

تأثير المعاملات الحرارية على مقاومة تآكل صلب متوسط الكربون في مياه عين كبريت

غيداء إبراهيم حسين السراج

م. رئيس مهندسين

قسم الهندسة الميكانيكية

إخلاص احمد بشير

مدرس مساعد

قسم هندسة الإلكترونيك

جامعة الموصل

الخلاصة

يُعد التآكل من المشاكل المهمة التي قد تحدث للعدد وأجزاء الماكائن والمعدات بعد تصنيعها وعند الاستخدام نتيجة تعرضها لأوساط أكالة، ومن أهم المعادن التي تتعرض لهذه المشكلة الصلب الكربوني إذ يستخدم بكثرة في الصناعة. إن بعض المعاملات الحرارية قد تكون عامل مساعد للتآكل بسبب تكون خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية. لذا تم اعتماد احد أنواع الصلب الكربوني الأكثر استخداما في الصناعة ليكون موضوع الدراسة وهو الصلب متوسط الكربون وأخذت نماذج من هذا الصلب وتم معاملتها حراريا بثلاث طرائق وهي المعادلة والتخمير والتصليد وكان وسط التآكل المستخدم في البحث هو ماء عين كبريت لما يحويه من مركبات كيميائية متعددة لمعرفة تأثيرها على التآكل للصلب. وباستخدام طريقة فقدان في الوزن لمعرفة معدل التآكل والمقارنة بين النتائج المستحصلة تبين إن أكبر مقاومة للتآكل هي للصلب المعامل حراريا بالتخمير وأقل مقاومة تآكل للصلب المعامل حراريا بالتصليد أما الصلب المعامل حراريا بالمعادلة فكانت قيم مقاومته للتآكل واقعة بينهما. ظهرت ترسبات من كاربونات الكالسيوم على سطح المعدن وهي طبقة عازلة تقلل التآكل مع الزمن.

الكلمات الدالة: الصلب الكربوني، المعاملات الحرارية (التخمير، المعادلة، التصليد)، التآكل، ماء عين كبريت.

Influence of Heat Treatments on the Corrosion Resistance of Medium - Carbon Steel using Sulfuric Spring Water

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 obtained, 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: Plain-carbon steel, heat treatments (Normalising, Annealing and Hardening), corrosion, Sulfuric Spring Water.

المقدمة

لقد أجريت بحوث ودراسات عديدة اعتمدت على دراسة التآكل وتأثيره في المعدن المستخدم وأنواعه والعوامل المؤثرة في مقاومة التآكل وطرائق الحماية منه كما استخدمت هذه البحوث معادن حديدية وغير حديدية وأوساط تآكل مختلفة، وفيما يلي بعض ما تيسر منها:

درس الباحث^[1] تأثير نسبة الكربون في الصلب الكربوني واستخدم نماذج ذات نسبة كربون مختلفة ومتباعدة إلى حد ما وذلك لتغطية الجزء الأكبر من الصلب الكربوني الذي يشمل الأنواع الأساسية الثلاثة وهي الصلب الهايبويوتكتويدي، والصلب اليوتكتويدي، والصلب الهايبيريوتكتويدي. تم اختيار أوساط التآكل المائية الأكثر شيوعاً 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 البيرلايت في الصلب الهايبويوتكتويدي، وتزداد هذه المقاومة مع نقصان طور البيرلايت وإن اقل مقاومة للتآكل وجدت في الصلب اليوتكتويدي البيرلايتي التركيب وفي جميع أوساط التآكل وتبين أيضاً أن معدلات التآكل للصلب في الماء المالح هي الأعلى، يليه ماء الشرب ثم الماء المقطر، أما ماء الينابيع فقد مثل أوطاً معدلات التآكل.

أما الباحث^[2] فقد أجرى دراسة على تأثير المعاملات الحرارية على مقاومة التآكل للصلب الكربوني متوسط الكربون وعالي الكربون واستخدم المعاملات الحرارية الأساسية على نماذج الدراسة وهي عملية التخمير، التخمير التكروري، المعادلة، الإخماد بالماء، وعملية التصليد والمراجعة وتم استخدام المحيط الجوي وماء الشرب والماء المالح

والترية لتكون أوساط للتآكل، وتبين أن مقاومة التآكل للصلب الكربوني تتأثر بالمعاملات الحرارية ووجد أن درجات حرارة المراجعة للصلب المصلد لها تأثيراً على سلوك معدل التآكل. كما أكدت النتائج أن مقاومة التآكل للصلب المعامل حرارياً بالتخمير هي الأعلى بينما الصلب المصلد بالماء يكون ذو مقاومة أضعف للتآكل.

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

درس الباحثون^[3] تأثير تركيز أيونات SO_4^{2-} , Cl^- على معدل التآكل في الصلب الكربوني الطري (Mild Steel) إذ استخدموا ثلاثة أنواع من ماء الشرب (Drinking water) واستنتجوا من خلال الدراسة أن معدل التآكل يزداد بزيادة تركيز الايونات. وقد ذكر الباحثون في هذه الدراسة إن الباحثان (Larson and Skold 1958) استنتجا إن التآكل الذي يحصل في ماء الشرب يعتمد على نسبة تركيز أيونات SO_4^{2-} , Cl^- نسبة إلى HCO_3^- حيث إن أيونات Cl^- , SO_4^{2-} تزيد من معدل التآكل على عكس أيون HCO_3^- الذي يقلل من معدل التآكل^[4].

