

هندسة الأسطح للمكونات الفلزية: المعالجة بالتميع ومشاكله

أ.د. محمد عبد الفتاح دهيم

قسم هندسة التعدين والفلزات، كلية الهندسة، جامعة أسيوط، أسيوط - مصر

تاريخ القبول: 20 ماي 2022

تاريخ الإرسال: 5 فيفري 2022

المعالجة، وخصوصاً الأشكال الهندسية المعقدة، مثل التروس. هذه المشكلات تأثيرها متبادل ويؤثر في بعضه البعض، على سبيل المثال، التّحتت مفيد لانتقال المادّة والحرارة. واستخدام درجات حرارة منخفضة للعمليات مثل عملية التّرددة سيعطي تشوّه قرب الصّفّر أثناء المعالجة الحرارية للتروس، مثلاً. يجب حسن استغلال قوة التّقسية (الطّش) للطبقات المميعة. النمذجة والمحاكاة ستساعد في التّحكم في هذه المشاكل والسيطرة عليها.

الملخص (Abstract): توفر تقنيات هندسة الأسطح طريقة فعّالة لتحسين الخواصّ السّطحية للفلزات والسبائك مثل: مقاومة البري، الصّلادة، ومقاومة التآكل. يوفر التّصنيع المميع لتقنيات المعالجة هذه مميزات كثيرة مثل: الانتقال الممتاز للمادة والحرارة والاتّصال الفعال بين الغاز والحبيبات الصّلبة. يعاني مثل هذا التّصنيع من بعض المشاكل. تم مراجعة هذه المشاكل وفحصها ومناقشتها مع التّركيز على تحتت الحبيبات، تكتل الحبيبات، عمليات انتقال المادّة والحرارة، وتشوّه الأشكال

الكلمات المفتاحية (Keywords):

هندسة الأسطح، الطبقات المميعة، التّكتل، التّحتت، انتقال المادّة والحرارة، تشوّه التروس.

Abstract: Surface engineering techniques provide an effective way for improving surface properties of metals and alloys such as wear resistance, hardness and corrosion resistance. Fluidized processing of such treatment techniques offers many advantages like excellent heat and mass transfer and intimate gas-solid contacting. Such processing suffers from some problems. These problems are investigated and discussed with a focus on particle attrition, particle agglomeration, heat and mass transfer and distortion of different treated shapes particularly complicated geometries such as gears. These problems are of mutual effect and interrelated, e.g. the attrition of fluidized particles is beneficial to heat and mass transfer processes. The use of low process-temperature such as in nitriding will give near zero distortion in heat treating **gears for example. The fluidized bed quenching power should be exploited properly. Modeling and simulation will help to control such problems.**

المدخل (Introduction): الاختيار المناسب

للمواد الهندسية (م ه) يعد جانباً مهماً في التصميم الميكانيكي. نحن في حاجة إلى تطوير

(م ه) بخواص محسنة وخواص جديدة. بل، نحن في حاجة إلى مواد جديدة لكثرة تنوع الاستعمالات والتطبيقات. لهذا فإن تنوع المواد وخواصها ضروري. عمليات المعالجة الحرارية (م ح) وهندسة الأسطح (ه س) تعتبر أدوات فعالة للوصول إلى المطلوب. عمليات (م ح) تغطي عمليات مثل التلدين (annealing)، التقيسة (quenching)، والتلطيف (tempering)، والمعالجات الحرارية الكيميائية والمعالجات الحرارية الميكانيكية. تتكون عملية (م ح) من التسخين، حفظها عند درجة حرارة معينة، ثم تبريدها بمعدل معين. عملية (م ح) للصلب تعتبر العملية السائدة، وعندنا مجال واسع ومتنوع لخواص متغيرة لأنواع هائلة من الصلب. عملية (ه س) يمكن تعريفها بأنها عملية لتغيير الخواص السطحية للمواد الفلزية أو تغطيتها بطبقة لتحسين خواصها حيث تلعب دوراً هاماً في علم الاحتكاك. تقنيات (ه س) تكون لتصميم سطح وقلب المادة (المادة الحاملة أو الركيزة) معاً لتكوين نظام له وظائفه (الأداء الوظيفي / لتناسب الاستخدام المطلوب). عملية (ه س) مجال و أفق مفتوح لحل كافة المشكلات التي تواجه متطلبات اختيار وتصميم المواد للطرق المختلفة لهندسة الأسطح و التغطية بطبقة (الطلاء) و التي تخضع لتطورات مستمرة و سريعة [1-6]. وتعتبر عملية تكوين السبائك السطحية إحدى عمليات (ه س) المهمة [7].

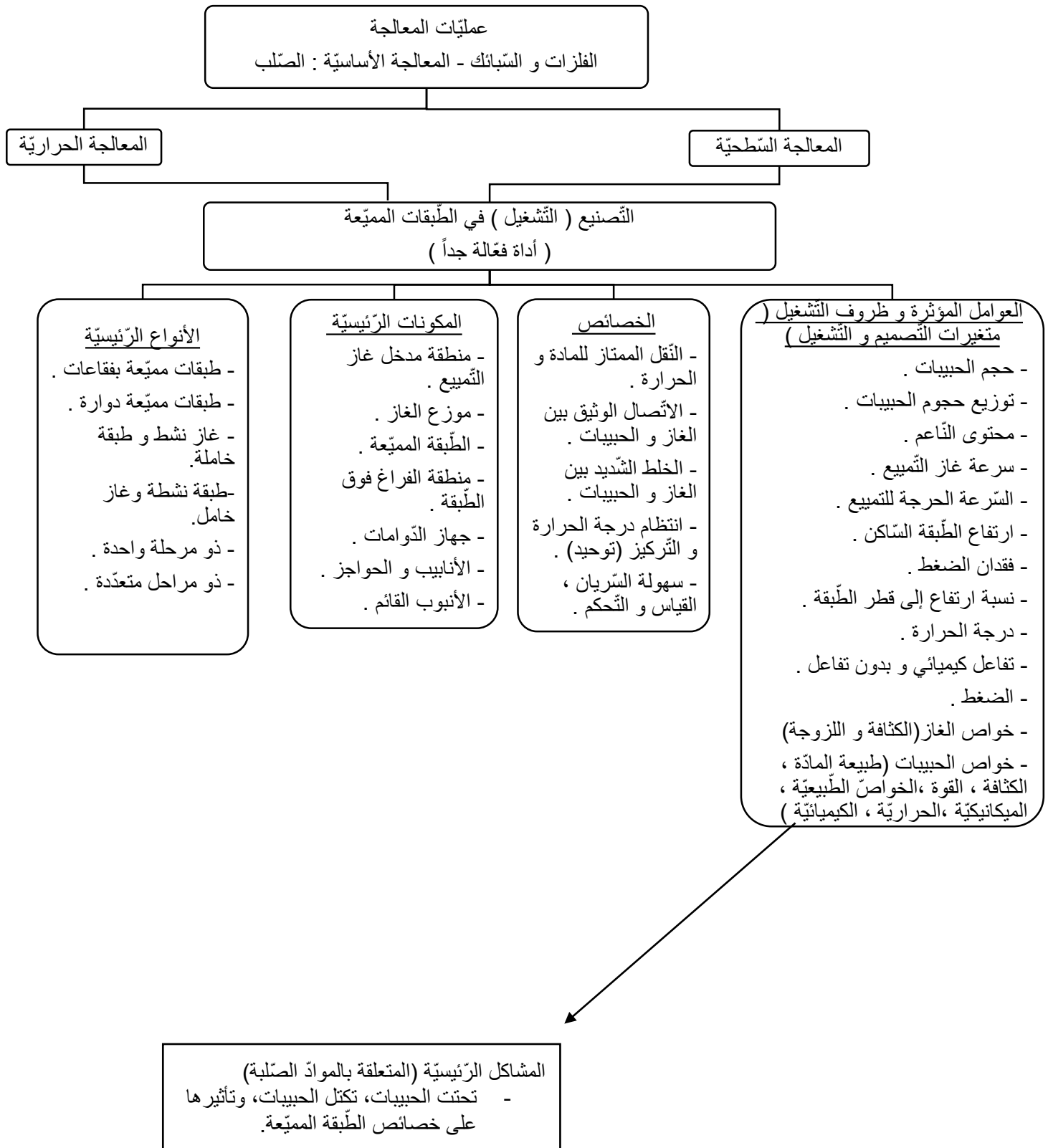
الخواص السطحية تعتبر هامة للعمر
الوظيفي للقطع الهندسية الفلزية.

