

بررسی تأثیر تیتانیوم بر رفتار و سازوکار خوردگی فولاد هادفیلد با استفاده از آزمایش‌های الکتروشیمیایی و مطالعات میکروسکوپ الکترونی

مسعود سبزی* و رقیه کلانتری‌پور

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دزفول، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دزفول، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۷/۲۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۷/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۱/۱۴

چکیده در این پژوهش به بررسی نقش تیتانیوم بر رفتار و سازوکار خوردگی فولاد هادفیلد با استفاده از آزمایش‌های الکتروشیمیایی و مطالعات میکروسکوپ الکترونی پرداخته شده است. برای این منظور، ابتدا سه نمونه از فولاد هادفیلد (بدون تیتانیوم، ۰.۵٪ Ti و ۱٪ Ti) توسط کوره القایی بدون هسته تهیه شد. سپس هر سه نمونه تحت عملیات حرارتی آستنیت‌دهی در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت دو ساعت قرار گرفته و بلافاصله در آب سریع سرد شدند. میکروسکوپ نوری برای بررسی ریزساختار به کار رفت. برای بررسی مورفولوژی خوردگی از میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای آنالیز فازهای تشکیل شده در ریزساختار از پراش پرتو ایکس استفاده شد. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl استفاده گردید. نتایج آزمایش‌های خوردگی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار تیتانیوم در ترکیب شیمیایی، فولاد هادفیلد مقاومت خوردگی کمتری دارد. دلایل این امر عبارتند از: ۱- تیتانیوم باعث افزایش مقدار کاربیدهای موجود در ریزساختار شده و میکروپیل‌های گالوانیکی تشکیل داده است. ۲- تیتانیوم با افزایش مقدار کاربیدها منجر به ریزدانه شدن ساختار و افزایش تعداد مرزدانه‌ها شده است. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که افزایش میزان تیتانیوم در ترکیب فولاد هادفیلد منجر به فراهم شدن شرایط برای وقوع خوردگی موضعی میکروگالوانیکی شده است.

کلمات کلیدی: فولاد هادفیلد، رفتار و سازوکار خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، تیتانیوم.

Investigation of Titanium Effects on the Behavior and Corrosion Mechanism of Hadfield Steel By Using Electrochemical Tests and Electron Microscopy Studies

Masoud Sabzi* and Roghayeh Kalantaripour

Islamic Azad University, Dezful Branch, Young Researchers and Elite Club, Dezful, Iran.

Abstract In this study, effect of titanium on the behavior and corrosion mechanism of Hadfield steel by using electrochemical tests and electron microscopy studies was investigated. For this purpose, initially 3 casting samples were prepared from Hadfield steel in coreless induction furnace (without Ti addition, and with 0.5% and 1% Ti additions). Then austenitising heat treatment was applied to samples at 1100°C for 2 hours. Evaluation of the microstructures was conducted by optical microscopy. Corrosion morphology of samples were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction was used for the analysis of phases formed in the microstructure. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods in the 3.5 wt. % NaCl were used to evaluate the corrosion behavior of samples. Corrosion test results showed that by increasing the amount of titanium in the chemical composition, Hadfield steel shows less corrosion resistance. This is due to: 1- Ti leads to increasing the amount of carbides in the microstructure and formation of galvanic micro-cells. 2- Ti by increasing the amount of carbides leads to fine-grained structure and increasing number of grain boundaries. Also, scanning electron microscopy images indicated that increasing amount of Ti in the Hadfield steel composition, led to occurrence of micro-galvanic localized corrosion.

Keywords: Hadfield steel, behavior and corrosion mechanism, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, Ti.

۱- مقدمه

حرارت ورودی در فرآیند جوشکاری بیان نموده‌اند. در همین رابطه سبزی و همکارانش [۱۳] به بررسی تأثیر نرخ سرد شدن بر مقاومت خوردگی منطقه ذوب اتصال جوشکاری فولاد هادفیلد پرداختند و گزارش دادند که افزایش نرخ سرد شدن منجر به افزایش مقاومت خوردگی منطقه ذوب اتصالات جوشکاری فولاد هادفیلد می‌شود. در تحقیقات دیگری که به بررسی تأثیر حرارت ورودی فرآیند جوشکاری بر روی خواص مکانیکی اتصالات جوش فولاد هادفیلد پرداخته شده، مشخص گردید که افزایش حرارت ورودی فرآیند جوشکاری منجر به کاهش ضربه‌پذیری و کرنش شکست اتصال جوش فولاد هادفیلد می‌شود [۱۴].

بدون شک، حضور عناصر آلیاژی و فرآیند تولید فولادها، تأثیر زیادی بر روی خواص مکانیکی و خوردگی آنها دارد. به‌عنوان مثال تور^۲ [۱۵] نشان داده که با کاهش میزان منگنز و افزایش دمای آنیل انحلالی، مقاومت خوردگی در فولادهای آستنیتی افزایش می‌یابد. همچنین سبزی و معینی‌فر [۱۶] با مطالعاتی که بر روی تأثیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و کروم بر رفتار خوردگی فولاد هادفیلد انجام دادند، گزارش نمودند که افزودن آلومینیوم و کروم به ترکیب شیمیایی فولاد آستنیتی منگنردار هادفیلد، به‌ترتیب باعث افزایش و کاهش مقاومت خوردگی این فولاد می‌شود.

