Effect of Heat Treatments on the Corrosion Resistance of Medium Carbon Steel

Dr. Ali Hatra*

(Received 27 / 2 / 2023. Accepted 5 / 4 / 2023)

□ ABSTRACT □

The corrosion is one of the important problems that may be occur to the parts of machinery and equipment after manufactured and when used as a result of exposure to corrosive media. Plain-carbon steel is considered as one of the most common minerals used in industrial applications. Some of heat treatments can have direct effect on the corrosion rate of steel by building up galvanic corrosion cells between its microscopic phases. Therefore, to adopt one of kinds of the plain-carbon steel and the most commonly used in industry to be study subject, that is medium carbon steel and took samples of this steel has been treated thermally in three methods which the normalising, annealing, and hardening .The corrosive media used in the research is Sulfuric Spring, it contains many chemical compounds to show its influence on the corrosion of steel. The weight loss method is used to determine corrosion rate and to compare between the results , show that the greatest corrosion resistance of the annealed steel and the corrosion resistance of the hardened steel is the lowest while the corrosion resistance of the normalised steel is in-between them. Calcium carbonate was formed on the metal surface which acts as an isolating layer which decrease corrosion rate with time

Keywords Heat Treatment - Medium Carbon Steel – corrosion - normalising Annealing – Hardening.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Associate Professor, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University-Lattakia, Syria. ali.hatra@tishreen.edu**

تأثير المعالجات الحرارية على مقاومة تآكل الفولاذ الكربوني المتوسط نسبة الكربون

د. علي هترة*

(تاريخ الإيداع 27 / 2 / 2023. قُبِل للنشر في 5/ 4 / 2023)

□ ملخّص □

يعد التآكل من المشاكل المهمة التي قد تحدث للعدد وأجزاء الآلات والمعدات بعد تصنيعها وعند الاستخدام نتيجة تعرضها لأوساط التآكل، ومن أكثر المعادن التي تتعرض لهذه المشكلة الفولاذ الكربوني إذ يستخدم بكثرة في الصناعة. إن بعض المعالجات الحرارية قد تكون عاملا مساعدا للتآكل بسبب تكون خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية. لذا تم اعتماد أحد أنواع الفولاذ الكربوني الأكثر استخداماً في الصناعة ليكون موضوع الدراسة وهو الفولاذ متوسط نسبة الكربون حيث أُخذت نماذج من هذا الفولاذ وتمت معالجتها حرارياً بثلاث طرق وهي التنسيق والتخمير والتقسية وكان وسط التآكل المستخدم في البحث هو الماء الكبريتي لما يحويه من مركبات كيميائية متعددة لمعرفة تأثيرها على التآكل للفولاذ. وباستخدام طريقة حساب الفقدان في الوزن لمعرفة معدل التآكل والمقارنة بين النتائج، تبين أن أكبر مقاومة للتآكل هي للفولاذ المعامل حرارياً بالتخمير وأقل مقاومة للتآكل للفولاذ المعامل حرارياً بالتقسية أما الفولاذ المعامل حرارياً بالتنسيق فكانت قيم مقاومته للتآكل واقعة بينهما. ظهرت ترسبات من كربونات الكالسيوم على سطح المعدن وهي طبقة عازلة تقلل التآكل مع الزمن.

الكلمات المفتاحية: المعالجة الحرارية – الفولاذ متوسط الكربون – التآكل –التنسيق – التخمير – التقسية.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* **استاذ مساعد – كلية الهمك- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية. ali.hatra@tishreen.edu**

مقدمة:

أجريت بحوث ودراسات عديدة عن التآكل وأنواعه وتأثيره في المعدن المستخدم والعوامل المؤثرة في مقاومة التآكل وطرق الحماية منه كما استخدمت هذه البحوث معادن حديدية وغير حديدية وأوساط تآكل مختلفة .