يعتبر التآكل / البري / البلى، والكلل من بين
أكثر الآليات أهمية والتي تؤدي إلى تدهور المواد
والتي تؤدي في النهاية إلى سقوط المكونات في
الخدمة. نحن في حاجة إلى طبقة سطحية
صلبة، مقاومة للبري والتآكل من خلال تقنيات
(ه س). هذه التقنيات تستخدم في صناعة
السيارات، الطائرات، المحركات النفاثة،
الصواريخ، الإلكترونيات، الأجهزة الطبية،
المنسوجات، البتروكيماويات، كيميائية،
القوالب والمصبوبات، أدوات الماكينات،
والصناعات الإنشائية. المواد تشمل الفلزات و
السبائك، البوليمرات، الخزفيات، الزجاج،
المواد المركبة، المواد النانوية، المواد الحيوية،
... إلخ [3].

عملية (ه س) الحرارية الكيميائية (التغير
في التركيب الكيميائي عند درجات حرارة
مرتفعة) تشمل تفاعل سطح المادة مع مكون
(أو أكثر) من الجو المحيط مثل صلادة السطح
الخارجي بواسطة الكربنة والتتردة لقطع

الصلب. التصنيع الحراري ل (ه س) في
الطبقات المميعة يعتبر جذاب جداً لخصائص
انتقال الحرارة الممتازة، بالإضافة إلى التحسن
الكبير في انتقال المادة. تعتبر تقنية فعالة وهي
الأكثر مناسبة لطلاء المادة الركيزة (الترسيب
الفيزيائي بالبخر PVD، الترسيب الكيميائي
بالبخر CVD)، تعديل تركيب المادة الركيزة و
تعديل التركيب الكيميائي وهيكلة المادة الركيزة
[8-13]. تعتبر تقنية الطبقة المميعة أداة
فعالة جداً لمعالجة الفلزات والسبائك ببدائل
النظام المتعددة، كما هو موضح في شكل (1)،
ليناسب كل الأنظمة والشروط والحالات
لأفضل الخواص.

لتطبيق تقنية الطبقات المميعة، في عمليات
هندسة الأسطح الحرارية الكيميائية (ه س ك
ح)، تقابلنا بعض المشكلات. هذا البحث
يراجع ويناقش هذه التقنية ومشاكلها مثل
ظواهر التآكل والتكتل، انتقال المادة والحرارة،
وتشوه الأجزاء الهندسية المعالجة وخصوصاً
الأشكال المعقدة أثناء عمليات التصنيع مثل
عمليات المعالجة الحرارية.



شكل (1): متغيرات تقنية الطبقات المميعة لمعالجة الفلزات والسبائك.

1- المعالجة السطحية الحرارية

الكيميائية (ه س ك ح) للفلزات والسبائك

هذه العملية جزء من (ه س) وتشمل الانتشار الحراري لإدخال ذرات الفلز أو غير الفلز في سطح المادة لتعديل كيميائية السطح والبنية المجهرية لهذا السطح. والتي تعرف بعملية (ه س ك ح) عند درجات حرارة منخفضة تستخدم للحفاظ على بعض الخصائص المرغوبة مثل قوة منع التآكل للصلب الذي لا يصدأ. عملية (ه س ك ح) عند درجة حرارة منخفضة للصلب الذي لا يصدأ الأوستينيتي يمكن إجراؤها بكفاءة شديدة في أفران طبقات مميعة [1، 8، 14، 15]. عملية (ه س ك ح) تجري في وسط جامد، سائل، أو غاز. غالباً يتضمن الآلية تحليل الجامد، السائل أو الغاز وانفصال جزيئات الغاز لتكوين الذرات الناشئة، امتصاص الذرات ثم انتشارها في الهيكل (شبكة) الفلزي، تفاعلها مع المادة الركيزة لتعديل طور أو تكوين طور جديد. العمليات الأساسية تشمل النتردة، الكربنة و ما ينتج عن تجمعها. عمليات (ه س ك ح) تشمل عمليات أخرى مثل البورنده (بورون)، الألمنة (ألومنيوم)، الكرمنة (كروميوم) Chromizing، وغير ذلك.

النتردة هي عملية (ه س ك ح) الأساسية وعملية فيريتيك نيتروكربنة تمثل العملية

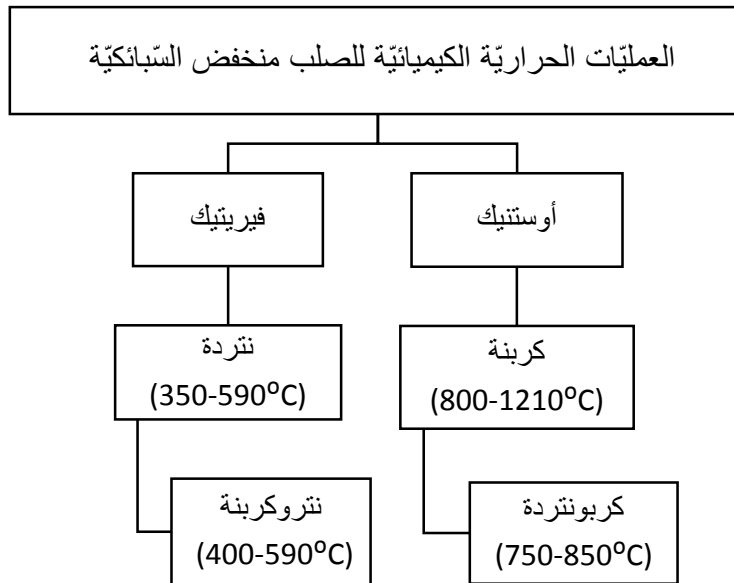
الرئيسية لتقنية تعديل السطح. تتمخض العملية عن إدخال النيتروجين في سطح الصلب ومازال في حالة الفيريتيك. يبلغ سمك الطبقة المعدلة قرابة 200-300 ميكرومتر ويمكن أن تصل إلى 600 ميكرومتر [1]. يكتسب السطح زيادة في الصلادة، مقاومة البري، وتحسن في مقاومة التآكل وزيادة في عمر الكل. تقنيات النتردة المتاحة هي [16، 17]: النتردة بالغاز (550 – 580 درجة مئوية) وتنفذ على أفضل صورة في الطبقات المميعة، نتردة الأملاح السائلة (حمام ملح مصهور 565 درجة مئوية)، نتردة أيون البلازما، نتردة الليزر و نتردة غرس أيون الشعاع. تطبق النتردة بصفة عامة في الصلب الكربوني، الصلب منخفض السبائك، صلب العدة، الصلب الذي لا يصدأ والحديد الزهر. النتردة تطبق أيضاً في الفلزات والسبائك غير الحديدية مثل: Ti، Zr، Mo، W، Ta، Nb، Al. في عملية النيتروكربنة (النيتروكربنة الفيريتية) يتم إدخال النيتروجين والكربون لسطح الصلب في حالة الفيريت عند درجة حرارة 500-580 درجة مئوية. التصنيف العام لعمليات (ه س ك ح) و الذي يشمل نيتروجين و/ أو كربون موضح في شكل (2) [18].

الكربنة هي إثراء للطبقات السطحية من الصلب أو أي سبائك أخرى بالكربون عند

درجات حرارة مرتفعة نسبياً تبلغ 900-950 درجة مئوية. الكربونتردة هي عملية حيث يضاف مصدر النيتروجين إلى الغلاف الجوي الكربوني وينتج عنه إضافة الكربون والنيتروجين إلى سطح السبيكة، مع عدم الخلط بينها وبين النيتروكربنة. عادة ما تكون العملية من خطوتين يتم إجراؤها عند درجة حرارة 800 – 940 درجة مئوية في بيئة من الكربون و النيتروجين و يعقبها عملية تقسية (طش). لتحسين المتانة، يتبع التقسية بخطوة أخرى عند درجة حرارة منخفضة (التلطيف) لإزالة الإجهادات.

