



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

بررسی رفتار خوردگی تنشی سه نوع فولاد خط لوله گاز در محیط های کربنات/ابی کربنات سدیم با pH بالا و نزدیک خنثی

پایان نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

سید عبدالصالح طلاکش

اساتید راهنما

دکتر احمد ساعتچی

دکتر محمد علی گلعداز



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته خوردگی و حفاظت مواد آقای سید عبدالصالح طلاکش
تحت عنوان

بررسی رفتار خوردگی تنشی سه نوع فولاد خط لوله گاز در محیط های کربنات ابی کربنات سدیم با pH
بالا و نزدیک خنثی

در تاریخ ۱۳۸۷/۲/۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهائی قرار گرفت.

دکتر احمد ساعتچی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر محمد علی گلغذار

۲- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حشمت الله دهکردی

۳- استاد داور

دکتر کیوان رئیسی

۳- استاد داور

دکتر مرتضی شمعیان

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تشر و قدردانی

بر خود لازم می دانم از زحمات و تلاش های دلسوزانه و مستمر اساتید گرامی جناب آقایان دکتر ساعتچی و دکتر گلعداز که همواره راهنمای بنده در طول مدت انجام پروژه بوده اند، سپاسگزاری نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه
صنعتی اصفهان است.

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم

چکیده

ترک خوردن ناشی از خوردگی و تنش یا به اختصار خوردگی تنشی (SCC) یکی از مهمترین عوامل تخریب خطوط لوله فولادی گاز مدفون در خاک می باشد. در این پژوهش رفتار خوردگی تنشی فولادهای خط لوله API انواع X42، grade B و X65 در محلول کربنات سدیم/ بی کربنات سدیم در دو pH بالا و نزدیک خنثی و در دو دمای محیط و 60°C با استفاده از آزمون های کرنش ثابت و نرخ کرنش آهسته (SSRT) در شرایط پتانسیل آزاد خوردگی بررسی شد. مطالعه نحوه جوانه زنی ترک با میکروسکوپ نوری در نمونه های آزمون کرنش ثابت نشان داد که در محیط pH بالا پس از مدت 10 ماه ترک ایجاد نشده و نمونه ها فقط دچار حفره شده بودند؛ اما نمونه های مربوط به pH نزدیک خنثی در مدت 5 ماه دچار ترک شده بطوریکه در همه نمونه ها HAZ بیشترین حساسیت و فلز جوش کمترین حساسیت را در برابر SCC داشت. همچنین در بررسی های میکروسکوپی بر روی نمونه ها دیده شد که ترک ها عمدتاً در محل آخال ها و مرزهای بین فازی جوانه زنی و رشد می کنند. نتایج آزمون SSRT نشان داد که فولادهای خط لوله در محلول های با pH نزدیک خنثی و pH بالا نسبت به SCC حساس هستند. همچنین با بالا رفتن دما، حساسیت به SCC افزایش می یابد. بررسی سطح مقطع شکست نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داد که نمونه آزمایش شده در هوا دارای مقطع شکست نرم بوده در حالیکه در همه نمونه های آزمایش شده در محلول خورنده، مناطق شکست ترد حاوی کلیواژ نیز مشاهده شد. همچنین دیده شد که در نمونه های آزمایش شده در pH بالا ترک ها بصورت بین دانه ای پیشرفت می کنند و جوانه زنی ترک در آن ها بصورت حفره بود؛ در حالیکه در نمونه های شکسته شده در محلول با pH نزدیک خنثی ترک عمدتاً بصورت درون دانه ای همراه با میکروت ترک های ثانویه ظاهر شده بود. نتایج آزمون های الکتروشیمیایی و اندازه گیری غلظت هیدروژن جذب شده به درون فولاد نشان داد که در فرایند SCC فولاد خط لوله در محلول pH نزدیک خنثی هیدروژن نقش اساسی داشته و با افزایش نرخ انحلال فلز باعث ایجاد SCC می گردد.

فصل اول

مقدمه

اخیراً استفاده از فولادهای کم آلیاژ پراستحکام (HSLA) در صنایع نفت و گاز، برای ساخت خطوط لوله و مخازن نگهداری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این امر بدون شک به خواص مکانیکی مناسب این آلیاژها مرتبط است. از جمله این خواص می توان به استحکام کششی، چقرمگی و مقاومت به ضربه بالا، قابلیت جوشکاری و شکل پذیری مناسب، مقاومت در برابر خوردگی و ترک خوردگی و از طرف دیگر ارزان بودن آن ها نسبت به فولادهای پرآلیاژ اشاره کرد. از این رو با وجود این فولادها در برخی از موارد نیاز صنایع نفت و گاز به فولادهای آلیاژی مرتفع شده که این موضوع از نظر اقتصادی نیز پیامدهای بسیار خوبی را به همراه داشته است. از طرف دیگر معضل استفاده از فولادهای ساده کربنی و یا فولادهای ساختمانی جهت ساخت تجهیزات، که منجر به طراحی آنها با ضخامت زیاد می شد نیز با حضور فولادهای مذکور برطرف شده است. فولادهای استاندارد API که اغلب جهت ساخت خطوط لوله انتقال نفت و گاز و مخازن نگهداری فرآورده های نفتی به کار برده می شوند را می توان زیر مجموعه ای از فولادهای پراستحکام کم آلیاژ دانست. این استاندارد توسط انستیتوی نفت آمریکا منتشر شده است و در آن ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی مورد نیاز جهت ساخت این فولادها ارائه شده است.