درس الباحث Mohammad Y.A تأثير نسبة الكربون في الفولاذ الكربوني حيث استخدم نماذج ذات نسب كربون مختلفة ومتباعدة إلى حد ما وذلك لتغطية الجزء الأكبر من الفولاذ الكربوني الذي يشمل الأنواع الأساسية الثلاثة وهي الفولاذ قبل اليوتكتويدي، والفولاذ اليوتكتويدي، والفولاذ بعد اليوتكتويدي. تم اختيار أوساط التآكل المائية الأكثر شيوعا والتي شملت الماء المالح، وماء الشرب، والماء المقطر، وماء الينابيع ولأوقات تعرض للتآكل محددة وهي خمس أوقات شملت شهر، شهرين، ثلاثة أشهر، أربعة أشهر، خمسة أشهر .أكدت النتائج أن مقاومة التآكل تقل مع زيادة طور البيرليت في الفولاذ قبل اليوتكتويدي، وتزداد هذه المقاومة مع نقصان طور البيرليت وان اقل مقاومة للتآكل وجدت في الفولاذ اليوتكتويدي البيرليتي التركيب وفي جميع أوساط التآكل وتبين أيضا أن معدلات التآكل للفولاذ في الماء المالح هي الأعلى، يليه ماء الشرب ثم الماء المقطر، أما ماء الينابيع فقد مثل أخفض معدلات التآكل .أما الباحث Takasaki S فقد أجرى دراسة على تأثير المعالجات الحرارية على مقاومة التآكل للفولاذ الكربوني متوسط الكربون وعالي الكربون واستخدم المعالجات الحرارية الأساسية على نماذج الدراسة وهي عملية التخمير، التخمير التكوري، التنسيق، وعملية التقسية والمراجعة وتم استخدام المحيط الجوي وماء الشرب والماء المالح والتربة لتكون أوساط للتآكل، وتبين أن مقاومة التآكل للفولاذ الكربوني تتأثر بالمعالجات الحرارية ووجد أن درجات حرارة المراجعة للفولاذ المقسى لها تأثيرا على معدل التآكل. كما أكدت النتائج أن مقاومة التآكل للفولاذ المعامل حرارياً بالتخمير هي الأعلى بينما الفولاذ المقسى بالماء يكون ذو مقاومة أضعف للتآكل.

تبين أيضا أن معدل التآكل للفولاذ في المحيط الجوي هو الأقل بينما معدل التآكل للفولاذ في التربة هو الأعلى إذا ما قورنت بأوساط التآكل المستخدمة الأخرى (ماء الشرب والماء المالح)

درس الباحث Abdullah I و أخرون تأثير تركيز أيونات $SO4^{-2}$, Cl^{-1}, على معدل التآكل في الفولاذ الكربوني الطري إذ استخدموا ثلاثة أنواع من ماء الشرب واستنتجوا من خلال الدراسة أن معدل التآكل يزداد بزيادة تركيز الأيونات. وقد ذكر الباحثون في هذه الدراسة أن التآكل الذي يحصل في ماء الشرب يعتمد على نسبة تركيز ايونات Cl^{-1} , SO_4^{-2}نسبة إلى HCO_3^{-2} حيث إن ايونات Cl^{-1} , SO_4^{-2} تزيد معدل التآكل على عكس ايون HCO_3^- الذي يقلل من معدل التآكل، واستطاع الباحث Antonio R دراسة تأثير أيونات الكالسيوم Ca^{+2} على معدل التآكل في الفولاذ منخفض الكربون (0.38 %) باستخدام ماء البحر كوسط للتآكل ، إن الهدف كان إيجاد كيفية تأثير أيونات الكالسيوم الموجودة في ماء البحر على معدل التآكل إذ أكد الباحث أن ترسب كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)على سطح المعدن تمنع وصول الأوكسجين إلى المعدن وبذلك يقل معدل التآكل.

درس الباحث john أساليب وطرق التحكم بالتآكل عن طريق المعالجات الحرارية المناسبة واعتبر أن الصيانة الوقائية هي من أكثر الطرق فعالية في التحكم بالتآكل من حيث الكلفة حيث تشمل الصيانة الوقائية برنامج تنظيف مناسب ونظام الطلاء واصلاح مناطق الطلاء التالفة بالإضافة لنظام تصريف مناسب للرطوبة بالحفاظ على فتحات تصريف خالية من العوائق وإزالة الماء المتراكم و الأجسام الغريبة بشكل دوري وقارن هذه الإجراءات من حيث كلفتها وإجرائها مع كلفة و إجراء المعالجة الحرارية واستنتج أن هذه الإجراءات الوقائية أقل كلفة لكن لابد من حدوث التآكل لذلك فإن تطبيق المعالجات الحرارية بالإضافة للإجراءات الوقائية قد يكون حلا" مثاليا" للتآكل.