في عملية البورندة (من البورون) فإن الطبقة السطحية للمادة تكون مشبعة بالبورون. في حالة الصلب يتم إجراؤها عند درجة حرارة 840 – 1050 درجة مئوية لمدة تصل إلى عشر

ساعات. البورندة تحسن مقاومة البري، وتحسن مقاومة التآكل ومقاومة الأكسدة عند درجة حرارة تصل إلى 850 درجة مئوية. في حالة الكرمنة (من الكروميوم) فإن الطبقة السطحية للسبيكة يتم إثراؤها بالكوروميوم. وعمليات الانتشار مثل الكرمنة يمكن إجراؤها بطبقة (عبوات المسحوق)، الحمام المالح أو الطبقات المميعة. الكرمنة عادة ما تدمج في معالجة من خطوتين مع التتردة، التتروكربنة أو البورندة. يوفر الانتشار الكيميائي الحراري مجموعة متنوعة من تقنيات تعديل السطح و التي تتطور باستمرار معتمدة على حجم القطعة المعالجة و هيكلها، التركيب الكيميائي للمادة، متطلبات الأداء (الخدمة العملية)، و اقتصاديات العملية [8].



شكل (2) : عمليات المعالجة الحرارية الكيميائية المتضمنة للنيتروجين و الكربون .

2- المعالجة الحرارية الكيميائية لأسطح

الفلزات والسبائك عند درجات حرارة

منخفضة:

عمليات (ه س ك ح) مثل التآكل والكربنة تستخدم في تقسية (زيادة صلادة) الصلب الكربوني، الصلب منخفض السبائك، صلب العدة و ذلك عند درجة حرارة 500 – 580 درجة مئوية لمدة حوالي 36 ساعة (تآكل البلازما). عندما نقوم بتآكل الصلب الذي لا يصدأ عند نفس درجات الحرارة والوقت فإننا نحصل على نتائج غير مرضية. الصلب الذي لا يصدأ له مقاومة عالية للتآكل و ذلك لوجود الكروميوم (لتكون طبقة غنية بالكروميوم مستمرة خاملة على سطح الصلب). نسبة الكروميوم لا تقل 10.5 % نسبة وزنية ذائبة في حالة جامدة. ولكن لها مقاومة ضعيفة للبري و الكل. وإذا احتجنا إلى زيادة مقاومة ضد البري والكل، فيجب حدوثه دون نقصان مقاومة التآكل. عند تآكل الصلب الذي لا يصدأ فإن السطح المعالج يعاني من نقصان مقاومة التآكل نظراً لترسب كروميوم نريد (Cr / Cr₂N). يمكن إنتاج سطح معالج عالي الصلادة للصلب الذي لا يصدأ بنفس القدرة العالية لمقاومة التآكل أو أعلى منها مقارنة بالصلب الذي لا يصدأ الغير معالج إذا كانت درجة حرارة المعالجة عالية كفاية لتنشيط انتشار ذرات النيتروجين و الكربون ومنخفضة كفاية لتجنب انتشار معتبر للكروميوم بما

يحافظ على نسبة الكروميوم دون تغيير في حالة الذوبان للجامد \ ذوبان في حالة جامدة (Solid solution) [8، 14، 19، 20]. التآكل بالبلازما، زرع الأيونات، و التآكل في طور الغاز يماثل الطرق (التقنيات) الثلاث المستخدمة لإنتاج طبقة أوستنيت ممتدة مشبعة بالنيتروجين. هناك دراسة [20] على الصلب 316 L صلب لا يصدأ أوستنيتي للتآكل في طور الغاز عند درجات حرارة منخفضة. المعلوم أن الأنواع الثلاثة الرئيسية للصلب الذي لا يصدأ هي: الأوستنيتي، المارتزيتي، الفريتي، إضافة إلى النوع المزدوج والنوع الذي يزداد صلادة بالترييب. الكروميوم هو المكون الرئيسي لمقاومة التآكل في الصلب الذي لا يصدأ.

ترسيب نريد الكروميوم / كربيد الكروميوم يستهلك ذرات الكروميوم في كتلة (شبكة) الصلب. بالتالي تنخفض نسبة الكروم الذائب الجامد و تنخفض مقاومة التآكل في هذه المنطقة (ظاهرة التحسس) و تبلغ درجة الحرارة المستخدمة في عمليات (ه س ك ح) ذو الحرارة المنخفضة 300 – 450 درجة مئوية. للحفاظ على مقاومة التآكل للصلب الأوستنيتي الذي لا يصدأ فإن عمليات (ه س ك ح) يجب أن تتم عند درجة حرارة أقل من 450 درجة مئوية للتآكل وأقل من 500 درجة مئوية للكربنة. عمليات (ه س ك ح) عند درجات الحرارة المنخفضة للصلب الأوستنيتي الذي لا يصدأ تعتبر الأكثر أهمية والأكثر دراسة (تآكل عند

درجة حرارة منخفضة يتبعها كربنة عند درجة حرارة منخفضة). ونحصل على أسطح ذات صلادة عالية ومقاومة كبيرة للبري والتآكل (تحسين خواص الأسطح الاحتكاكية للصلب الأوستنيتي الذي لا يصدأ). إذن، فمن الممكن تحسين صلادة السطح للصلب الأوستنيتي الذي لا يصدأ دون تدهور مقاومة التآكل المرتفعة. عمليات (ه س ك ح) للصلب الأوستنيتي الذي لا يصدأ عند 400 - 450 درجة مئوية ينتج درجة صلابة للطور الأوستنيتي الممتد دون ترسيب كربيد الكروميوم/ نترويد الكروميوم [14، 21، 22]. عملية مختلطة (نترودة و كربنة مشتركين) [16] تم تطويرها في عملية واحدة بإدخال النيتروجين و الكربون في وقت واحد في شبكة الأوستنيت لتكوين منطقة مصلدة تشتمل على طبقة نيتروجينية ممتدة للأوستنيت على قمة طبقة أوستنيت كربونية ممتدة. طبقة المعالجة الهجين أكبر سمكاً، أكثر صلادة و لها مقاومة أفضل للتآكل من الطبقات المنفردة. من النترودة أو الكربنة (تحت نفس الظروف) بما يعني وجود بعض التأثيرات التآزيرية بين النيتروجين والكربون.

3- هندسة الأسطح المميعة للفلزات

والسبائك عند درجات الحرارة المنخفضة:

4.1 - عام:

إن استخدام أفران الطبقات المميعة في عمليات المعالجة، سواء كانت معالجة حرارية و/ أو هندسة الأسطح توفر عدة مميزات خصوصاً الخصائص الممتازة لانتقال المادة

والحرارة. خصائص الطبقات المميعة وتطبيقاتها لهذه العمليات تم مناقشتها وتحليلها من قبل عدة مؤلفين [8-13] على أساس أنها التقنية الأكثر فعالية. تعتبر مناسبة جداً لطلاء (التغطية بطبقة) الركيزة (الجسم الرئيسي للينة)، تعديل التركيب المجري للركيزة، وتعديل التركيب الكيميائي والتركيب المجري للركيزة. إن عمليات النترودة و الكربنة و العملية الهجين (إدخال النيتروجين و الكربون معاً في نفس الوقت في منطقة السطح من العينة) يمكن إجراؤها و فحصها في أفران طبقات مميعة عند الشروط المختلفة للعملية [9، 12، 15 - 17، 23 - 33]. يتزايد استخدام تقنية الطبقات المميعة في صناعة المعالجة الحرارية لارتفاع كفاءة الطاقة، زيادة التجانس الحراري و انخفاض وقت المعالجة [34]. مميزات الطبقات المميعة تشمل أيضاً دقة أكثر في تحكم العمليات ومرونة أكثر [35].