وأستطاع الباحث^[5] دراسة تأثير أيونات الكالسيوم Ca^{+2} على معدل التآكل في صلب منخفض الكربون (0.038% C) باستخدام ماء البحر كوسط للتآكل، إن الهدف كان لإيجاد كيفية تأثير أيونات الكالسيوم الموجودة في ماء البحر على معدل التآكل إذ أكد الباحث ترسب كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) وهي فعالة جداً وهي عبارة عن طبقة كلسية تكون على سطح المعدن تمنع وصول الأوكسجين إلى المعدن وبذلك يقل معدل التآكل.

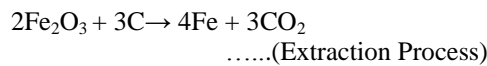
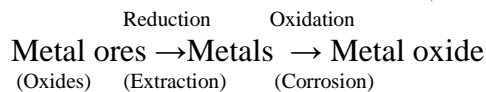
حرارة (30°C) ووجد أن السمنتايت له دور كبير في عملية التآكل الغلفاني الناشئ وان حجم وعدد هذه الحبيبات هو المسيطر على معدل التآكل للصلب المعامل حراريا وذلك لان المعاملة الحرارية تحدد عدد وحجم خلايا التآكل الغلفاني والذي يؤثر على طبيعة أقطاب التآكل وعددها الممثلة بخلايا البنية المجهرية.

التآكل

أساسيات عملية التآكل

يعرف التآكل (Corrosion) بأنه تلف للمعدن نتيجة لتفاعله كيميائيا أو كهروكيميائيا مع ما يحيط به (Environment). فمن المعروف إن المعادن متوفرة في الطبيعة على شكل مركبات كيميائية مستقرة تسمى خامات (Ores)، ويتم الحصول على المعادن المطلوب تصنيعها بعد إجراء عملية استخلاص مناسبة لها من خاماتها، واعتمادا على النظرية التي تقول إن المعادن تحاول العودة إلى أصلها بوصفها مركبات أكثر استقرارا بمجرد أن تتوفر لها ظروف مناسبة كوسط مسبب للتآكل (Corrosion media) مثلا، وهذا بدوره يعد السبب الرئيس لحدوث التآكل في المعادن.

المعادلة التالية توضح التحولات من خام إلى معدن ثم إلى أوكسيد المعدن المشابه لخام المعدن المستخدم [9]:



أن تحليل طبقة الصدأ (Rust) يبين أنها تتكون من أوكسيد الحديد وأن الخام الأصلي يتكون أيضا من أوكسيد الحديد وهذا يثبت أن الحديد النقي يعود لحالته الأصلية المستقرة كيميائيا والموجودة في الطبيعة بفعل عملية التآكل [9].

درس الباحثان [6] تأثير المعاملات الحرارية على معدل التآكل في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة (0.1%, 1%, 3%, 10%) واستخدما نماذج من الصلب الكربوني بنسبة كاربون (0.06% C (Steel) وتم إجراء العمليات الحرارية على النماذج وهي عمليتي التخمير والمعادلة ووجدوا إن نقصان حجم الخلايا في البنية المجهرية تسبب زيادة في معدل التآكل بسبب زيادة عدد خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية إضافة إلى زيادة دور الحدود البلورية (Grain boundaries) ذات الطبيعة الانودية والتي تزداد مساحتها بصغر حجم خلايا البنية المجهرية.

قام الباحث [7] بدراسة تأثير المعاملات الحرارية على معدل التآكل لصلب كاربوني بنسبة كاربون (0.04%, 0.18%, 0.4%) إذ أجرى العمليات الحرارية (التخمير والمعادلة) لأنواع الصلب موضوع الدراسة مستخدما محلول NS4 كوسط للتآكل والتحليل الكيميائي لهذا المحلول هو (0.483g/l NaHCO₃, 0.122g/l KCl, 0.137g/l CaCl₂ & 0.131g/l MgSO₄) [7] واستنتج إن معدل التآكل للصلب المستخدم يعتمد على بنيته المجهرية التي تتأثر بطبيعة المعاملة الحرارية ووجد إن كبر حجم الخلايا المجهرية في الصلب المعامل حراريا بالتخمير تؤدي إلى نقصان معدل التآكل إلى الحد الأدنى فيما إذا ما قورنت بالصلب المعامل بالمعادلة، ومن ذلك استنتج إن انخفاض معدل التبريد يؤدي إلى زيادة حجم الخلايا في البنية المجهرية ويقلل من معدل التآكل.