با توجه به اینکه تخریب قطعات ساخته شده از جنس فولاد هادفیلد در شرایط سرویس‌دهی بسیار پرهزینه است، لذا در این پژوهش لازم دیده شد که به بررسی تأثیر تیتانیوم بر رفتار و سازوکار خوردگی فولاد هادفیلد با استفاده از آزمایش‌های الکتروشیمیایی و مطالعات میکروسکوپ الکترونی پرداخته شود که در پژوهش‌های پیشین، این موضوع مورد بررسی قرار نگرفته است.

۲- روش تحقیق

فولاد مورد استفاده در این پژوهش، فولاد آستنیتی منگنردار هادفیلد ASTM A-۱۲۸ [۱۷] بود. برای تهیه این فولاد، سه نمونه از فولاد هادفیلد با مقادیر مختلفی از تیتانیوم (۰٪، ۰.۵٪ و ۱٪) توسط کوره القایی بدون هسته با ظرفیت ۲۰۰ کیلوگرم و با استفاده از مواد شارژی فرومنگنز،

فولاد هادفیلد یک آلیاژ غیرمغناطیسی تشکیل شده از آهن، ۱-۱/۴ درصد وزنی کربن و ۱۰-۱۴ درصد وزنی منگنز می‌باشد که دارای مقاومت بسیار خوبی در برابر سایش است. اولین فولاد آستنیتی منگنرداری که دارای حدود ۱/۲ درصد وزنی کربن و ۱۲ درصد وزنی منگنز بود، توسط رابرت هادفیلد^۱ در سال ۱۸۸۲ میلادی تهیه شد. فولاد آستنیتی پرمنگنز از دسته فولادهای پرالیاژ می‌باشند که معروف‌ترین آنها به نام فولاد هادفیلد است که به‌دلیل انعطاف‌پذیری خوب، کارسختی بالا و مقاومت عالی در برابر سایش کاربردهای گسترده‌ای در صنایع گوناگون نظیر صنایع سیمان، معدن، راه‌سازی و راه‌آهن دارد [۱ و ۲].

یکی از عناصری که تأثیر آن بر خواص و ریزساختار فولاد هادفیلد مورد توجه قرار گرفته است، عنصر تیتانیوم است. استفاده از عنصر تیتانیوم برای خنثی کردن اثر فسفر مورد توجه قرار گرفته است. این عنصر با ایجاد کاربیدهای پایدار میزان کربن محلول در آستنیت را کاهش داده و در نتیجه خواص مکانیکی فولاد را به میزان زیادی تحت تأثیر قرار می‌دهد. حضور تیتانیوم باعث بهبود ساختار قطعه پس از انجماد می‌شود (به‌دلیل کاربیدزا بودن، ساختار را ریزدانه می‌کند). با ایجاد مقاومت در برابر تردی (در مقادیر کمتر از ۰/۱ درصد وزنی تیتانیوم) حساسیت نسبت به سیکل عملیات حرارتی در قطعه را کاهش داده و بنابراین قطعه را از خطر ترک برداشتن در طول عملیات حرارتی محافظت می‌کند [۷-۳].

بررسی‌ها نشان داده است که پارامترهای فرآیند جوشکاری تأثیر زیادی بر رفتار خوردگی و ریزساختار اتصالات جوشکاری فولادها دارد [۸-۱۰]. یکی از این پارامترها میزان حرارت ورودی است که در حین فرآیند جوشکاری به قطعات وارد می‌شود [۱۱]. در تحقیقاتی که توسط سبزی و همکارانش صورت گرفته [۱۲]، گزارش شده است که افزایش حرارت ورودی در فرآیند جوشکاری ورق‌های فولاد هادفیلد، منجر به کاهش مقاومت خوردگی اتصالات جوشکاری می‌شود. این محققین دلیل این امر را افزایش تشکیل کاربیدهای پیوسته و خوشه‌ای شکل در اثر افزایش

²Toor¹Robert Hadfield

خوردگی فولاد آستینیتی منگنزدار هادفیلد در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl، پس از آماده‌سازی نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش‌های خوردگی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان نیم ساعت غوطه‌ور شد تا به حالت پایدار برسد. ابتدا آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و با به‌کارگیری دامنه‌ی ۱۰mV در محدوده فرکانسی ۱۰mHz - ۱۰۰kHz انجام شد. سپس آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۴۰۰mV- تا ۱۰۰۰mV+ نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و با نرخ روبش ۰/۰۰۱ V/s انجام شد.

لازم به‌ذکر است که آزمایش‌های خوردگی با استفاده از پیل استاندارد سه الکترودی، شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و هم‌چنین از نمونه‌های فولادی مورد آزمایش به عنوان الکترود کار، انجام شدند و سل مذکور به دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Autolab) مدل ۳۰۲N PGStat متصل گردید. هر دو آزمایش خوردگی مورد استفاده، در دمای ۲۵°C انجام و برای اطمینان از به‌دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمایش سه بار تکرار شد. پس از پایان آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، از سطح مورد آزمایش نمونه‌های دارای بالاترین و کمترین مقاومت خوردگی، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصاویری تهیه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ مشاهدات ریزساختاری و آنالیز فازی

شکل ۱، تصاویر متالوگرافی تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از فولاد هادفیلد مورد استفاده در این پژوهش را در حالت ریخته‌گری و هم‌چنین پس از عملیات حرارتی آستینیت و تندسرمایی در آب، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالت ریخته‌گری و بدون عملیات حرارتی در هر سه نمونه A، B و C، ریزساختار متشکل از یک زمینه آستینیتی و مقدار زیادی کاربید پیوسته در مرزخانه‌ها می‌باشد. از شکل ۱ ملاحظه می‌شود که در حالت ریخته‌گری به موازات افزایش تیتانیم در ترکیب شیمیایی فولاد هادفیلد، میزان کاربیدها افزایش می‌یابد که این امر به دلیل ماهیت

