابع

13. M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer, *Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron: kinetics and microstructural evolution*, Surface Engineering 3(1987)123-137.
14. H. Du and J. Agren, *Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron*, Metals and Materials Transaction A, 27(1996)1073-1080.
15. L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy and M. Guntois, *Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system*, Metals and Materials Transaction A, 27(1996)1823-1835.
16. M. Yan, J. Yan and T. Bell, *Numerical simulation of nitrated layer growth and nitrogen distribution in  $\varepsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and  $\alpha$ -Fe during pulse plasma nitriding of pure iron*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 8(2000)491–496.

17. M. Keddam, *Surface modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding: Application of a kinetic model*, Materials Science and Engineering A, 462(2007)169-173.
18. Y. Sun and T. Bell, *A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels*, Materials Science and Engineering A, 224(1997)33-47.
19. M. Keddam, M.E. Djeghlal and L. Barrallier, *A diffusion model for simulation of bilayer growth ( $\epsilon/\gamma'$ ) of nitrided pure iron*, Materials Science and Engineering A, 378(2004)475-478.
20. M. Keddam, M.E. Djeghlalb and L. Barrallier, *A simple diffusion model for the growth kinetics of  $\gamma'$  iron nitride on the pure iron substrate*, Applied Surface Science, 242(2005)369-374.