أما الباحث Winston R عرض في دراسته تأثير المعالجات الحرارية على معدل التآكل للفولاذ بنسبة كربون 1% باستخدام حمض الكبريتيك المخفف كوسط للتآكل بنسبة 10% H_2SO_4 في درجة حرارة 30C° ووجد أن السيمنتيت له دور كبير في عملية التآكل الغلفاني الناشئ وإن حجم وعدد هذه الحبيبات هو المسيطر على معدل التآكل للفولاذ المعالج حرارياً إذ أن المعالجة الحرارية تحدد عدد وحجم خلايا التآكل الغلفاني والذي يؤثر على طبيعة أقطاب التآكل وعددها الممثلة بخلايا البنية المجهرية.

أهمية البحث وأهدافه:

1- أهمية البحث:

تنبع أهمية البحث من مشكلة التآكل التي قد تحدث للعدد وأجزاء الآلات والمعدات بعد تصنيعها وعند الاستخدام نتيجة تعرضها لأوساط التآكل، ومن أكثر المعادن التي تتعرض لهذه المشكلة الفولاذ الكربوني إذ يستخدم بكثرة في الصناعة.

2- هدف البحث:

إن هدف البحث هو دراسة تأثير عمليات المعالجة الحرارية (التنسيق والتخمير والتقسية) على تآكل الفولاذ باستخدام طريقة حساب فقدان الوزن لمعرفة معدل التآكل.

طرائق البحث ومواده:

تم التحضير لإجراء اختبار التآكل للفولاذ متوسط الكربون الذي تم اختياره وفق المراحل التالية:

- **اختيار المعدن وتهيئة نماذج الاختبار:** تم اختيار قضيب من الفولاذ متوسط الكربون حيث أن التركيب الكيميائي للمعدن موضح في الجدول

الجدول 1: التحليل الكيميائي للفولاذ الكربوني المدروس

المكونات	النسبة
Mo	0.005%
Ni	0.04%
Cr	0.06%
S	0.016%
P	0.012%
Si	0.028%
Mn	0.22%
C	0.51%
Fe	Rem

بعد ذلك تم تحضير عدد مناسب من النماذج الدائرية من هذا الفولاذ بقطر 24.5 mm وسماكة 10 mm

- **المعالجة الحرارية للنماذج:** أجريت المعالجات الحرارية باستخدام فرن كهربائي Heraeus KR170 وتم تسخين النماذج إلى درجة حرارة (850Cº) و تركت النماذج في الفرن مدة 30 min ,تم إخراج مجموعة من النماذج من الفرن لتبرد بالهواء الساكن والمجموعة الثانية تم تبريدها بالماء مع التحريك وترك الباقي في الفرن بعد إطفائه لتبرد.
- وسط التآكل: تم استخدام ماء كبريتي لغرض الدراسة .ولمعرفة التحليل الكيميائي والفيزيائي للماء الكبريتي تم استخدام جهاز التحليل الكيميائي للماء من النوع palintest كما في الشكل 1

الشكل 1 : جهاز التحليل الكيميائي للمياه PaLintest

- ويبين الجدول 2 التحليل الكيميائي والفيزيائي للماء الكبريتي

الجدول 2: التحليل الكيميائي و الفيزيائي للماء الكبريتي

مكونات الماء الكبريتي	التركيز
So_4^{-2} mg/L	1230
CL^- mg/L	103
Ca^{+2} mg/L	1200
Mg^{+2} mg/L	1209
H_2S mg/L	110
Alkalintiy mg/L	8
Total Hardness mg/L	8375
Ca^{+2} Hardness mg/L	2297
Mg^{+2} Hardness mg/L	5395
PH	7.75
Conductivity	2150

- **الفحص المجهري:** تم تحضير نماذج الفولاذ المعالجة حرارياً بالتنسيق والتخمير والتقسية للفحص المجهري باستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM كما هو مبين بالشكل 2

الشكل 2 : جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM

وبالطريقة التقليدية والتي شملت التنعيم والصقل بالالومينا ثم عملية الإظهار باستخدام محلول النيبتال (2%) $Alchohol+HNO_3$ ثم اختيرت ثلاث نماذج لغرض التصوير المجهري كما هو مبين في الشكل 3 .