4.2 - المعالجة السطحية الحرارية

الكيميائية المميعة:

إن الصلب الأوستنيتي الذي لا يصدأ يعتبر أكثر أنواع الصلب استخداماً لمقاومته الممتازة للتآكل وخصائصه الجيدة للتشكيل، ولكن في نفس الوقت منخفض الصلادة وذو مقاومة ضعيفة للبري. المحاولات لزيادة صلادة السطح ومقاومة البري بالمعالجة السطحية أدت إلى تدهور مقاومة التآكل لنقص الكروم في الطبقة المصلدة عندما تجري العملية في درجة حرارة 500 درجة مئوية. تجري المعالجة عند درجة

حرارة منخفضة أقل من 500 درجة مئوية (400 – 500 درجة مئوية). التردد (لانتشار النيتروجين، عند درجة حرارة أقل 450 درجة مئوية) والكربنة (لانتشار الكربون، عند درجة حرارة أقل 500 درجة مئوية) يمكن إجراؤها بكفاءة في أفران الطبقات المميعة عند درجة حرارة منخفضة [15، 27، 36، 37] لإنتاج أجزاء مقاومة للبري و التآكل. العمليات المتضمنة هنا التردد الكربنة، التردد -الكربنة معاً (معالجة هجين)، التردد الكربنة على التوالي (متعاقبة). الطبقات المميعة هي الأكثر فعالية في تنفيذ العمليات. الطبقة الناتجة في استخدام الطبقات المميعة عند 450 درجة مئوية [38] لمعالجة 316 L صلب لا يصدأ ليست منتظمة السمك عند نفس شروط المعالجة. يزداد سمك الطبقة بزيادة وقت المعالجة. يلي التردد والكربنة عملية الوريدنج [39]. تم دراسة الكربنة بالطبقات المميعة للصلب الملبد (صلب مسحوق عند درجات حرارة عالية) لفحص الخواص الميكانيكية و قوة السنفرة عند درجة حرارة 850 – 950 درجة مئوية [40].

4.3 – طبقة بمسحوق نشط، طلاء

وترسيب طبقة رقيقة (فيلم)، ونمذجة رياضية:

طبقة بمسحوق نشط: كما ذكرنا من قبل فإن تقنية الطبقات المميعة لها خصائص جذابة للاستخدام الفعال في عمليا (ه س ك ح) [34]. هناك طرق طبقات مميعة جديدة

تستخدم طبقات من مسحوقا نشطا تشمل أنظمة مثل غاز نشط كيميائياً مع طبقة من المواد الخاملة (غاز نشط كيميائياً CAG، و طبقة خاملة كيميائياً CIB) و طبقة نشطة كيميائياً CAB و غاز خامل كيميائياً CAG [41]، [42]. العمليات المتضمنة تشمل الكربونتردة، النتروكربنة، الكربنة، البرنده، ... إلخ. طريقة الطبقة المميعة الجديدة التي تستخدم مسحوقا نشطا كيميائياً لتكوين سطح يسمح بالانتشار على أجزاء من صلب التركيبات، وصلب العدة [41]. يمكن استخدامه لعمليات (ه س ك ح) المختلفة.

الطلاء وترسيب طبقة رقيقة (فيلم): توجد عمليات للطلاء وترسيب بالطبقات المميعة مثل الترسيب الفيزيائي البخار (PVD) والترسيب الكيميائي البخار CVD [10]. الطلاء بالطبقة المميعة، يشمل على سبيل المثال، الطلاء بالألومنيوم بواسطة (CVD) [2، 14] على صلب الأوستيني الذي لا يصدأ. في هذه العملية فإن الطلاء بالألومنيوم على الصلب الأوستيني الذي لا يصدأ يزيد المقاومة للبري والتآكل (تتكون طبقة سطحية من أكسيد الألومنيوم Al_2O_3) كذلك الطلاء في الطبقات المميعة للأجزاء المعدنية ببودرة البلاستيك الحراري (PVC or Nylon) [43]. طبقة البلاستيك تحمي ضد التآكل والتأثيرات البيئية. يطبق على أسطح الرفاصات في صناعة السفن. يمكن أن يكزن الطلاء بأنواع أخرى من البلاستيك (Thermosets) تتصلب بالحرارة،

Thermoplastic تلين بالحرارة). وعندنا أيضاً التَّغْطِيَّة (الطلاء) بالنَّحاس البودرة وقطع حديد الزهر [44]. يوجد عمليَّة طبقات مميَّعة جديدة هي (ه س ك ح) في نظام مسحوقاً نشطاً كيميائياً [45] مع غاز خامل كيميائياً. في مثل هذه الأنظمة توجد عمليَّات: كربنة، نثروكربنة، كربونتردة، ألمنة، برندة، وغير ذلك. المحاكاة بالحاسب لهذه الأنظمة للصلب (كربنة C22 صلب كربوني) تعطي توزيع درجة الحرارة وتوزيع كتلة غاز التَّمييع على طول جدران العينة في الطبقة المميَّعة.

النَّمذجة الرياضيّة: النَّمذجة الرياضيّة والظروف المثلى لعمليَّة الكربنة في الطبقات المميَّعة لصلب 1C 25 تم أخذها في الاعتبار لدراسة [46] تأثير عوامل ومتغيرات العمليَّة [47] هذه المتغيرات تشمل درجة الحرارة، نسبة الأمونيا في وسط الكربنة، ... إلخ. تم الحصول على صلب له صلادة مرتفعة جداً ومقاومة للبري عن التَّقسيَّة التَّقليديَّة والتَّلطيف (tempering) [40]. النَّمذجة الرياضيّة لعمليَّات (ه س ك ح) للطبقات المميَّعة ضروريَّة لتصميم العمليَّات والمحاكاة، ودراسة تأثير المتغيرات التَّقنيَّة المختلفة. نمذجة عمليَّة كربنة الصلب في الطبقات المميَّعة تستخدم في تصميم العمليَّات والتَّحكم في متغيرات العمليَّة [48، 49] (كربنة صلبة مقود السَّيَّارة). النَّمذجة الرياضيّة المبنيَّة على التَّجارب لعمليَّة الكربنة في الطبقات المميَّعة في الصلب 1C 25 تم تطويرها لاختبار ثلاث متغيرات: درجة

الحرارة، عمق الطبقة المنتردة، ونسبة الأمونيا [46]. تم الحصول على قيم للصلادة (HV) في المدى 300 – 400 MPa. وكان مصدر الكربون هو الميثان CH₄، و مصدر النيتروجين هو الامونيا NH₃ (كربونتردة في الطبقات المميَّعة). خواص الطبقة المميَّعة تعتبر مناسبة جداً لهذا التَّطبيق.

النَّمذجة الرياضيّة لعمليَّة الكربنة في الطبقات المميَّعة والتي بنيت على الديناميكا الحراريَّة وحركيات الكربنة، تم تطويرها للصلب منخفض السَّبائكيَّة [45]. الطبقات المميَّعة لها معدَّلات مرتفعة لانتقال المادَّة والحرارة. بني التَّمودج على قانون للانتشار الثاني لفكس (Fick's Law). والعمليَّة التي تسمى (ه س ك ح) الجديدة للصلب في الطبقات المميَّعة [44] في مسحوقاً نشطاً كيميائياً مميَّع بغاز خامل كيميائياً تم محاكته بالحاسب بواسطة نموذج عددي. نتائج CFD (ديناميكا الموائع الحسابيَّة، د م ح) من محاكاة الحاسب تشمل توزيع درجات الحرارة وتوزيع كتلة غاز التَّمييع على مدى جدران العينات الموضوعة في الطبقات المميَّعة. النَّتائج كانت لعمليَّة كربنة يتبعها فحص البنية المجهرية وقياس الصَّلادة للطبقة المكمَّنة المتكونة على صلب كربوني غير سبائكي C22. ويمكن الحصول على تمييع الطبقة بالطريقة التَّقليديَّة بواسطة الغاز أو بالاهتزاز الميكانيكي [41].

4- المشاكل التي تواجه التشغيل

بالتجميع لهندسة أسطح الفلزات والسبائك:

المشكلات المحتملة التي تواجه مناولة الأجزاء الهندسية بالتجميع تتركز في أربع: تحت الحبيبات المميعة، ظاهرة تكتل الحبيبات وفقدان التجميع، عمليات انتقال المادة والحرارة، وتشوه الأشكال المعقدة، مثل التروس، أثناء عمليات المعالجة الحرارية.