أما الباحث [8] فقد ذكر في دراسته أن الباحثان (Cleary and Greene 1967) قد درسا تأثير المعاملات الحرارية على معدل التآكل لصلب بنسبة كاربون (1%) باستخدام حامض الكبريتيك المخفف كوسط للتآكل بنسبة (10% H₂SO₄) في درجة

الكهربائي من مساحة الأنود إلى مساحة الكاثود قد يولد خلايا تآكل موقعيه تبدأ إما على سطح معدني واحد بسبب اختلاف فرق الجهد، وتسمى خلية التآكل المجهرية (Microcell Corrosion) أو بين سطحين معدنيين فتسمى خلية التآكل العينية أو غير المجهرية (Macro cell Corrosion) بشرط وجود الألكتروليت في كلتا الحالتين الذي يمكن أن يكون ماء الشرب أو ماء مالح أو الحوامض والقواعد أو الرطوبة السطحية. يعد المعدن متصدي عند تحول ذرة المعدن النشط (الأنود) إلى أيون المعدن بفقدانها واحد أو أكثر من إلكتروناتها [12].

يحدث تآكل الحديد (Fe) الموضح في الشكل (1) عند توفر الظروف المناسبة لذلك وهي الأوكسجين والرطوبة، أو المحاليل الكيميائية، وتتضمن تعرض مساحة الأنود لتأثير الألكتروليت الذي يزيل حالة التبادل الكيميائي عنها بفقدان واحد أو أكثر من إلكتروناتها. تفقد ذرة الحديد غير القابلة للذوبان في الألكتروليت اثنين من إلكتروناتها وبذلك تتحول ذرات الحديد إلى أيونات الحديد (Fe^{++}) كما في المعادلة التالية التي تحدث عند قطب الأنود [2]:

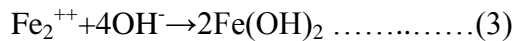
$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-} \dots\dots\dots(1)$$

عند قطب الكاثود، تتحد أيونات الهيدروجين في الماء مع الإلكترونات المفقودة كما في المعادلة (2a)، وعند غياب الماء كالألكتروليت تحدث المعادلة (2b)، وكما يلي:

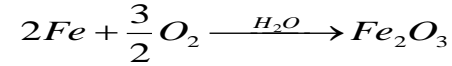
$$4H^{+} + O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O \dots\dots\dots(2a)$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \dots\dots\dots(2b)$$

إن أيونات الهيدروكسيد المتحررة عند قطب الكاثود تتفاعل مع أيونات الحديد المنحلة لتكوين هيدروكسيد الحديدوز ($Fe(OH)_2$) كما في المعادلة التالية:



فالحديد مثلاً إذا توفرت له ظروف مناسبة للتآكل كالهواء الرطب أو الماء أو المحاليل الكيميائية فان ناتج التفاعل هو اوكسيد الحديد الذي يشبه الى حد كبير خام الحديد في الطبيعة ، كما في المعادلة التالية [10]:



.....(Corrosion process)

مبادئ التآكل

هناك بعض المبادئ الأساسية التي تعتمد عليها عملية التآكل ومنها:

مبدأ التآكل الكيميائي (Chemical Corrosion)

(Principle): يحدث التأثير الكيميائي المباشر عندما يدخل المعدن في تفاعل كيميائي مع عناصر أخرى مثل الأوكسجين في درجات الحرارة المرتفعة (الأكسدة) وغاز الكلور وما شابه ليكون مركب غير معدني ويسمى هذا النوع بالتآكل الجاف، أو عندما يكون المعدن في حالة تلامس مع الحوامض، إذ يحدث التفاعل الكيميائي بين المعدن والوسط الحامضي، وعادة يتآكل سطح المعدن بشكل أملس وقد يظهر وكأنه مصقول [11].

مبدأ التآكل الكهروكيميائي (Electrochemical Corrosion)

(Corrosion Principle): يعرف التآكل الكهروكيميائي بأنه التفاعل الذي يحدث من خلاله انتقال الأيونات من جزء إلى آخر في المعدن . وبالإمكان تقسيم التفاعل الكهروكيميائي إلى قسمين من التفاعلات الجزئية أحدهما يمثل الأكسدة (وهي عملية فقدان ذرات المعدن لعدد من الإلكترونات) والآخر يمثل الاختزال (وهي عملية اكتساب أيونات المعدن عدد من الإلكترونات). طبقاً للنظرية الكهروكيميائية ينقسم تفاعل التآكل بالكامل إلى قطب الأنود وقطب الكاثود، ويحدث التآكل بشكل آني على السطوح المعدنية. إن تدفق التيار

2- التآكل الإجهادي (Stress Corrosion): هو أحد أنواع التآكل الذي يحدث في المعادن بسبب احتواء المعدن على الإجهادات الداخلية والتي تجعل المعدن أكثر عرضة للتآكل.

3- التآكل الغلفاني (Galvanic Corrosion): هو التآكل الذي يحدث عند تدفق التيار إلى المعدن الأقل نشاطا (كاثود) عند اتصاله بالمعدن الأكثر نشاطا (الأنود) بوجود الألكتروليت.

4- التآكل الشقي (Crevice Corrosion): يحدث داخل أو حول الشقوق المعدنية أو عند تطابق معدن بآخر معدني أو غير معدني. التآكل يحدث بسبب نقص الأوكسجين في الشق ووجود الرطوبة (الألكتروليت).

5- التآكل التقرني (Pitting Corrosion): تآكل سطحي يسبب ثقوب في المعدن، وهذا يعد من الأنواع الخطرة ويحدث بكثرة في المعادن التي تحتوي عناصر سبائكية.