فروسیلیسیم و قراضه‌های برگشتی فولاد هادفیلد، تهیه و سپس ترکیب شیمیایی آنها توسط دستگاه طیف‌سنجی نشری جرقه‌ای بررسی و در جدول ۱ گزارش داده شده است. سپس هر سه نمونه تحت عملیات حرارتی آستینیت در دمای ۱۱۰۰°C به مدت دو ساعت قرار گرفته و بلافاصله در آب سریع سرد شدند.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی فولاد هادفیلد تهیه شده برحسب درصدوزنی.

کد	C	Mn	Si	P	S	Ti
ASTM A-128	۱-۱،۴	۱۰-۱۴	۱max	۰،۰۷max	-	-
A	۱،۲۳	۱۲،۵۳	۰،۳۱	۰،۰۰۱	۰،۰۱۹	-
B	۱،۲۱	۱۲،۴۹	۰،۲۹	۰،۰۰۱	۰،۰۱۷	۰،۵۱
C	۱،۲۲	۱۲،۵۱	۰،۲۸	۰،۰۰۲	۰،۰۱۶	۱،۰۲

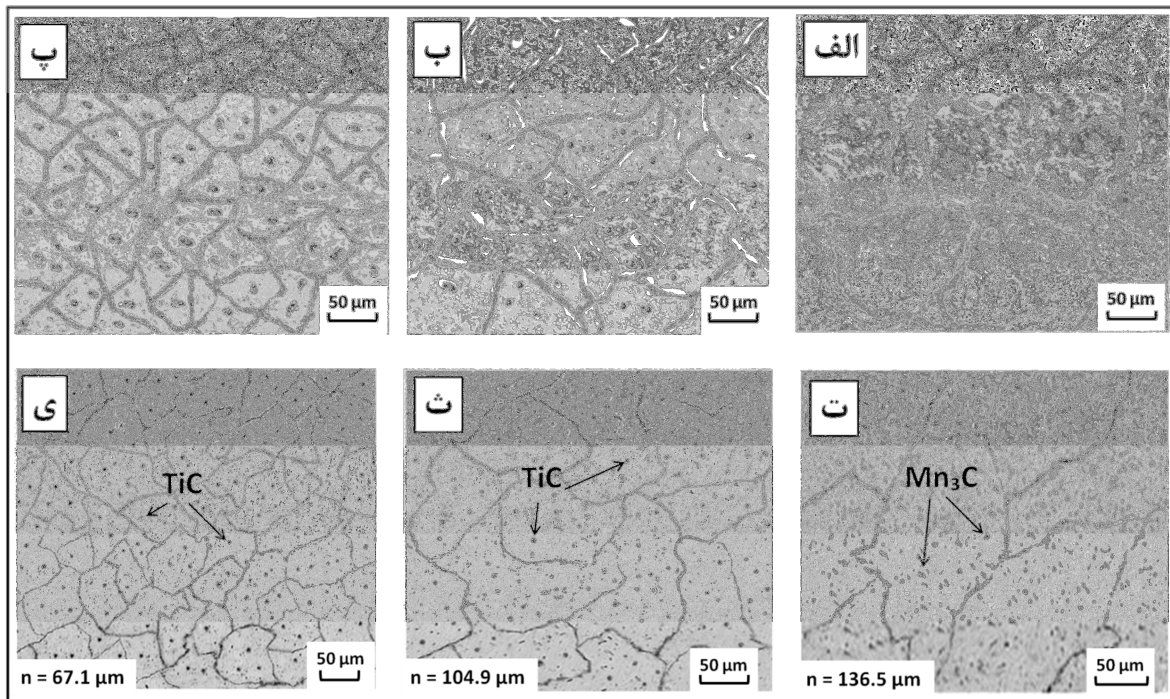
سپس جهت بررسی ریزساختار نمونه‌های عملیات حرارتی شده، نمونه‌ها با استفاده از سمباده‌های مختلف به روش تر آماده‌سازی شدند و برای اچ کردن آنها از محلول نایتال دو درصد استفاده شد و در نهایت ریزساختارهای حاصل توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اندازه دانه‌ی نمونه‌های عملیات حرارتی شده از نرم افزار Image Analyzer و برای بررسی میزان کاربیدهای آنها از نرم‌افزار Image J به‌صورت جداگانه استفاده گردید. هم‌چنین برای بررسی تأثیر تیتانیم بر فازهای تشکیل شده در ساختار فولاد هادفیلد، از نمونه‌های (بدون تیتانیم و حاوی ۱٪ Ti) آستینیت شده و تندسرمایی شده در آب، از پراش پرتو ایکس^۱ استفاده گردید.