الشكل 3 : البنية المجهرية للفولاذ الكربوني المعامل حرارياً بالتخمير و التنسيق و التقسية

تم الحصول على البنية المجهرية لمجموعة النماذج المعالجة حرارياً بالتنسيق وكانت عبارة عن خلايا الفريت والبرليت وبحجم صغير مقارنة بخلايا البنية المجهرية لنماذج الفولاذ المعالج بالتخمير والتي تكونت أيضا من خلايا الفريت والبرليت و كما بينه الشكل 3–b , 3–a أما النموذج الذي تم معاملته حرارياً بالتقسية فقد أوضح التصوير المجهري وجود بنية ابرية مما يدل على تكون المارتنسيت كما في الشكل 3–c .

- **زمن الاختبار:** تم وزن النماذج قبل وضعها في وسط التآكل للتمكن من قياس معدل التآكل المقاس بوحدة Mils Per Year إذ يتم تحديده بالإعتماد على الدالة الرئيسة لذلك وهي الفقدان في الوزن ΔW ويمكن حساب معدل التآكل من خلال العلاقة التالية:

(*) معدل التآكل $MPY= 534. \Delta W / A.D.t$

حيث أنMPY معدل التأكل و ΔW هو الفقدان في الوزن(mg) و D هو كثافة الفولاذ (gr/cm^3) و A هي المساحة السطحية ($inch^2$) و t زمن التعرض للتآكل (hours)

بعد ذلك تم وضع النماذج في وسط التآكل لمدة شهر، 720 ساعة . وبعد انتهاء زمن التعرض للتآكل رفعت النماذج لتنظف من طبقة التآكل الناتجة بالطريقة الميكانيكية وليتم إزالة الطبقة المتآكلة فقط فقد تم استخدام فرشاة ناعمة (فرشاة أسنان) وماء أولا ثم غمر العينات في حامض الهيدروكلوريك المخفف بنسبة 20% لمدة خمس دقائق لإزالة بقايا التآكل و بعدها تم غسل النماذج بالماء ثم بالكحول وجففت النماذج بعد ذلك تم قياس الوزن الجديد حيث استخدم ميزان حساس من نوع Sartorius كما في الشكل 4

الشكل 4 : الميزان الحساس من النوع Sartorius

- **تأثير المعالجات الحرارية على مقاومة التآكل للفولاذ الكربوني:**

من أجل دراسة تأثير المعالجات الحرارية على مقاومة التآكل للفولاذ الكربوني تم استخدام ثلاثة طرق للمعالجة الحرارية وهي التخمير والتنسيق والتقسية وبعد وضع النماذج في ماء كبريتي والقيام بتنظيف النماذج من مخلفات التآكل بالطرق التقليدية بعد فترة الاختبار، تم وزن النماذج لحساب الفقدان في الوزن وكانت النتائج كما هي موضحة بالجدول (3)واستخدمت العلاقة (*) في حساب معدل التآكل. إن للفولاذ المعامل حرارياً بالتخمير الشكل (3-a) البنية المجهرية التي تتكون من الفريت الذي يمثل المناطق الكاثودية ومن حدود الخلايا التي تمثل المناطق الأنودية ويسمى هذا النوع من التآكل بالتآكل بين الخلايا المجهرية، كما تتكون البنية المجهرية لهذا الفولاذ أيضا من البيرليت الذي يشكل خلية تآكل غلفاني بين الأطوار المجهرية بسبب اختلاف فرق الجهد بين الفريت و السمنتيت

الجدول 3: أوزان عينات الفولاذ المعالج حرارياً قبل و بعد التآكل

نوع المعالجة الحرارية	رقم العينة	الوزن قبل التآكل	الوزن بعد التآكل
التنسيق	1	38.2670	38.2348
	2	38.9353	38.9033
	3	37.4364	37.4045
	4	37.4896	37.4579
	5	37.5866	37.5545
التخمير	1	37.1606	37.1343
	2	37.5752	37.5487
	3	37.5972	37.5704
	4	38.3160	38.2893
	5	38.1962	38.1694
التقسية	1	38.1693	38.1312
	2	37.5334	37.4955
	3	38.1157	38.0781
	4	37.8037	37.7657
	5	37.4767	37,437