6- التآكل بالتعرية (Erosion Corrosion): يحدث عند وجود احتكاك نسبي بين وسط التآكل (السوائل والغازات مثلا) وسطح المعدن، ويكون التآكل على شكل حفر أو أخاديد أو تموجات أو ثقوب دائرية.

7- التآكل بالاحتكاك أو التماس (Fretting Corrosion): أكثر أنواع التآكل انتشارا في أجزاء المكائن وأجزاء المحركات نتيجة الحركة والاهتزاز بين المعدنين المتلامسين، ويظهر التآكل على شكل نقر أو حفر في المعدن محاطة بنواتج التآكل.

المعاملات الحرارية للصلب الكربوني تتضمن المعاملات الحرارية تسخين المعدن إلى درجات حرارة معينة تعتمد على نوع المعاملة ونسبة الكربون، ولفترة زمنية محددة تعتمد على سمك النموذج، ثم يبرد بمعدلات تبريد مختلفة حسب نوع

بتأكسد هيدروكسيد الحديدوز يتكون هيدروكسيد الحديدك (Fe(OH)₃) كما في المعادلة التالية:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \dots (4)$$

أنواع التآكل

تميل المعادن وسبائكها للدخول في تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي مع عناصر الوسط الملامس لها والمسبب للتآكل لتشكل مركبات مستقرة مشابهة لتلك الموجودة في الطبيعة. عند حدوث خسارة في المعدن بهذه الطريقة، فإن المركبات التي تتشكل تسمى نتائج التآكل والمعدن يسمى المعدن المتآكل. يمكن تقسيم التآكل حسب طبيعته إلى نوعان أساسيان وهما [14]

التآكل المنتظم (Uniform Corrosion): عند

انحصار التآكل على السطح المعدني، أو عند انتشاره بشكل كامل ليشمل مساحات السطح، يسمى التآكل حينئذ بالتآكل المنتظم أو العام، وهو أكثر الأنواع شيوعا.

التآكل الموقعي (localized corrosion): يحدث

التآكل الموقعي في المعدن بسبب فرق الجهد بين موقعين على سطح المعدن، أو قد يحدث داخل البنية المجهرية للمعدن كحدوثه على حدود الخلايا المجهرية، أو خطي فوقها كالتآكل الخطي، أو بين الخلايا أو الأطوار المجهرية المختلفة. يشمل التآكل الموقعي الأنواع التالية [14]

1- التآكل بين البلورات (Inter granular Corrosion):

هو التآكل الذي يحدث بين الخلايا المجهرية أو بين البلورة وحدودها في المعادن و السبائك. تكون حدود الخلايا أكثر فاعلية وأكثر عرضة للتآكل من الخلايا المجهرية الملامسة لها. يحدث هذا النوع بكثرة في السبائك مثل الفولاذ المقاوم للصدأ أثناء عملية اللحام .

الخلايا وبين الخلايا تسمى بخلية التآكل المجهرية (Microcell corrosion) [16].

2 المعادلة Normalising : يتم تسخين الصلب قبل اليوتكتويد (Hypo-eutectoid) المعامل حراريا بالمعادلة إلى درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرارية الحرجة العليا (UCT)، ثم يبرد الصلب بعد إخراجة من الفرن بالهواء. تمتاز البنية المجهرية للصلب المعامل حراريا بالمعادلة بصغر حجم البلورات (Grains) وازدياد عدد هذه البلورات إذا ما قورنت بالمعاملة بالتخمير لنفس الصلب، ويعود سبب ذلك إلى تأثير معدل التبريد على البنية المجهرية وعلى حجم الخلايا المجهرية، فعند التبريد البطئ بالفرن (التخمير) تأخذ الخلايا حجم أكبر مما يكسبها صفة المطيلية بينما يحدث العكس عند التبريد بالهواء (المعادلة) إذ تظهر الخلايا المجهرية بحجم أصغر وعدد أكثر ليكون الصلب بذلك أصلد وذو مقاومة أعلى من الصلب المعامل حراريا بالتخمير. وبما أن صغر حجم الخلايا المجهرية يؤدي إلى زيادة عددها فإنه بالتالي سيؤدي إلى زيادة حدود البلورات (Grain boundaries) التي تمثل المناطق الأنودية وخلايا الفرايت التي تمثل المناطق الكاثودية [16].

3. التصليد أو التقسية (Hardening) : أن البنية المجهرية للصلب المصلد بالماء هي المارتنسايت الأحادي الطور وهو محلول جامد في حالة فوق الإشباع بالكربون (Supersaturated) إذ تكون فيه ذرات الكربون الزائدة عن حد الإشباع ذاتية داخل المحلول بالتغلغل بفعل معدل التبريد السريع، مما يجعل البنية البلورية للمارتنسايت ذات شكل موشور متمركز الجسم (B.C.T) [18].