برای تهیه نمونه‌های مورد نیاز برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ای به شکل استوانه با قطر ۷mm و ارتفاع ۳۰mm از هر سه نمونه آستینیت و تندسرمایی شده در آب تهیه شد. در مرحله بعد، نمونه‌های تهیه شده با سمباده و پولیش پرداخت شده تا سطحی بدون آلودگی به‌دست آید. سپس یک قسمت به اندازه‌ی ۱cm^۲ از نمونه جهت تماس با محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در نظر گرفته شده و مابقی پوشش داده شد. در این مرحله یک طرف نمونه تهیه شده را به درون محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl فرو برده و یک طرف دیگر آن به گیره‌ی دستگاه متصل گردید. به منظور ارزیابی رفتار

² Open circuit potential (OCP)

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

کاربیدزا بودن تیتانیوم اتفاق افتاده است و با مشاهدات نعمتی نجف آبادی و همکارانش [۶] شباهت دارد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی ۱۰۰: الف) نمونه A در حالت ریختگی، ب) نمونه B در حالت ریختگی، پ) نمونه C در حالت ریختگی، ت) نمونه A پس از عملیات حرارتی، ث) نمونه B پس از عملیات حرارتی، ی) نمونه C پس از عملیات حرارتی.

میزان کاربیدهای پایدار تیتانیوم (TiC) افزایش یافته و منجر به ریزدانه شدن ساختار گشته است. برای بررسی اندازه دانه‌ها در هر سه نمونه، اندازه دانه‌ها توسط نرم‌افزار Image Analyzer محاسبه شده و بر روی تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری مشخص گردیده است. لازم به ذکر است که در نمونه‌های حاوی ۰/۵ و ۱/۱٪ Ti، به دلیل افزایش تعداد دانه‌ها، اندازه‌ی چند دانه با نرم‌افزار محاسبه شده و در نهایت میانگین آنها بر روی تصاویر متالوگرافی گزارش شده است. در مجموع ریزساختارهای مشاهده شده در نمونه‌های حاوی ۰/۵ و ۱/۱٪ Ti نشان از این دارد که حضور تیتانیوم در فولاد هادفیلد باعث افزایش میزان کاربیدها و ریز شدن دانه‌ها در ساختار می‌گردد [۴ و ۵].

برای بررسی بهتر میزان کاربیدها در هر سه نمونه مورد آزمایش، از نرم‌افزار Image J استفاده و نتایج این بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل هم مشاهده می‌گردد که نمونه‌های حاوی تیتانیوم نسبت به نمونه بدون تیتانیوم دارای میزان کاربید بیشتری هستند. هم‌چنین از این شکل مشاهده می‌شود که نمونه بدون تیتانیوم و نمونه حاوی ۱/۱٪ Ti به ترتیب کمترین و بیشترین میزان کاربید را دارا هستند.

همان‌طور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود، پس از عملیات آستنیت‌ه و تندسرمایی در آب، در هر سه نمونه مورد آزمایش، ریزساختارها دارای زمینه آستنیتی می‌باشند. وجود زمینه آستنیتی به دلیل حضور کربن و منگنز زیاد در ترکیب است. محققان [۱۹]، گزارش دادند که با افزایش منگنز در آلیاژهای Fe-Mn، دمای شروع مارتنزیت به میزان بسیار زیادی کاهش می‌یابد. به طوری که در آلیاژهای پرمنگنز یک زمینه‌ی کامل آستنیتی را می‌توان مشاهده نمود. همان‌طور که از شکل ۱ ملاحظه می‌گردد، پس از عملیات آستنیت‌ه و تندسرمایی در آب، میزان کاربیدهای تشکیل شده در نمونه بدون تیتانیوم (A)، بسیار کمتر از کاربیدهای تشکیل شده در نمونه‌های حاوی ۰/۵٪ Ti (B) و ۱/۱٪ Ti (C) بوده و دارای دانه‌های آستنیت بزرگتری است.

ولی در نمونه‌های حاوی ۰/۵ و ۱/۱٪ Ti ساختار ریزدانه‌تری به وجود آمده و میزان کاربیدها افزایش یافته است. چون که تیتانیوم یک عنصر کاربیدزا بوده و نسبت به عناصر دیگر (آهن، منگنز و ...) نیز چون لایه ظرفیت الکترونی آن جای خالی بیشتری دارد، لذا تمایل بیشتری برای واکنش با کربن دارد. در نتیجه در اثر افزودن تیتانیوم به فولاد هادفیلد،

بالاتری بوده و در نتیجه دارای تمایل به تشکیل کاربید بیشتری است. هم‌چنین از الگوهای XRD مشاهده می‌شود که فاز غالب موجود در نمونه‌ی حاوی ۱٪ Ti، فاز آستنیت است که با نتایج سایر محققین هم‌خوانی دارد [۳ - ۶].

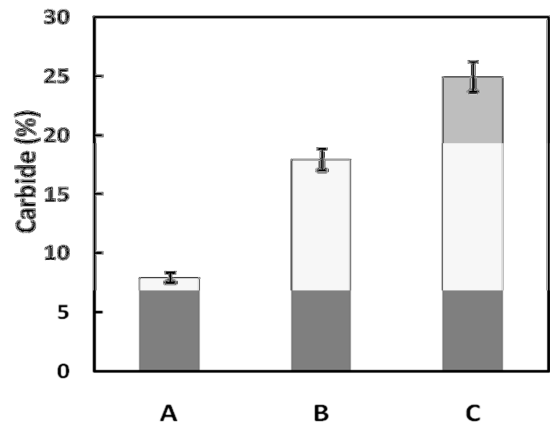
۲-۳ آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۴ نمودارهای مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و در جدول ۲ نتایج مربوط به این آزمایش نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در بین هر سه نمونه مورد آزمایش، نمونه A از مقاومت خوردگی بالاتر، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و جریان و نرخ خوردگی پایین‌تری برخوردار می‌باشد چون‌که نمونه A دارای میزان کاربید و تعداد مرزانه کمتری است. در واقع نمونه‌های B و C به دلیل میزان ذرات کاربیدی و تعداد مرزانه‌های بیشتر در بین هر سه نمونه، صاحب ضعیف‌ترین مقاومت خوردگی می‌باشند. ذرات کاربیدی، ترکیب‌هایی هستند که رفتار نجیبی نسبت به زمینه آستنیتی در فولاد منگنزدار هادفیلد از خود نشان می‌دهند.