1.5 - ظاهرة تحت الحبيبات المميعة:

برغم الخصائص الممتازة لنظم الطبقات المميعة، إلا إنها تعاني من بعض المشاكل التي لا مفر منها مثل تحت الحبيبات المميعة. وظاهرة التحت هذه تؤدي إلى تدهور أحجام الحبيبات بفعل تأثير القوى الفيزيائية، الميكانيكية، الحرارية، والكيميائية. ينتج عن هذا التحت نقصان في حجم الحبيبات، تغير في توزيع حجوم الحبيبات وتكون ناعم (تراب) بحجم أقل من 45 ميكرومتر. التغير في حجم الحبيبات يؤثر على أهم عامل في التصميم في نظم الطبقات المميعة ألا وهو السرعة الحرجة في التجميع. كذلك يؤثر على هيدروديناميكا الطبقة وعلى عمليات الانتقال (انتقال المادة والحرارة) [50]. تحت الحبيبات وما يعقبها من تغيرات يزيد من معامل انتقال الحرارة وبالتالي معدل انتقال الحرارة [51] والسلوك الحراري للطبقة. وهذا سيؤثر على أداء العمليات التي تجري في الطبقات المميعة مثل عمليات المعالجة الحرارية وهندسة الأسطح.

2.5 - تكتل (كلعة) الحبيبات :

الظاهرة الأخرى هي تكتل الحبيبات وتأثيرها ومشكلة انعدام التجميع جزئياً/ كلياً. هذا التكتل قد يكون نتيجة وجود مركبات أملاح فلزية ذو درجة انصهار منخفضة أو قوى جاذبة ومجمعة للحبيبات (قوة فاندرول) والتي تسود في حجم حبيبات أقل من 100 ميكرومتر و خصوصاً أحجام أقل من 45 ميكرومتر التي تنتج من عملية التحت. القوى الرابطة للحبيبات مثل قوة فاندرول القوى الكهروستاتيكية تعتبر الأسباب الرئيسية لضعف عملية التجميع لهذه المساحيق الناعمة. الأداء الحراري للطبقات المميعة يتدهور كثيراً في حالة فقدان التجميع جزئياً/ كلياً وبالتالي تؤثر كثيراً بالسلب على عمليات (ه س ك ح) وخصوصاً الأشكال المعقدة مثل التروس.

3.5 - عمليات الانتقال :

المشكلة مع انتقال المادة والحرارة تتلخص في تنوع وكثرة الظروف والشروط والحالات بما ينتج عنه تعدد وتشعب العلاقات التجريبية. وتزداد حدة المشكلة عندما تتغير ظروف التجميع وهيدروديناميكا الطبقة نتيجة ظواهر التحت والكلعة. تأثير عدم انتظام معدلات نقل الحرارة قد يسبب تشوه في الأشكال الهندسية المعالجة. تأثير عدم انتظام معدلات انتقال المادة قد يسبب عدم انتظام تركيب وسمك طبقة الغطاء. كذلك فإن المشكلة أيضاً اعتماد عمليات الانتقال هذه بشدة على متغيرات التجميع وهيدروديناميكا الطبقة [53]. وبالتالي فإن الفهم الدقيق و العميق لعمليات

الانتقال مهم جداً لتصميم و تشغيل نظم الطبقات المميعة وكفاءة أدائها [54]. التغيرات في معدلات انتقال المادة و الحرارة نتيجة التحت و التكتل يمكن أن يؤثر تأثيراً جسيماً على أداء عمليات (هس ك ح) [51، 55].

5. 4. تشوه الأشكال المعقدة أثناء عمليات التصنيع مثل المعالجة الحرارية :

غالباً ما يتم تشوه في الأشكال المعقدة مثل التروس (تغير في الشكل والمقاسات) أثناء عمليات التصنيع وخصوصاً عمليات المعالجة الحرارية [56]. هناك عوامل كثيرة تؤثر في تشوه التروس [57]. وتشمل هذه العوامل: المتغيرات المرتبطة بعملية المعالجة الحرارية، والمرتبطة بالأجزاء المعرضة للتشوه. المفروض أن خصائص انتقال الحرارة الممتازة للطبقات المميعة تمنع حدوث التشوه أو على الأقل تجعله قرب الصفر. ولكن هذا ليس الحال دائماً. أحياناً، يصيب خصائص انتقال الحرارة بعض الضعف أو الضرر لتغير هيدروديناميكا الطبقة نتيجة لتأثير تحت الحبيبات [54]. كذلك الكللكة/ فقدان التميع جزئياً أو كلياً، يمكن أن تؤدي إلى تغيرات حادة (جسيمة) في خواص الطبقة [58، 59]. هذه التأثيرات تسبب تغيرات في الخواص الحرارية في الطبقة، مما يؤدي إلى بعض التشوه البسيط (درجة التشوه حسب حدة التغيرات الحرارية). وبالتالي فإن دقة وحدة التحكم في الحرارة مطلوب في العمليات الحرارية للطبقات المميعة للحد من/ أو تجنب التشوه. تستخدم عملية الكربنة أو

الكربونتردة، والتي تتم عند درجة حرارة أعلى من 900 درجة مئوية، لزيادة صلادة سطح التروس، ولكن في المقابل فإن الترتدة تتم عند درجة حرارة 400 – 650 درجة مئوية مما يجعلها تبدو كعملية خالية من التشوه [60]. الإقلال من تشوه التروس إلى الحد الأدنى أثناء عمليات المعالجة الحرارية [61] يمكن الحصول عليه بالانضباط الدقيق والتحكم الصارم والعمليات الحرارية التي هي أساس التشوه. يمكن إطالة العمر التشغيلي للتروس بتقليل التشوه إلى الحد الأدنى أثناء عملية المعالجة الحرارية [56]. من المنتظر عدم وجود حدة العملية الحرارية (الصدمة الحرارية) مع عملية الترتدة لحدوثها عند درجات حرارة منخفضة. والمعلوم أن العمليات الحرارية تظهر عملية التشوه الخفي.

المناقشة (Discussion): تطبيق تقنية

الطبقات المميعة في عمليات (هس ك ح) يعطي مميزات كثيرة مما يجعل أفران الطبقات المميعة الأكثر كفاءة في تنفيذ هذه العمليات. بالرغم من هذه المميزات، فإن الطبقات المميعة تعاني من بعض المشاكل مما قد تجعلها أقل كفاءة في تنفيذ العمليات. هذه المشاكل موضحة في الجدول المرفق، الذي يبين أنها مترابطة ومتداخلة. وهذه المشاكل هي تحت الحبيبات، تكتل الحبيبات، انتقال المادة والحرارة، وتشوه القطع المعالجة وخصوصاً الأشكال المعقدة.

جدول 1 : المشاكل التي تواجه التّشغيل المميع لهندسة الأسطح في مجال الفلزات والسبائك

المشكلة / الخاصيّة	تعريف المشكلة	التأثيرات	نهج الحل
1- تحت الحبيبات	تدهور حجم الحبيبات	نقصان حجم الحبيبات، زيادة في عدد الحبيبات، تغيير في توزيع حجوم الحبيبات، زيادة في المحتوى من النّاعم.	لا بد منه (لا يمكن منعه) ، التّحكم فيه من خلال الفحص الكمي ونماذج رياضيّة أساسيّة معقدة .
2- تكتل الحبيبات	التصاق الحبيبات مع بعضها البعض لتكوين كتل أكبر.	فقدان التّميع جزئياً أو كلياً، إحلال مادة الطّبقية.	استخدام درجة حرارة منخفضة، استخدام الطّفلة لتغليف الحبيبات، تجنب المركبات القلويّة منخفضة الانصهار، تجنب استخدام الحبيبات النّاعمة و النّاعمة جداً، التّحكم من خلال استخدام النّماذج الرّياضيّة.
3- انتقال المادّة والحرارة	زيادة / نقصان في كفاءة انتقال المادّة والحرارة بسبب التّحت / التّكتل.	زيادة في معدّلات انتقال المادّة والحرارة بسبب التّحت ونقصان بسبب التّكتل.	استخدام سرعات عالية للتمّيع، الخلط الشّديد للحبيبات، التّحكم من خلال النّمذجة الرّياضيّة.
4- تشوّه الأشكال المعالجة، خصوصاً الأشكال المعقّدة	تغير في الشّكل والمقاسات.	انخفاض في كفاءة التّشغيل، وتأثيره على العمر التّشغيلي للقطع.	استخدام درجات حرارة منخفضة للتقسّيّة (الطّش) تدرج حراري مناسب، التّحكم من خلال النّمذجة الرّياضيّة، وتوفير معدّلات عالية لانتقال الحرارة.