في حالة تعرض الصلب المعامل بالتصليد للتآكل فإن ذلك ليس بفعل التغير بالأطوار ونشوء خلية التآكل الغلفاني كما يحدث في المعاملات الحرارية

المعاملة الحرارية أو الخواص الميكانيكية المطلوبة. أن أهم أنواع المعاملات الحرارية المألوفة هي التخمير (Annealing)، المعادلة (Normalising) والتصليد (Hardening). تعتمد المعاملة الحرارية على نسبة الكربون في الصلب وعلى الخواص اللازمة للتطبيقات المستقبلية [15] تعتمد الخواص الميكانيكية للمعادن على البنية المجهرية والتي تظهر نتيجة للتحويلات والتغيرات الطورية أثناء المعاملة الحرارية. أي أن المعاملة الحرارية تتعامل مع العوامل والوسائل التي يتم من خلالها السيطرة على بنية المعدن المجهرية وبالتالي التأثير على الخواص الميكانيكية [16].

يمكن توضيح تأثير المعاملات الحرارية المتنوعة على التآكل وكما يلي:

1 التخمير Annealing : تمتاز البنية المجهرية للصلب المعامل حراريا بالتخمير بكبر حجم البلورات (Grains) عن حجمها الأول بفعل نمو هذه البلورات (Grain growth)، والذي يحدث بسبب التسخين إلى درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرارية الحرجة العليا (UCT) بالنسبة للصلب قبل اليوتكتويد (Hypo-eutectoid) على أن يعقب ذلك معدل تبريد بطئ وذلك بترك النماذج بالفرن حتى تبرد.

أن كبر حجم خلايا البيرلايت والفرايت في البنية المجهرية للصلب المعامل حراريا بالتخمير يرافقه نقصان في عددها وبذلك يرافقه نقصان في حدود البلورات (Grain boundary) التي تعد أنود بسبب قابليتها العالية للتآكل [17]. فضلا عن نقصان عدد خلايا البرلايت التي تمثل خلية التآكل الغلفاني وبذلك من المتوقع إن يقل معدل التآكل بسبب قلة عدد خلايا التآكل الغلفاني. أن خلية التآكل الغلفاني التي تنشأ في البنية المجهرية بين حدود

واللحصول على التحليل الكيميائي والفيزيائي لماء عين كبريت المستخدم تم إرسال عينة من الماء لتحليلها في مختبر البيئة بقسم الهندسة المدنية بجامعة الموصل وكانت نتيجة التحليل كما مبين في الجدول (2).

4. الفحص المجهرى: تم تحضير نماذج الصلب والمعاملة حراريا بالمعادلة والتخمير والتصليد للفحص المجهرى بالطريقة التقليدية والتي شملت التعميم (Grinding) والصلقل (Polishing) بالالومينا ثم عملية الإظهار باستخدام محلول النايثال ($2\% \text{HNO}_3 + \text{Alcohol}$) ثم اختيرت ثلاث نماذج لغرض التصوير المجهرى كما مبين في الأشكال (2)،(3)،(4).

تم الحصول على البنية المجهرية لمجموعة النماذج المعاملة حراريا بالمعادلة وكانت عبارة عن خلايا الفرايت والبرلايت وبحجم صغير مقارنة بخلايا البنية المجهرية لنماذج الصلب المعامل بالتخمير والتي تكونت أيضا من خلايا الفرايت والبرلايت وكما بينته الأشكال (2)،(3).

أما النموذج الذي تم معالته حراريا بالتصليد فقد أوضح التصوير المجهرى وجود أشكال أبرية مما يدل على تكون المارتنسايت كما في الشكل (4).

5. وقت الاختبار: تم وزن النماذج قبل وضعها في وسط التآكل للتمكن من قياس معدل التآكل (Corrosion rate) المقاس بوحدة (Mils per Year) إذ يتم تحديده بالاعتماد على الدالة الرئيسية لذلك وهي فقدان في الوزن (W). ويمكن حساب معدل التآكل من خلال العلاقة التالية [11],[4]:

$$\text{Corrosion rate (mpy)} = [534W/DAT]$$

.....(5)

W: فقدان في الوزن (mg).

D: كثافة الصلب (g/cm^3).

الأخرى، وإنما بفعل احتمال تأثير الإجهادات الحرارية الناشئة بسبب التبريد السريع للصلب وخاصة إذا برد بالماء [19].

الجزء العملي

تم التحضير لإجراء اختبار التآكل للصلب الكربوني الذي تم اختياره وفق المراحل التالية:

1. اختيار المعدن وتهيئة نماذج الاختبار: تم اختيار قضيب من الصلب متوسط الكربون وتم إرسال عينة من المعدن إلى شركة الشهباء لصهر وسباكة الحديد في حلب لمعرفة التركيب الكيميائي للمعدن وكانت كما موضحة في الجدول (1). بعد ذلك تم تقطيع المعدن المختار وتحضير عدد مناسب من النماذج الدائرية من هذا الصلب بقطر (24.5mm) ويسمك (10mm)، كما تم تنقيب النماذج من الوسط بقطر (4mm) لسهولة تعليقها في وسط التآكل وهي معزولة كهربائيا وأخيرا تم ترقيم هذه النماذج لكي يسهل التعامل معها دون أخطاء.

2. المعاملة الحرارية للنماذج: أجريت المعاملات الحرارية باستخدام فرن كهربائي نوع Heraeus (HANAU, KR170) وتم استخدام صندوق معدني صنع من الصلب منخفض الكربون وضعت فيه نماذج الدراسة وذلك لتجنب الأكسدة أو الكربنة العكسية (Decarburizing)، سخنت النماذج إلى درجة حرارة (850°C) وتركت النماذج في الفرن مدة (30 min.) تم إخراج مجموعة من النماذج من الفرن لتبرد بالهواء الساكن والمجموعة الثانية بالماء مع التحريك وتُرك الباقي في الفرن بعد إطفائه لتبرد.