بنابراین زمانی‌که کاربیدها در نمونه‌های B و C به میزان زیادی تشکیل می‌شوند، به دو دلیل خوردگی تشدید می‌گردد [۱۸]:

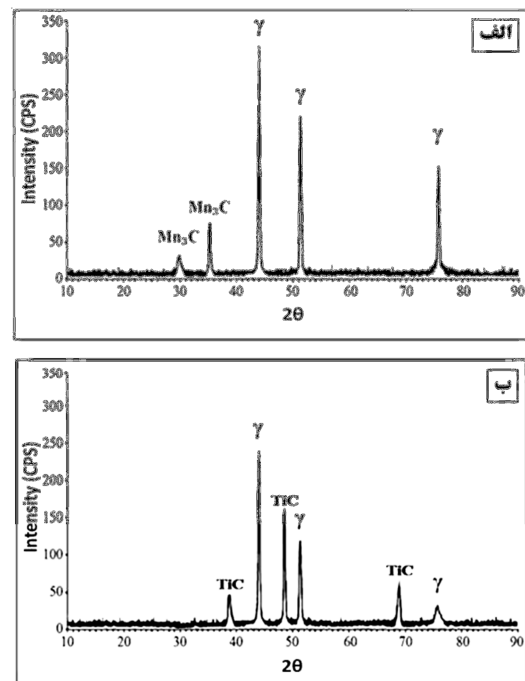
۱- نمونه‌های B و C به دلیل داشتن میزان کاربید بیشتر، دارای اندازه دانه کمتری می‌باشد. در نتیجه در این نمونه‌ها تعداد مرزانه‌ها بیشتر از نمونه A خواهد بود و مرزانه‌ها محل‌های پرانرژی بوده که از نظر شیمیایی فعال‌تر هستند و تمایل به خوردگی را افزایش می‌دهند. ۲- زمانی‌که ذرات کاربیدی نجیب‌تر در کنار زمینه فعال قرار می‌گیرند، زوج الکتروشیمیایی تشکیل داده و باعث تضعیف شدن مقاومت خوردگی خواهد شد.

در مجموع، نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک حکایت از این دارد که افزایش میزان تیتانیم در ترکیب شیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد، باعث تضعیف شدن مقاومت خوردگی در این فولاد می‌گردد. نتایج حاصل شده از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نتایج حاصل از پژوهش سبزی و معینی‌فر [۱۲] شباهت دارد. پیش از این سبزی و معینی‌فر گزارش داده بودند که تشکیل کاربیدهای کمپلکس $(Fe, Mn, Cr)_3C_6$ در فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد،



شکل ۲. تعیین توزیع کاربید در نمونه‌های مختلف توسط نرم‌افزار Image J

برای بررسی رسوبات تشکیل شده در نمونه‌های بدون تیتانیم و حاوی ۱٪ Ti از آنالیز XRD استفاده و نتایج آن در شکل ۳ گزارش شده است. از شکل ۳ هم ملاحظه می‌شود که کاربیدهای تشکیل شده در نمونه بدون تیتانیم، کاربیدهای منگنز از نوع Mn₃C بوده و فاز غالب (فاز زمینه)، آستنیت می‌باشد [۲ - ۱].



شکل ۳. الگوهای حاصل از آنالیز XRD برای: الف) نمونه A پس از عملیات حرارتی، ب) نمونه C پس از عملیات حرارتی.

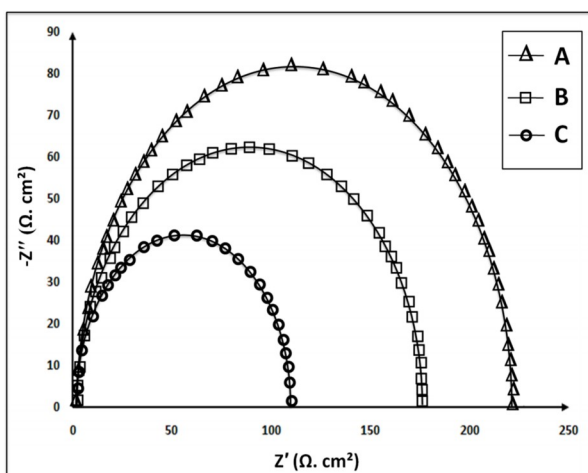
هم‌چنین از الگوهای پراش پرتو ایکس ملاحظه می‌گردد که در نمونه حاوی ۱٪ Ti به جای کاربیدهای منگنز، کاربیدهای تیتانیم تشکیل شده‌اند. دلیل این امر آن است که لایه آخر الکترونی تیتانیم نسبت به منگنز دارای تعداد جای خالی

منجر به کاهش مقاومت خوردگی در این فولاد می‌شود.

جدول ۲. نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری.