النتائج والمناقشة:

1- تبين أن أدنى معدل تأكل تم الحصول عليه كان للفولاذ المعالج حرارياً بالتخمير وهذا يؤكد أن لطبيعة المعالجة الحرارية تأثيراً على معدل التآكل من خلال التأثير على البنية المجهرية للفولاذ المعالج حرارياً رغم أن درجة حرارة المعالجة بالتخمير لاتختلف عن درجة حرارة المعالجة بالتنسيق أو التقسية، إلا أن الفرق الأساسي بين هذه المعالجات الحرارية يحدث بسبب أسلوب ومعدل التبريد إذ أن الفولاذ المعالج بالتخمير يتم تبريده ببطء عن طريق بقاء

النماذج بالفرن هذا يسمح بإعطاء وقت لنمو الخلايا أكثر من التبريد بالطرق الأخرى مما يؤدي إلى تكون خلايا اكبر من الخلايا التي نراها في البنية المجهرية للفولاذ المعالج بالتنسيق شكل 3-b .

2- كما هو معروف إن الزيادة في حجم الخلايا المجهرية بعد المعالجة بالتخمير يصحبها نقصان في عدد خلايا الفريت والبيرليت والذي يؤدي إلى نقصان في الحدود التي بين الخلايا المجهرية مما ينتج عنه نقصان في خلايا التآكل الغلفاني الممثلة بالخلايا و حدودها.

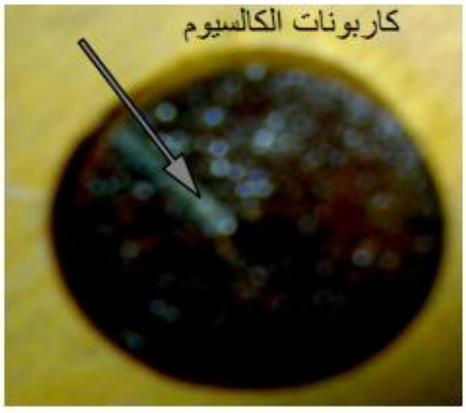
3- إن زيادة حجوم الخلايا يصاحبه نقصان في المساحة الكلية لحدود هذه الخلايا وبذلك تزداد نسبة المساحة الكاثودية إلى الانودية وبناءً عليه يزداد معدل التآكل للفولاذ المعالج حرارياً بالتخمير ولكن بنسبة أقل من الفولاذ المعالج بالتنسيق. إذ إن الخلايا المجهرية للفولاذ المعالج بالتنسيق تكون أصغر حجماً وأكثر عدداً من الفولاذ المعامل بالتخمير فتزداد بذلك الحدود التي بين الخلايا المجهرية كما تزداد عدد خلايا البيرليت والتي بدورها تعمل على زيادة عدد خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية ويزداد معدل التآكل .

4- في نماذج الفولاذ المعالجة بالتقسية بالماء، فإن البنية المجهرية لهذا الفولاذ تتكون من المارتنسيت وهو محلول جامد في حالة فوق الإشباع بالكربون وهو أحادي الطور، فمن المتوقع أن يكون المارتنسيت أكثر مقاومة للتآكل من البنية المجهرية ثنائية الطور لعدم إمكانية نشوء خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية كما يحدث في المعالجات الحرارية الأخرى. إن احتمال وجود الإجهادات الحرارية الناتجة بفعل معدل التبريد السريع للفولاذ المعامل بالتقسية بالماء قد يرفع من معدل التآكل لهذا الفولاذ وكان معدل التآكل أكثر مقارنة بنماذج الفولاذ المعامل بالتخمير والتنسيق . ومما سبق يتبين إن معدل التآكل للفولاذ المستخدم يعتمد على بنيته المجهرية التي تتأثر بنوع وطبيعة المعالجة الحرارية المستخدمة .