3. وسط التآكل: تم جلب كمية كافية من ماء عين كبريت الموجود في منطقة الشلالات في الساحل الأيسر من مدينة الموصل لغرض الدراسة.

^[16]. النتائج التي ظهرت، تبين أن أدنى معدل تآكل تم الحصول عليه كان للصلب المعامل حرارياً بالتخمير وهذا يؤكد إن لطبيعة المعاملة الحرارية تأثيراً على معدل التآكل من خلال التأثير على البنية المجهرية للصلب المعامل حرارياً رغم أن درجة حرارة المعاملة بالتخمير لا تختلف عن درجة حرارة المعاملة بالمعادلة أو التصليد إلا أن الفرق الأساسي بين هذه المعاملات الحرارية يحدث بسبب أسلوب ومعدل التبريد إذ أن الصلب المعامل 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 أكبر من الخلايا التي نراها في البنية المجهرية للصلب المعامل بالمعادلة (شكل 3)، وكما هو معروف إن الزيادة في حجم الخلايا المجهرية بعد المعاملة بالتخمير يصحبها نقصان في عدد خلايا الفريت والبيرلايت والذي يؤدي إلى نقصان في الحدود التي بين الخلايا المجهرية مما ينتج عنه نقصان في خلايا التآكل الغلفاني الممثلة بالخلايا وحدودها ^[17]، إن زيادة حجم الخلايا يصاحبه نقصان في المساحة الكلية لحدود هذه الخلايا وبذلك تزداد نسبة المساحة الكاثودية إلى الانودية وبناءً عليه يزداد معدل التآكل للصلب المعامل حرارياً بالتخمير ولكن بنسبة أقل من الصلب المعامل بالمعادلة. إذ إن الخلايا المجهرية للصلب المعامل بالمعادلة تكون أصغر حجماً وأكثر عدداً من الصلب المعامل بالتخمير فتزداد بذلك الحدود التي بين الخلايا المجهرية كما تزداد عدد خلايا البيرلايت والتي بدورها تعمل على زيادة عدد خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية ويزداد معدل التآكل ويتفق ذلك مع ما استنتجه الباحثون ^[6,7]، لاحظ الشكل (6).

A: المساحة السطحية (in^2).

T: زمن التعرض للتآكل (hours).

mils: تعادل (0.001 inch).

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 ولتتم إزالة الطبقة المتآكلة فقط فقد تم استخدام فرشاة ناعمة (فرشاة أسنان) وماء أولاً ثم غمر العينات في حامض الهيدروكلوريك المخفف بنسبة (20%) لمدة خمس دقائق لإزالة بقايا التآكل وبعدها تم غسل النماذج بالماء ثم بالكحول وجففت النماذج بعد ذلك تم قياس الوزن الجديد.

النتائج والمناقشة

1. تأثير المعاملات الحرارية على مقاومة التآكل للصلب الكربوني: من أجل دراسة تأثير المعاملات الحرارية على مقاومة التآكل للصلب الكربوني تم استخدام ثلاثة طرائق للمعاملة الحرارية وهي التخمير والمعادلة والإخماد بالماء وبعد وضع النماذج في ماء كبريت والقيام بتنظيف النماذج من مخلفات التآكل بالطرق التقليدية بعد فترة الاختبار، تم وزن النماذج لحساب الفقدان في الوزن وكما موضح بالجدول (3) واستخدمت المعادلة (5) في حساب معدل التآكل.

إن للصلب المعامل حرارياً بالتخمير (شكل 2) البنية المجهرية التي تتكون من الفريت الذي يمثل المناطق الكاثودية ومن حدود الخلايا التي تمثل المناطق الانودية ويسمى هذا النوع من التآكل بالتآكل بين الخلايا المجهرية، كما تتكون البنية المجهرية لهذا الصلب أيضاً من البيرلايت الذي يشكل خلية تآكل غلفاني بين الأطوار المجهرية بسبب اختلاف فرق الجهد بين الفريت والسمنتايت

التآكل إذ أن بمرور الزمن سوف تزداد الطبقة الكلسية (كاربونات الكالسيوم) هذه ستكون طبقة عازلة أو شبه عازلة للمعدن عن وسط التآكل وهذا بدوره سوف يقلل من معدلات التآكل بصورة عامة ولجميع النماذج وهذا يتفق مع استنتاج الباحث [12].

الاستنتاجات

إن للمعاملات الحرارية تأثير على معدلات التآكل من خلال تأثيرها على البنية المجهرية وعدد خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار 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 حجمها يؤدي إلى زيادة مساحات فرق الجهد بين الخلايا وحدودها وبالتالي زيادة معدل التآكل، وهذا يتفق مع ما أستنتجه الباحثون [6].

أن احتواء ماء عين كبريت على تركيز عالي من أيونات الكالسيوم أدى إلى تكون طبقة من كربونات الكالسيوم على سطح المعدن، أن هذه الطبقة الكلسية تعمل على منع وصول الأوكسجين إلى سطح المعدن (تعمل كطبقة عازلة للمعدن عن وسط التآكل) وبذلك يقل معدل التآكل وهذا يتفق مع استنتاج الباحث [5,12].