کد نمونه	جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. Ag/AgCl)	مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega.\text{cm}^2$)	نرخ خوردگی (mm/year)
A	373 ± 5	-1043 ± 10	1738 ± 0.2	0.9561 ± 0.1
B	918 ± 5	-1216 ± 10	949 ± 0.2	1.7015 ± 0.1
C	16578 ± 5	-1604 ± 10	493 ± 0.2	2.9607 ± 0.1

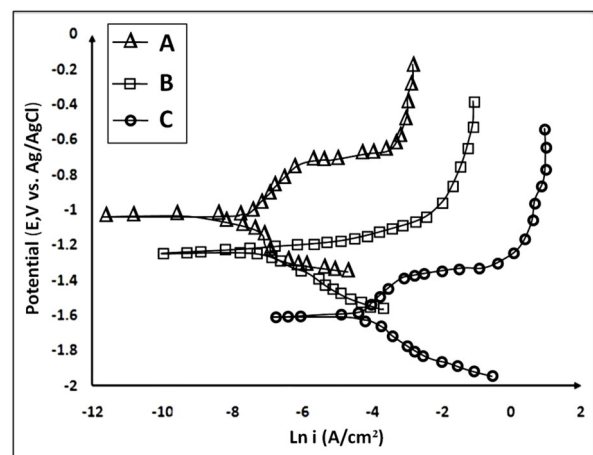
نمونه، مشاهده می‌شود که قطر نیم‌دایره نمودارهای نایکویست که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها است [۲۰] برای نمونه A (بدون تیتانیم) که دارای میزان کاربید و تعداد مرزانه‌ی کمتری نسبت به نمونه‌های دیگر می‌باشد، بیشتر است. همچنین نتایج مقاومت خوردگی حاصل شده از آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هم‌خوانی دارند.



شکل ۵. نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری برای نمونه‌های عملیات حرارتی و تندسرمایی شده در آب.

در شکل ۶ مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شده است [۲۱]. مدار معادل نشان داده شده متشکل از یک مقاومت محلول (R_s)، المان ثابت فازی (CPE) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می‌باشد.

جدول ۳ نتایج EIS را با توجه به مدار معادل نشان داده شده در شکل ۶ نشان می‌دهد. در این جدول هم مشاهده می‌شود که در اثر افزایش میزان تیتانیم در ترکیب شیمیایی فولاد آستنیتی منگن‌دار هادفیلد، مقاومت امپدانس فولاد مذکور



شکل ۴. نمودار مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری برای نمونه‌های عملیات حرارتی و تندسرمایی شده در آب.

۳-۳ آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۵ نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای هر سه نمونه نشان می‌دهد.

همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، نمونه A مقاومت امپدانس واقعی بیشتری نسبت به نمونه‌های B و C دارد. از آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقادیر مقاومت امپدانس واقعی $228 \Omega.\text{cm}^2$ برای نمونه A، $176 \Omega.\text{cm}^2$ برای نمونه B و $111 \Omega.\text{cm}^2$ برای نمونه C به دست آمد. نتایج حاصل شده از آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارتباط مستقیمی با تغییرات ریزساختاری دارد به طوری که با افزایش میزان تیتانیم در ترکیب شیمیایی فولاد منگن‌دار هادفیلد، میزان رسوبات کاربیدی و تعداد مرزانه‌ها افزایش یافته و در نهایت شرایط برای تشدید خوردگی فراهم شده است.

در مجموع با مقایسه نمودارهای نایکویست هر سه

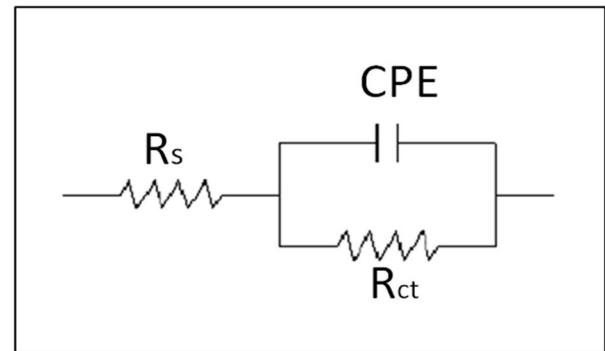
کاهش یافته است.

جدول ۳. نتایج آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری.

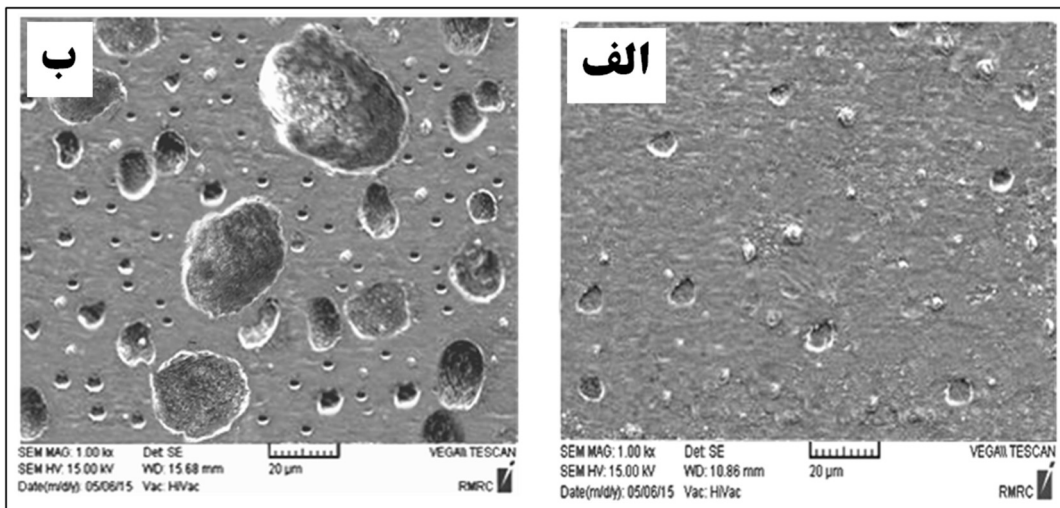
کد نمونه	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE
A	۰٫۰۲۱۱	۳۷٫۶۳۲۱	۲۲۸٫۳ ± ۰٫۲	۰٫۹۵ ± ۰٫۰۱
B	۰٫۰۲۱۴	۲۹٫۲۴۶۷	۱۷۶٫۷ ± ۰٫۲	۰٫۸۸ ± ۰٫۰۱
C	۰٫۰۲۱۲	۱۹٫۶۰۷۹	۱۱۱٫۴ ± ۰٫۲	۰٫۸۲ ± ۰٫۰۱