كمثال لتحتت النّافورة (أعلى الموزع) ،
توجد علاقة تجريبية كما هي في المعادلة رقم
(1):

$$\eta = 7.81 \times 10^{-7} \propto \beta d_h^{1.131} U_{hj}^{0.55} (\rho_j U_{hj}^2)^{1.635} \left(\frac{U_g - U_{mf}}{U_{mf}} \right)^{0.494} \quad (1)$$

حيث η تمثل كفاءة الطّحن (سطح
الحبيبات الجديد الذي تولد نتيجة التّحتت
لكل كتلة من غاز التّحتت)، α ، β عوامل
تجريبية: α تعبر عن تأثير خواص الحبيبة
(معامل المواد الصّلبة)، β تعبر عن شكل
الفتحة (معامل الشّكل)، d_h قطر الفتحة في
الموزع، U_{hj} سرعة الغاز خلال فتحة الموزع،
 ρ_j كثافة المائع، U_g سرعة الغاز، U_{mf}
السّعة الحرجة للتّمييع .

وهناك معادلة أخرى تعطي معدّل التّحتت
والمكون من التّحتت النّاتج من تأثير الفقاعات
والتّحتت النّاتج من النّوافير أعلى الموزع، وهذه
المعادلة هي رقم (2) [65]:

$$R_t = K_1 \left[\gamma (U - U_{mf}) \cdot \frac{W}{D} \right] + K_2 [n_{or} \cdot d_{or}^2 \cdot U_{or}^2] \quad (2)$$

حيث K_1 ، K_2 ثوابت معدّل التّحتت و دالة
لخواص الحبيبات، $K_1 \approx 10^{-5}$ للمواد

مشكلة التّحتت لا مفر منها ولكنه من
الممكن التّحكم فيها في حالات معينة خلال
الدّراسة الكمية الشّاملة والقياس والفحص
بالاشتراك مع نمذجة رياضية أساسية معقدة
شاملة. التّحكم سيكون صعباً مع المواد
الضعيفة سهلة التّفتت. تتدرج حدة تحتت
الحبيبات من الأقل إلى الأشد حدة كالآتي:
درجة حرارة الغرفة، درجات حرارة عالية،
حدوث تفاعل كيميائي. وبالتالي فإن أشد
الظروف لحدوث تحتت الحبيبات (معدّلات
تحتت عالية) هي: درجات حرارة عالية مع
حدوث تفاعل كيميائي بالإضافة إلى سرعات
تمييع عالية، درجة عالية من خلط الحبيبات
والغاز، وكذلك خواص مواد الحبيبات ووجود
حواجز داخلية وأجهزة دوامات ونوافير الموزع.
و كل هذا يجعل التّحكم في التّحتت صعب
جداً [49، 62، 63]

بالنسبة للنّموذج الرياضيّة، فكانت هناك
محاولات كثيرة لوصف ومحاكاة واستنتاج
عملية التّحتت بعلاقات كثيرة ونماذج رياضية
كنهج وطريق للتحكم في عملية التّحتت. بعض
النّماذج تعتبر التّحتت عند نقاط مختلفة من
أنظمة التّمييع (طبقات مميعة بفقاعات،
طبقات مميعة دوارة): الموزع، النّوافير بعد
الموزع، جهاز الدّوامات و مصدات و حواجز،
الطبقة المميعة، خطوط النّقل، عمود ترتفع
فيه الحبيبات المميعة عند سرعات عالية.. إلخ
[64].

الضعيفة، و $= 10^{-6}$ للمواد الصلبة، و $= 10^{-7}$ للحبيبات الصلبة جداً، $K2 = 10^{-5}$ لحبيبات الرمل، و W وزن الطبقة، و D قطر الطبقة، d_{or} قطر الفتحة، U_{or} سرعة الفتحة، n_{or} عدد الفتحات، U سرعة التميع، U_{mf} السرعة الحرجة للتميع، γ معدل غاز الفقاعات و هي دالة عدد أرشيميدس، معادلة (3) [65]:

$$\gamma = 2.27 Ar^{-0.21}, \quad Ar = d_p^3 (\rho_p - \rho) \rho g / \mu^2 \quad (3)$$

حيث d_p قطر الحبيبات، ρ_p كثافة الحبيبات، ρ كثافة الغاز، g عجلة الجاذبية، μ لزوجة الغاز. وهناك نماذج رياضية أخرى لتحنت الحبيبات [66، 67] تم تطويرها لتحسين فهم تحنت النوافير من الموزع واستنتاج توزيع حجوم الحبيبات في نظم الطبقات المميعة مع التغير في ظروف التشغيل. بالنسبة لمشاكل التصاق الحبيبات وتكتلها، فيحدث هذا الالتصاق والتكتل بما يعطي أحجام كبيرة يجعل الغاز والفقاعات غير قادرة على حملها وبالتالي تفقد الطبقة خاصية التميع وكافة مميزاتها. هذه المشاكل تمتد إلى التشغيل وقد تؤدي إلى توقف خط الإنتاج وكذلك مشاكل اقتصادية. يمكن الوصول إلى التحكم في عملية التكتل عبر 4 طرق. الأول بتجنب استخدام الحبيبات الناعمة في الطبقة (أقل من 100 ميكرومتر وبالأخص أقل من 45 ميكرومتر). الثاني تجنب التشغيل عند درجات

الحرارة المرتفعة والتوصية باستخدام أقل درجات حرارة ممكنة. الثالث بتجنب وجود مركبات أملاح قلوية ذات درجة حرارة انصهار منخفضة وأي مواد لاصقة (لزجة) و التي تعتمد على النظام الحراري لأفران الطبقات المميعة و طبيعة الحبيبات المميعة التي لا تتفاعل. الرابع هو التشغيل عند سرعات غاز عالية ودرجة خلط عنيفة للحبيبات المميعة إن كان في الإمكان. هذه الأربعة احتياطات (المحظورات) يمكن أن تؤدي إلى الحد الأدنى من استبدال مادة الطبقة [68]. الفحص الحسابي لظاهرة تكتل الطبقات المميعة بواسطة تقنية CFD-DEM/PBM (ديناميكا الموائع الحسابية - طريقة العناصر (الحبيبات) المنفصلة / نموذج اتزان جموع الحبيبات) يكون مناسب فقط في المراحل الأولى (المبكرة) للتكتل [58]. إن آلية ومنع التكتل / عدم حدوث التميع أثناء اختزال خامات الحديد في الطبقات المميعة تم مناقشته [59]. ونحن بحاجة لخواص انتقال حرارة ممتازة للطبقات المميعة لتكون خطوات وعمليات حرارية سريعة ودقيقة. في حالة وجود عدم كفاية لهذه الخواص محلياً / كلياً فإن ذلك يسبب مشاكل حرارية مما يؤثر على كفاءة العملية. معامل انتقال الحرارة و بالتالي معدل انتقال الحرارة يزيد بنقصان حجم الحبيبات و شدة خلط الحبيبات [69]. هيدروديناميكا الطبقة وقوة انتقال الحرارة تتأثر بشدة بظواهر التحت والتكتل.

خصائص انتقال المادة الممتازة للطبقات المميعة لها أهمية كبرى خصوصاً في عمليات التغطية بطبقة مثل التغطية الفيزيائية بالبخر (دون تفاعل كيميائي) PVD، والتغطية الكيميائية بالبخر (بتفاعل كيميائي) CVD، هذا بالاتحاد مع الخواص الحرارية الممتازة. ذلك يعطينا طبقة تغطية (طلاء) منتظمة السمك والتركيب. غير ذلك سيعطي طلاء غير منتظم السمك والتركيب بالإضافة إلى عيوب أخرى.