المصادر

- 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- Wadullah H.M., "Influence of Heat treatments on the Corrosion Resistance of Plain-Carbon Steels",

نعود إلى نماذج الصلب المعامل بالإخماد بالماء، فأن البنية المجهرية لهذا الصلب تتكون من المارتنسايت وهو محلول جامد في حالة فوق الإشباع بالكربون وهو أحادي الطور، فمن المتوقع إن يكون المارتنسايت أكثر مقاومة للتآكل من البنية المجهرية ثنائية الطور لعدم إمكانية نشوء خلايا التآكل الغلفاني بين الأطوار المجهرية كما يحدث في المعاملات الحرارية الأخرى [16]. أن احتمال وجود الإجهادات الحرارية الناتجة بفعل معدل التبريد السريع للصلب المعامل بالتصليد بالماء قد يرفع من معدل التآكل لهذا الصلب [20]. وكان معدل التآكل أكثر مقارنة بنماذج الصلب المعامل بالتخمير والمعادلة.

ومما سبق يتبين إن معدل التآكل للصلب المستخدم يعتمد على بنيته المجهرية التي تتأثر بنوع وطبيعة المعاملة الحرارية المستخدمة.

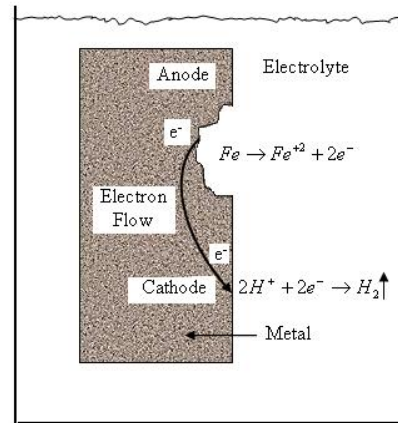
5. تأثير وسط التآكل على مقاومة التآكل للصلب الكاربوني: إن تأثير تركيز أيونات SO_4^{2-} , Cl^- الموجودة في ماء عين كبريت والنسبة العالية لهما في هذا الماء سوف تعمل على زيادة معدل التآكل في الصلب الكاربوني [3] إذ أن زيادة أيون Cl^- في الماء تسبب تسريع عملية التآكل وبالتالي فأن زيادة أيونات الكلوريدات ستؤدي إلى زيادة التوصيلية التي بدورها تزيد من معدل التفاعل الكهروكيميائي وبذلك يزداد معدل التآكل [21]. وتم الاستفادة من ذلك في تقليل فترة الاختبار وحصرها بشهر واحد.

أن ماء عين كبريت هو ماء عسر وذلك لاحتوائه على تركيز عالي من أيونات الكالسيوم ويتبين ذلك من خلال التحليل الكيميائي له (جدول 2). لذا تكونت طبقة كلسية من كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) على النماذج جميعها عند وضعها في الماء وبمرور الزمن وهذا واضح في الشكل (5)، إن لكاربونات الكالسيوم فائدة في حماية المعدن من

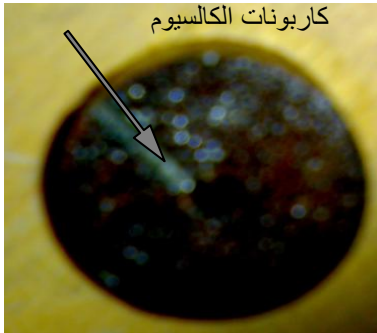
- 13- Roger H., "The Prevention of Corrosion on Structure Steelwork", Construction and Industrial Center, U.S.A,2001.
- 14- Huang R.T., "Corrosion Protection of Carago Tanks", Chevron Shipping Company, Tokyo, Japan,2000.
- 15- William D., and Callister Jr." Fundamentals of Materials Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A, (2001).
- 16- Van Vlack H., "Elements of Materials Science and Engineering", 5th Edition, Wesley Publishing Company, Inc., U.S.A(1985).
- 17- Trethewey K.R., "Corrosion Science and Engineering", 2nd Edition, Wesley Longman Limited, London, U.K.(1996).
- 18- Bollton W., "Engineering Materials Technology", 3rd Edition, Butter Worth-Heinemann, London, U.K.(1998).
- 19- Mohamed Y.Sh., "Strain-Induced Transformation of Very Strong Metal", Master of Philosophy in Materials Modelling, University of Cambridge, London, U.K.2003.
- 20- Bhadeshia H.K.D., "Martensitic Transformation", Elsevier Science Ltd., London, 2001.
- 21- Corvo F., and Minotas J, "Changes in Atmospheric Corrosion Rate Caused by Chloride Ions Depending on Rain Regime", Journal of Corrosion Science, Vol. 47, pp 883-892, 2005 .
- M.Sc. Thesis of Production and Metallurgy, University of Mosul, Iraq, (2006).
- 3- 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).
- 4- Winston R., "Uhlig's corrosion Handbook" John Wiley & Sons, Inc., Canada(2000).
- 5- Moller H., "The Influence Of Mg^{+2} on the Formation of Calcareous Deposits on a Freely Corroding Low Carbon Steel in sea Water", Journal of Corrosion Science, Vol.49,pp.1992-2001,(2007).
- 6- 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).
- 7- Jeffrey T.B., "The effect of Microstructure on Near-Neutral-PH SCC", M. Sc. Thesis of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Canada,(2000).
- 8- Tomlinsion W.J., and Giles K., "The Microstructures and corrosion of 0.79C Steel Tempered in the range 100-700C°", Journal of Corrosion science, Vol. 23, pp.1353-1359,(1983).
- 9- Antonio R. ,LLC .htt// :www.corrosion doctor.com .USA,(2005).
- 10- John F.K., "Corrosion Control and Treatment Manual", Kennedy Space Center, Revision C-TM-584C/Florida,U.S.a,1994.
- 11- Fontana G. and Green D., "Corrosion Engineering", 3rd Edition, McGraw-Hill International,U.S.A, 1986.
- 12- Winston R., "Uhlig's Corrosion Handbook", John Wiley & Sons,Ing., Canada,2000.