۳-۴ مورفولوژی خوردگی نمونه‌ها

جهت بررسی تأثیر تیتانیوم بر مورفولوژی خوردگی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد، پس از پایان آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از سطوح خورده‌شده نمونه بدون تیتانیوم (A) و نمونه حاوی ۱٪ Ti (C)، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصاویری تهیه و در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۶. مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای EIS.



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح خوردگی نمونه‌ها پس از پایان آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک: الف) نمونه A، ب) نمونه C.

نمونه با و بدون تیتانیوم، با نتایج مقاومت خوردگی و نرخ خوردگی حاصل شده از آزمایش‌های خودگی مطابقت دارد. در واقع با بررسی سطوح خوردگی مشخص شد که خسارات خوردگی در فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد به شکل حفره‌هایی می‌باشد که تعداد و عمق این حفره‌ها با افزایش میزان تیتانیوم در ترکیب شیمیایی فولاد مذکور، افزایش یافته است. از طرفی هم با مقایسه سطح خوردگی نمونه بدون تیتانیوم با سطح خوردگی نمونه حاوی ۱٪ Ti، ملاحظه می‌گردد که سطح نمونه بدون تیتانیوم دچار خوردگی یکنواخت و کمتری شده است که با نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هم‌خوانی دارد. در واقع تصاویر میکروسکوپ

همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود، در سطح خوردگی نمونه حاوی ۱٪ Ti نسبت به سطح خوردگی نمونه بدون تیتانیوم یکسری حفرات درشت مشاهده می‌شود. چون با افزایش میزان تیتانیوم در ترکیب شیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد، مقدار ذرات کاربیدی و تعداد مرزخانه‌ها در ریزساختار بیشتر شده و حضور مقادیر بالای ذرات کاربیدی به تشکیل میکروپیل‌ها و تشدید خوردگی موضعی میکروگالوانیکی کمک کرده است (ذرات کاربیدی نقش کاتد و زمینه آستنیتی نقش آنود را در خوردگی موضعی میکروگالوانیکی ایفا می‌کنند [۲۳ و ۲۲]). هم‌چنین میزان خوردگی سطح (تعداد و عمق حفره‌های ایجاد شده) در هر دو

افزایش میزان تیتانیم در ترکیب شیمیایی فولاد مذکور، تعداد و عمق این حفرات افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Barannikova, S.A., Li, Y., Malinovsky, A., Pestsov, D., Study of Localized Plastic Deformation of Hadfield Steel Single Crystals Using Speckle Photography Technique, *Key Engineering Materials*, 683 (2016) 84-89.
2. Limooei, M.B. and Hosseini, S.H., Optimization of Heat Treatment in Manganese Steel by Taguchi Method, *Applied Mechanics and Materials*, 598 (2014) 43-46.
3. Lindroos, M., Apostol, M., Heino, V., Valtonen, K., Laukkanen, A., Holmberg, K. and Kuokkala, V.-T., The deformation, strain hardening, and wear behavior of chromium-alloyed Hadfield steel in abrasive and impact conditions, *Tribology Letters*, 57 (2015) 1-11.
4. Magdaluyo, E.R., Ausa, M.S. and Tinio, R.J., Gouging Abrasion Resistance of Austenitic Manganese Steel with Varying Titanium, Proc. of the World Congress on Engineering 2015, London, English, (2015).
5. Limooei, M.B. and Hosseini, S.H., Optimization of properties and structure with addition of titanium in hadfield steels, Proc. Conf. of Metal 2012, Brono, Czech Republic, (2012).
6. Najafabadi, V.N., Amini, K. and Alamdarlo, M.B., Investigating the effect of titanium addition on the wear resistance of Hadfield steel, *Metallurgical Research & Technology*, 111 (2014) 375-382.
7. Moghaddam, E.G., Varahram, N. and Davami, P., On the comparison of microstructural characteristics and mechanical properties of high-vanadium austenitic manganese steels with the Hadfield steel, *Materials Science and Engineering: A*, 532 (2011) 260-266.
8. Ervina Efzan, M.N., Vigram Kovalan, K. and Suriati, G., A review of welding parameter on corrosion behavior of Aluminum, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 1 (2012) 17-22.
9. Afolabi, A.S., Effect of Electric Arc Welding Parameters on Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Chloride Medium, *Assumption University Journal of Technology*, 11 (2008) 171-180.
10. Kumar, S., Shahi, A.S., Effect of heat input on the microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded AISI 304 stainless steel joints, *Materials & Design*, 32 (2011) 3617-3623.
11. Dong, H., Hao, X., Deng, D., Effect of Welding Heat Input on Microstructure and Mechanical Properties of HSLA Steel Joint, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 3 (2014) 138-146.
۱۲. سبزی، م.، معینی‌فر، ص. و نجفی‌بیرگانی، ا.، بررسی تأثیر حرارت ورودی بر رفتار خوردگی اتصالات جوش فولاد هادفیلد در فرآیند SMAW، *مجله علوم و فناوری جوشکاری ایران*، ۱ (۱۳۹۴) ۲۳ - ۱۳.
۱۳. سبزی، م.، معینی‌فر، ص. و نجفی‌بیرگانی، ا.، بررسی تأثیر نرخ سرد شدن بر رفتار خوردگی منطقه ذوب اتصال جوشکاری فولاد هادفیلد، شانزدهمین کنگره ملی خوردگی، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، (۱۳۹۴) ۱۰ - ۱.
۱۴. سبزی، م. و کلانتری‌پور، ر.، بررسی تأثیر حرارت ورودی بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات جوش فولاد هادفیلد در فرآیند SMAW، *مجله علوم و فناوری جوشکاری ایران*، ۲ (۱۳۹۵)