يعتمد التشوه في الأشكال المعالجة، وخصوصاً الأشكال المعقدة، على عدة عوامل مثل مدى تعقد الشكل المعالج، متغيرات ومراحل عملية المعالجة الحرارية وخصوصاً العمليات الحرارية منها، وكذلك تحول الأطوار. كل هذا يسهم في حدوث التشوه. وهناك برنامج حاسب آلي تجاري DANTE [70] لفحص ودراسة بعض أمثلة من عيوب المعالجة الحرارية. هذه العيوب تكون غالباً بسبب الإجهادات الحرارية الشديدة وإجهادات تحول الأطوار. هناك ضرورة لنمذجة المعالجة الحرارية لتصميم التروس للإقلال من احتمال حدوث عيوب المعالجة الحرارية [70]. النمذجة والمحاكاة على الحاسب الآلي للمعالجة الحرارية للتروس للتنبؤ بالتشوه سيساعد في الإقلال من التشوه [71]. بالرغم من التغير البسيط نسبياً في المقاسات أثناء التردد، فإن التردد يمكن اعتبارها عملية خالية من التشوه [1]. عملية التردد تؤدي إلى

اختزال التشوه الكامن (تشوه قرب الصفر) بسبب التشغيل عند درجات حرارة منخفضة. وللحصول على تشوه قرب الصفر نحتاج إلى درجات حرارة منخفضة متحدة مع معدلات حرارية سريعة (تسخين وتبريد) وكذلك تجانس حراري تام كما يضمن ذلك التشغيل في طبقات مميعة. كما نحتاج أيضاً خطوات معالجة حرارية تحت التحكم (دقيقة وحادة). متغيرات الطبقة المميعة مثل: سرعة عالية لغاز التميع، وأحجام حبيبات صغيرة نسبياً، يجب أن يتم اختيارها بعناية. كذلك الاستخدام الجيد لقوة التقيسية (الطش) للطبقات المميعة [72] والتي تعتمد على حجم الحبيبات، مادة الحبيبات، تركيب غاز التميع، سرعة غاز التميع، درجة حرارة الطبقة، وطريقة ترتيب الأجزاء المعالجة في الطبقة. المشكلة الرئيسية في المعالجة الحرارية هي مشكلة التحكم في التشوه وخصوصاً المرتبطة بعملية التقيسية (الطش). العوامل المختلفة التي تؤثر على تشوه التقيسية والشرخ في الصلب تشمل سلوك تحول الأطوار في الصلب، كمية الأوستونيت المتبقية، وسط التقيسية واختيار الطريقة، حدة التقيسية، وانتظام التقيسية على القطعة. هذا التحكم يكون من خلال استخدام CFD في تصميم نظام التقيسية [73]. والتحكم في تشوه المعالجة الحرارية مهم ويمكن للتشوه أن يكون حد أدنى بالتحكم في الانحدار/ التدرج مثل التدرج الحراري.

الخلاصة (Conclusion):

المميزة للتمميع. وقد تؤدي إلى تعطل خط الإنتاج وخسارة اقتصادية فادحة. عمليات انتقال المادة والحرارة قد تتضرر كثيراً نتيجة ظواهر التحت والتكتل. مشكلة التحكم في التشوه للأجزاء الهندسية المعالجة يجب أن تحل خلال المحاكاة بالحاسب الآلي، والتحليل والتصميم. عملية التقيسة عند درجات حرارة منخفضة (مثل عملية النتردة) يمكن أن تعطي تشوه قرب الصفر. الدراسة الكمية الشاملة والنمذجة والمحاكاة باستخدام الحاسب هي الطريق للتحكم وحل المشكلات شريطه أن تكون النمذجة أساسية نظرية.

المراجع (References):

1. F.Czerwinski, 2012. Thermochemical treatment of metals, Ch. 5 from the book: Heat treatment- conventional and novel applications, Intech., pp.73-112.
2. P. Dearnley, 2017. Introduction to surface engineering, 1st. ed., Cambridge University press.
3. K.N.Strafford, 2018. *Surface Engineering: processes and applications*. Routledge.
4. I.Hutchings and P. Shipway, 2017. Tribology, 2nd. ed., Elsevier Ltd., pp. 237-281.
5. S.A.Meguid, ed., 1990. Surface engineering, 1st ed., Springer Science.

المشكلات التي تواجه التشغيل المميع لهندسة الأسطح للمكونات الفلزية يمكن أن تكون خطيرة جداً. المشكلات التي تم التركيز عليها هي: تحت الحبيبات المميعة، تكتل الحبيبات، عمليات انتقال المادة والحرارة وتشوه الأشكال الهندسية المعقدة أثناء عملية التصنيع (مثلاً تصنيع التروس). هذه المشكلات تأثيرها متبادل فيما بينها، نواتج ظاهرة التحت تؤدي إلى تغير هيدروديناميكا الطبقة وبالتالي كفاءة الأداء. كذلك تحسن كثيراً في انتقال الحرارة. ظاهرة التكتل قد تؤدي إلى فقدان التميع جزئياً / كلياً وبالتالي فقدان الخواص

6. O. O. Abegunde, E. Akinlabi O. P. Oladijo, S. Akinlabi, A. U. Ude, 2019. AIMS Material Science, 6(2), 174.
7. S. S. Hosmani, P. Kuppusami, R. K. Goyal, 2014. An introduction of surface alloying of metals, Springer.
8. E.J.Mittemeijer, & M.A.J.Somers, 2015. Eds.) Thermochemical surface engineering of steels. Woodhead Publishing. (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; No. 62).
9. W.M.Gao, L.Kong and P.D.Hodgson, 2014. Fluidized bed heat treating equipment, ASM Handbook, Vol.4B, steel heat treating technologies, ASM International.

10. C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp and G. N. Angelopoulos, 2006. Materials Science & Engineering R: Reports, 53(1-2),1.
11. D.N.Tsipas and Y. Flitris, J. Material Science, 2000, 35(21), pp 5493-5496.
12. T. L. Christiansen and M. A. J. Somers, 2019. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 580, p. 012016
13. K.Funatani, La Metallurgia italiana, 2006, 2, pp.67-73.
14. A. Triwiyanto, P. Husain, E. Haruman and M. Ismail, 2012. Ch.14 in the book: Corrosion Resistance, Intec., pp.317-338.
15. E.Haruman, Y.Sun, A.Triwiyanto, Y.H.P. Manurung and E.Y. Adesta, 2011. J.Mater.Eng. and performance, 21(3), pp. 385-394.
16. A.Triwiyanto, 2010. hybrid process of low temperature nitriding-caburizing for austenitic stainless steel, M.Sc. degree, International Islamic University, Malaysia.
17. A.Baclea, S.Dobrovici & N.Cazacu, 2008. *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 31(1), pp. 98-102.
18. Y.Wei, 2013. Simulation, optimization and development of thermo-chemical diffusion processes. *Doctor of Philosophy Thesis, Worcester Polytechnic Institute*.
19. R.P.Cardoso, M. Mafra & S.F.Brunatto, 2016. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels—An Introduction. Ch.4 in: *Plasma Science and Technology-Progress in Physical States and Chemical Reactions*, IntechOpen, pp.107-130
20. D. Wu, 2013. Low temperature gas-phase nitriding and nitrocarburizing of 316L
21. A.Triwiyanto, P.Hussain, & M.C.Ismail, 2013. Microstructure and nanoindentation characterization of low temperature hybrid treated layer on austenitic stainless steel. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, Vol. 46, No. 1, p. 012043.
22. A.Triwiyanto, P.Hussain, & M.C.Ismail, 2011. Elemental analysis of treated layers on stainless steel after low temperature hybrid thermochemical treatments, *National Postgraduate Conference*, IEEE, pp. 1-4.
23. M.S.Adenan, S.U.Zainal, & E.Haruman, 2019. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 9(1), pp. 5845-5849.
24. A. Karl and C. Beamer, 2016. Intern. J. Materials and Manufacturing, 9(3), pp.679-684.