- **تأثير وسط التآكل على مقاومة التآكل للفولاذ الكربوني:**

1- إن تأثير تركيز أيونات Cl^-, SO_4^{-2} الموجودة في الماء الكبريتي والنسبة العالية لهما في هذا الماء سوف تعمل على زيادة معدل التآكل في الفولاذ الكربوني إذ أن زيادة أيون Cl^- في الماء تسبب تسريع عملية التآكل وبالتالي فإن زيادة أيونات الكلوريدات ستؤدي إلى زيادة الموصيلية التي بدورها تزيد من معدل التفاعل الكهروكيميائي وبذلك يزداد معدل التآكل .وتم الاستفادة من ذلك في تقليل فترة الاختبار وحصرها بشهر واحد.

2- إن الماء الكبريتي هو ماء عسر وذلك لاحتوائه على تركيز عالي من ايونات الكالسيوم ويتبين ذلك من خلال التحليل الكيميائي له كما هو مبين بالجدول(2). لذا تكونت طبقة كلسية من كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) على النماذج جميعها عند وضعها في الماء وبمرور الزمن وهذا واضح في الشكل 5



الشكل 5 : إحدى عينات الفولاذ الكربوني المتأكل في الماء الكبريتي وعليها كربونات الكالسيوم

3- إن لكربونات الكالسيوم فائدة في حماية المعدن من التآكل إذ أن بمرور الزمن سوف تزداد الطبقة الكلسية (كربونات الكالسيوم) هذه ستكون طبقة عازلة أو شبه عازلة للمعدن عن وسط التآكل وهذا بدوره سوف يقلل من معدلات التآكل بصورة عامة ولجميع النماذج.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- إن للمعالجات الحرارية تأثير على معدلات التآكل من خلال تأثيرها على البنية المجهرية وعدد خلايا التآكل الغلفاني بين الاطوار المجهرية أو بين الخلايا المجهرية وحدودها، فكلما كان عدد الخلايا المجهرية كثيرة وكانت صغيرة الحجم كان معدل التآكل كبيراً وذلك لأن زيادة عدد الخلايا مع صغر حجومها يؤدي إلى زيادة مساحات فرق الجهد بين الخلايا وحدودها وبالتالي زيادة معدل التآكل.
- إن احتواء الماء الكبريتي على تركيز عالي من أيونات الكالسيوم أدى إلى تكون طبقة من كربونات الكالسيوم على سطح المعدن، إن هذه الطبقة الكلسية تعمل على منع وصول الأوكسجين إلى سطح المعدن (عمل كطبقة عازلة للمعدن عن وسط التآكل) وبذلك يقل معدل التآكل.

التوصيات:

- ينصح باجراء معالجات التخمير على الفولاذ متوسط الكربون باستخدام وسط ابقاء هو الماء الكبرتيتي الحاوي على أيونات الكالسيوم.
- تجنب المعالجة بالتقسية والتنسيق مقارنة مع المعالجة بالتخمير كون معدل التآكل كان في أقل مستوياته عند المعالجة بالتخمير وفي أعلى مستوياته عند المعالجة بالتقسية.
- تغيير درجة حرارة وسط التبريد كبارامتر مهم في المعالجة الحرارية ودراسة تأثير درجة حرارته على التآكل.
- استخدام النمذجة الحاسوبية السريعة وفق البرامج الهندسية في تقييم معدلات التآكل.

References:

[1] Mohammad Y.A., "Study the Influence of Carbon Contents on the Corrosion Resistance of Plain-Carbon Steels Using Selected Corrosion Environments", M.Sc. Thesis of Production and Metallurgy, University of Mosul, Iraq, (2009).
[2] Takasaki S., and Yamada Y., " Effects of Temperature and Aggressive Anions On Corrosion of carbon Steel in Potable Water", Journal of Corrosion Science,Vol.49,pp.240-247,(2007).
[3 Abdullah I., and Hossain A.S., "Influence of heat treatment on the corrosion of micro alloyed steel in Sodium Chloride Solution" The Journal of corrosion science and Engineering, Vol. 7, pp.1-12, (2004).
[4 د Antonio R. ,LLC .htt// :www. corrosion doctor.com .USA,(2005).
[5] John F.K., "Corrosion Control and Treatment Manual", Kennedy Space Center, Revision C-TM584C/Florida,U.S.a,1994.
[6] Winston R., "Uhlig's Corrosion Handbook", John Wiley & Sons,Ing., Canada,2000.