الکترونی روبشی بیانگر این موضوع هستند که تیتانیم علاوه بر کاهش مقاومت به خوردگی در فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد، باعث تغییر سازوکار خوردگی از یکنواخت به موضعی میکروگالوانیکی در فولاد مذکور می‌شود. زیرا افزایش درصد حجمی کاربیدهای تیتانیم منجر به افزایش سطح کاند شده و این امر نیز افزایش شدت جریان خوردگی موضعی و عمق حفرات ناشی از خوردگی را به همراه داشته است.

۴ - نتیجه گیری

۱- مشاهدات میکروسکوپ نوری نشان داد که افزودن تیتانیم به ترکیب شیمیایی فولاد هادفیلد، منجر به افزایش تشکیل میزان رسوبات کاربیدی و در ادامه ریزدانه کردن ساختار می‌شود. این امر به دلیل تمایل بالای تیتانیم به تشکیل کاربید اتفاق افتاده بود.

۲- نتایج آنالیز فازی XRD بیانگر این بود که در نمونه بدون تیتانیم کاربیدهای منگنز از نوع Mn_3C و در نمونه حاوی تیتانیم کاربیدهای TiC تشکیل می‌شوند. همچنین در هر دو نمونه مورد آزمایش (بدون تیتانیم و ۱٪ Ti)، فاز غالب (فاز زمینه) آستنیت بود.

۳- آزمایش‌های الکتروشیمیایی دلالت بر کاهش مقاومت خوردگی فولاد هادفیلد در اثر افزودن تیتانیم به ترکیب شیمیایی آن داشت. زیرا تیتانیم با تشکیل ذرات نجیب TiC در کنار زمینه آستنیتی و همچنین با افزایش تعداد مرزدانه‌ها، شرایط را برای تشدید خوردگی و افزایش نرخ خوردگی فراهم نموده بود.

۴- با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد که تیتانیم، سازوکار خوردگی در فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد را از حالت یکنواخت به موضعی میکروگالوانیکی تبدیل می‌نماید. این امر به دلیل توانایی تیتانیم در تشکیل پیل‌های میکروگالوانیکی (ذرات نجیب کاربیدی در کنار زمینه فعال) رخ داده بود.

۵- با بررسی سطوح مورد آزمایش فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد پس از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، مشخص شد که خسارات خوردگی در این فولاد به شکل حفره می‌باشد که با

15. Toor, I.U.H., Effect of Mn Content and Solution Annealing Temperature on the Corrosion Resistance of Stainless Steel Alloys, *Journal of Chemistry*, 2014 (2014) 1-8.
۱۶. سبزی، م. و معینی‌فر، ص.، بررسی تأثیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و کروم بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد آستنیتی منگنزدار هادفیلد، *فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی*، ۵ (۱۳۹۴) ۱۹-۲۸.
17. Annual book of ASTM standards, ASTM 128 A / 128 M, Standard specification for steel castings, austenitic manganese, ASTM Int., 1 (2012) 1-4.
18. Roberge, P.A., Handbook of Corrosion Engineering, 2th Edition, (2012) 632-764.
19. Lee, Y.K. and Choi, C.S., Driving Force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of γ in Fe-Mn Binary System, *Metallurgical and Material Transaction A*, 31 (2000) 355-360.
20. Hong, J.H., Lee, S.H., Kim, J.G. and Yoon, J.B., Corrosion behaviour of copper containing low alloy steels in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 54 (2012) 174-182.
21. Zhang, H., Wang, D., Xue, P., Wu, L.H., Ni, D.R. and Ma, Z.Y., Microstructural evolution and pitting corrosion behavior of friction stir welded joint of high nitrogen stainless steel, *Materials & Design*, 110 (2016) 802-810.
22. Hou, R.Q. and et al., Localized Corrosion of Binary Mg-Ca Alloy in 0.9 wt% Sodium Chloride Solution, *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*, 29 (2016) 46-57.
23. Lim, M.L. C., Kelly, R.G. and Scully, J.R., Overview of Intergranular Corrosion Mechanisms, Phenomenological Observations, and Modeling of AA5083, *Corrosion*, 72 (2016) 198-220.