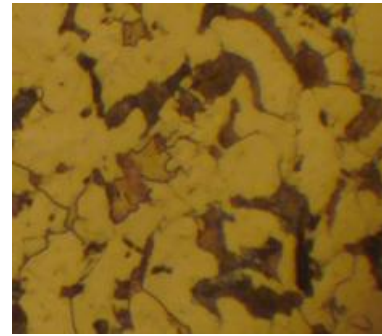
شكل (4): البنية المجهرية للصلب الكربوني
المعامل حراريا بالتصليد X125.



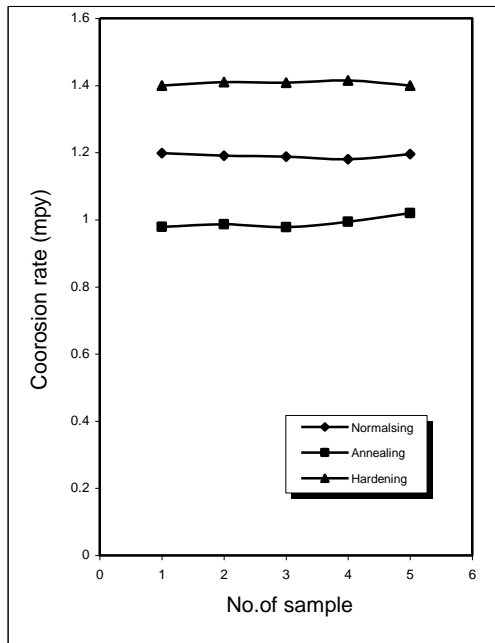
شكل (1): تخطيط يمثل آلية التآكل على السطح
المعدني [13]



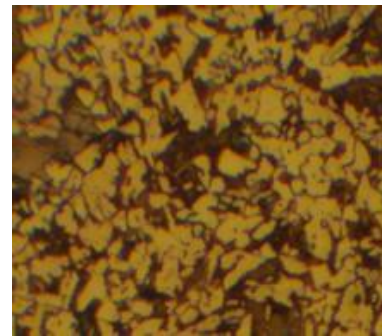
شكل (5): أحد نماذج الصلب الكربوني المتآكل في
ماء عين كبريت .



شكل (2): البنية المجهرية للصلب الكربوني
المعامل حراريا بالتخمير X125.



شكل (6): تأثير المعاملات الحرارية على معدل
التآكل للصلب .



شكل (3): البنية المجهرية للصلب الكربوني
المعامل حراريا بالمعادلة X125.

جدول (3): أوزان عينات الصلب المعامل حراريا
قبل وبعد عملية التآكل.

المعاملة الحرارية	رمز العينة	الوزن قبل التآكل	الوزن بعد التآكل
المعاملة	1N	38.2670	38.2348
	2N	38.9353	38.9033
	3N	37.4364	37.4045
	4N	37.4896	37.4579
	5N	37.5866	37.5545
التخمير	1A	37.1606	37.1343
	2A	37.5752	37.5487
	3A	37.5972	37.5704
	4A	38.3160	38.2893
	5A	38.1962	38.1694
التصليد	1H	38.1693	38.1312
	2H	37.5334	37.4955
	3H	38.1157	38.0781
	4H	37.8037	37.7657
	5H	37.4767	37.0378

جدول (1): التحليل الكيميائي للصلب
الكاربوني المستخدم في الدراسة.

المكونات Material	التركيز
Mo	0.007 %
Ni	0.05%
Cr	0.06 %
S	0.018 %
P	0.014 %
Si	0.028 %
Mn	0.22 %
C	0.53 %
Fe	Rem.

جدول (2): التحليل الكيميائي والفيزيائي لماء
عين كبريت المستخدم في الدراسة.

مكونات ماء عين كبريت	التركيز
SO ₄ ⁻² mg/L	1250
Cl ⁻ mg/L	105
Ca ⁺² mg/L	1202
Mg ⁺² mg/L	1209
H ₂ S mg/L	110
Alkalinity mg/L	8.0
Total hardness mg/L	8400
Ca ⁺² hardness mg/L	3000
Mg ⁺² hardness mg/L	5400
PH	7.75
Conductivity μmoh/cm ²	2150