25. J.L.Dossett and G.E.Totten, 2014. Heat Treating of irons and steels: vol.4D, ASM Handbook, Heat treated high alloy steels, ASM International.
26. E. Haruman, Y. Sun, A. Triwiyanto, Y. H. P. Manurung and E. Y. Adesta, 2011. High Temp.Mater. Proc., 30(1-2), pp.23-29.
29. E.Haruman, Y.Sun, H.Malik, A.G.E.Sutjipto, S.Mridha, & K.Widi, 2006. Low temperature fluidized bed nitriding of austenitic stainless steel. In *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications Ltd., Vol. 118, pp. 125-130.
30. E.Boztepe, A.C.Alves, E.Ariza, L.A.Rocha, N.Cansever, & F.Toptan, 2018. *Surface and Coatings Technology*, 334, pp.116-123.
31. R.Karadas, O.Celik, & H.Cimenoglu, 2011. Low temperature nitriding of a martensitic stainless steel. In *Defect and Diffusion Forum*, Trans Tech Publications Ltd., Vol. 312, pp. 994-999.
32. D.Pye, 2003. *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*. ASM international, Chs.1&10.
33. M.I.Neacsu & S.Dobrovici, 2017. Mathematical Modeling and Optimization of Fluidized Layer Carbonitriding Process for 1C 25 Steel. In *Advanced Materials*
27. D.Fabijanic, G.Kelly, J.Long, & P.Hodgson, 2005. A nitrocarburising and low-temperature chromising duplex surface treatment. In *Materials forum*,IMEA, Vol. 29, pp. 77-82.
28. A. Triwiyanto, E. Haruman, M. Bin Sudin, S. Mridha and P. Hussain, J. 2011. *Applied Sciences*, 11, 1536-1542. *Research*), Trans. Tech Publications Ltd., Vol. 1143, pp. 180-187.
34. T.Babul & N.Kucharieva, 2014. *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 9(1), pp.50-59.
35. H.Bodhanwalla & M.Ramachandran, 2017. REST, J. on Emerging Trends on Modeling and Manufacturing, 3(1), pp.17-20.
36. Anon., 2017. Nitriding in fluidized bed reactors at low temperatures, Heat Treating Society, ASM International, March.
37. E.Haruman, Y.Sun, A.Triwiyanto, Y.H.Manurung, & E.Y.Adesta, 2012. *Journal of materials engineering and performance*, 21(3), pp.388-394.
38. A.Triwiyanto, P.Husain, E.Haruman, & M.Ismail, 2012. Low temperature thermochemical treatments of austenitic stainless steel without impairing its corrosion resistance in *Corrosion resistance*, INTECH, Ch.14, pp. 318-336.

39. M.Kulka, 2019. Current trends in boriding: Techniques: Springer Nature, Switzerland.
40. M.Marin, F.Potecaşu, E.Drugescu, O.Potecaşu & P.Alexandru, 2011. *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 34(3), pp.53-57.
43. From the 23rd.IFHTSE Congress, Georgia,USA, ASM International.
44. T.P.Anh, & H.P.T.Thanh, 2020. Application of Fluidized Power Coating for Propellers. In *CIGOS, Innovation for Sustainable Infrastructure*, Springer, Singapore, pp 355-360.
45. W.S. Aboud, 2015. Intern.J. new techniques in science and engineering, 2(2), pp.48-52.
46. T.Babul, A.Ciski & P.Oleszczak, 2014. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd., Vol. 902, pp. 82-87.
47. D.Dragomir, L.Druga, & L.Adomnica, 2006. The mathematical modeling of the fluidized bed carburizing. *Tratamente Termice siin Ingineria Suprafetelo ISSN*, 1221, 5678, in the 1st. intern conf. on mathematical modeling and computer simulation of metal technologies, pp.132-139.
41. A.Ciski, T.Babul, K.Lankiewicz, Z.Obuchowicz & P.Šuchmann,. 2014. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 62(2), pp.81-87.
42. A.Ciski, T. Babul, K. Lankiewicz, J. Nižňanská and P.Šuchmann, 2016. Procds.
48. M.I.Neacşu, S.Dobrovici, 2016. Annals of the University Dunarea de Jos of Galati: Fascicle IX, Metallurgy & Materials Science. Vol. 34 Issue 3, p.14-15. 5p.
49. M.Szota & J.Jasinski, 2010. Modeling carbonizing process in fluidized bed. In *EPJ Web of Conferences*, EDP Sciences, Vol. 6, p. 19001
50. J.Jasinski, M.Szota & L.Jeziorski, 2008. *Archives of Materials Science and engineering*, 32(2), pp.103-108
51. C.L.Lin, & M.Y.Wey, 2005. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(1), pp.154-160.
52. F.Ronsse, 2006. *Modelling heat and mass transfer in fluidised bed coating processes*, Doctoral dissertation (Ph.D. thesis), Ghent University, Belgium.
53. K. Marnani, A. Bück, S. Antonyuk, B. van Wachem, D. Thévenin, & J. Tomas, 2019, MDPI, *Processes*, 7(1), 35.

54. H. Taofeeq & M. Al-Dahhan, 2018. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, pp, 229-251.
55. A.V. Patil, 2015. Heat transfer in gas-solid fluidized beds, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology Tule.
56. F. Scala, 2011. *Mass transfer around active particles in fluidized beds*. Ch. 25 in book: mass transfer in multiphase systems and its applications, INTECH Open Access Publisher, pp.571-592.
57. N.F.Guterres, Rusnald & A.Widodo, 2017. Gear distortion analysis due to heat treatment process. In *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC., Vol. 1788, No. 1, p. 030038
58. D.H.Herring, & G.D.Lindell, 2004. Reducing distortion in heat-treated gears. *Gear Solutions*, pp. 27-35.
59. S.Hasanpoor, Z.Mansourpour & N.Mostoufi, 2020. *Engineering Computations*, <https://doi.org/10.1108/EC-06-2020-0310>
60. Y.Zhong, J.Gao, Z.Guo & Z.Wang, 2017. Mechanism and prevention of agglomeration/defluidization during fluidized-bed reduction of iron ore. In *Iron Ores and Iron Oxide Materials*. IntechOpen 68488.
61. E.Rolinski, 2016. Distortion Engineering Of Gears, Hot Seat, Gearsolutions, pp.28-29. <https://gearsolutions.com/departments/hot-seat-distortion-engineering-of-gears/>
62. M.Suliteanu, 1996. Minimizing gear distortion during heat treating. *Gear Technology*, 13(2), pp.15-19.
63. D.Wu, F.Wu & Y.Li, 2017. *AIChE Journal*, 63(3), pp.914-920.
64. P.Lettieri & D.Macri, 2016. *KONA Powder and Particle Journal*, vol.33(0), pp.86-108.
65. J.McMillan, C.Briens, F.Berruti & E.Chan, 2007. *Powder technology*, 175(3), pp.133-141.
66. H.Zhang, J.Degrève, J.Baeyens & S.Y.Wu, 2016. *Powder Technology*, 287, pp 1-11.
67. J.Y.Kim, 2020. *Jet attrition characteristics of chemical looping oxygen carriers and CO2 sorbents*, Doctoral dissertation (Ph.D. thesis), University of British Columbia.
68. F.Fulchini, 2020. *Particle Attrition in Circulating Fluidised Beds System*, Doctoral dissertation (Ph.D. thesis), University of Leeds.
69. M.Bartels, W.Lin, J.Nijenhuis, F.Kapteijn & J.R.Van Ommen 2008. *Progress in energy and combustion science*, 34(5), pp.633-666.

70. O.S.Ali, 2013. Hydrodynamic and Heat Transfer Simulation of Fluidized Bed Using CFD. *Nuclear Reactor Thermal Hydraulics and Other Applications* Ch.6, IntechOpen, p.155.
71. Z.Li, B.L.Ferguson, A.Freborg, R.Goldstein, J.Jackowski, V.Nemkov, & G.Fett., 2016. *Therm Process. Gear Solut*, 2, pp.50-58.
72. I.Janzen, 2009. *Modeling of heat-treating processes for transmission gears* (Doctoral dissertation, Worcester Polytechnic Institute.
73. W.Gao, L.Kong & P. Hodgson, 2013. Fluidized-bed quenching. *ASM Handbook, Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, pp.238-244.
74. L.D.C.Canale, & G.E.Totten, 2005. *International Journal of Materials and Product Technology* (IGMPT), 24(1-4), pp.4-52.