عبور گاز همراه با رطوبت از درون لوله و شرایط خاص آن که مربوط به نوع منبع گاز می باشد می تواند سبب بروز خوردگی های مختلف در درون لوله شود. در سطح بیرونی نیز این لوله ها در مجاورت خاک های مختلف قرار دارد که همین امر می تواند سبب بروز خوردگی در سطح بیرونی لوله و تخریب آن شود. تخریب لوله به هر دلیلی که باشد سبب نشت گاز از درون آن می شود که خطرات جبران ناپذیری را به دنبال خواهد داشت.

یکی از انواع مختلف خوردگی هایی که ممکن است بر روی فولاد خط لوله بروز کند ترک خوردگی تنشی (SCC) است. در این حالت تأثیر همزمان تنش و خوردگی سبب تخریب آلیاژ می شود. اولین مورد SCC در خطوط لوله گاز، در سال ۱۹۶۵ گزارش شد. از آن زمان به بعد SCC به عنوان یکی از مهمترین عوامل تخریب خطوط لوله شناخته شده است. گزارش های زیادی در رابطه با SCC در خطوط لوله در کشورهای استرالیا، کانادا، عراق، ایتالیا، پاکستان، عربستان سعودی، اتحادیه جماهیر شوروی سابق و ایالات متحده وجود دارد. ایران نیز با دارا بودن بیش از ۳۰۰۰۰ کیلومتر خط لوله انتقال گاز از آسیب های ناشی از این پدیده در امان نبوده است.

تاکنون دو نوع SCC در سطح خارجی خطوط لوله مدفون در خاک مشاهده شده است. نوع اول، SCC بین دانه ای (IGSCC) است که معمولاً pH SCC بالا یا SCC کلاسیک نامیده می شود. در این نوع SCC ترک ها عمدتاً بین دانه ای است و در محیط کربنات-بی کربنات غلیظ با pH تقریبی ۹ تا ۱۱ رخ می دهد. نوع دیگر، SCC درون دانه ای (TGSCC) بوده که با عنوان pH SCC نزدیک خنثی یا pH SCC پایین شناخته می شود. در این حالت pH محیط خورنده در حدود ۶ تا ۷/۵ بوده و ترک ها معمولاً بصورت درون دانه ای بوجود می آیند.

در اغلب پژوهش های انجام شده در مورد pH SCC بالا، انحلال انتخابی مرزدانه ها در حالیکه خود دانه در حالت غیرفعال قرار دارد، به عنوان مکانیزم این پدیده گزارش شده است. هرچند برای شناخت علت جوانه زنی و رشد ابتدایی ترک در مرزدانه ها، به بررسی های بیشتر نیاز است. برخلاف pH SCC بالا، مکانیزم دقیق pH SCC نزدیک خنثی هنوز بطور کامل شناخته نشده است و تئوری های مختلف ارائه شده برای این پدیده اهمیت پرداختن به این موضوع را روشن می سازد.

هدف از این تحقیق بررسی دو نوع مختلف pH SCC بالا و pH SCC نزدیک خنثی در فولاد های خط لوله API و و ارایه پیشنهاد هایی در زمینه مکانیزم های آن ها است. بنابراین جوانه زنی و رشد ابتدایی ترک، در دو نوع فولاد خط لوله API یعنی X42 و Grade B، در فلز پایه، جوش و منطقه تحت تأثیر حرارت (HAZ) مطالعه شد. این بخش از آزمایش ها با استفاده از آزمون SCC با بارگذاری به روش کرنش ثابت در محلول های pH بالا در دو دمای مختلف و محلول pH نزدیک خنثی انجام شد و مطالعات میکروسکوپی در سطح نمونه ها صورت گرفت. در ادامه حساسیت به SCC فولاد خط لوله X65 با استفاده از آزمون کشش با نرخ کرنش آهسته (SSRT) در دو محلول pH بالا و pH نزدیک خنثی در دو دمای مختلف اندازه گیری و سطح شکست نمونه ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. جهت بررسی نقش هیدروژن در pH SCC نزدیک خنثی از شارژ کاتدی هیدروژن و اندازه گیری جریان اکسیداسیون آن استفاده شد. در نهایت برای تعیین مکانیزم های SCC، آزمون های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و ولتامتری سیکلی بکار گرفته شد. در فصل های بعدی هر کدام از این بخش ها بطور مفصل تشریح خواهد شد.

فصل دوم مرور مطالعاتی

۲-۱. ترک در اثر خوردگی توأم با تنش

به شکست ترد (انهدام ناگهانی) فلزات و آلیاژهای انعطاف پذیر تحت تاثیر همزمان تنش های کششی و محیط خورنده، ترک ناشی از خوردگی توأم با تنش (SCC)^۱ یا به اختصار خوردگی تنشی گفته می شود [۱]. فلزات و قطعات صنعتی که در معرض این فرایند قرار می گیرند، تحت تأثیر شرایط حاکم بر بکارگیری فلز دچار شکست می شوند. این شرایط شامل حضور یک محیط خورنده و یک تنش کششی به مقدار کافی به عنوان دو عامل اصلی و معمولاً یک شرایط متالورژیکی خاص به عنوان عامل جانبی می باشد. این پدیده یکی از مخرب ترین فرایندهای خوردگی است، زیرا شکست در اثر این نوع خوردگی فاجعه آمیز بوده و زمان وقوع آن مشخص نیست [۲].

در حین وقوع پدیده SCC، ترک هایی درست عمود بر جهت تنش های کششی بر روی سطح ایجاد می شود و نهایتاً بر اثر تداوم حضور دو عامل مذکور شکست اتفاق می افتد. سطوح شکسته شده شامل دو منطقه هستند، یک منطقه شکست ترد که در اثر انتشار ترک های خوردگی به وجود می آید و یک منطقه شکست نرم که در اثر شکست مکانیکی ایجاد شده است [۱].

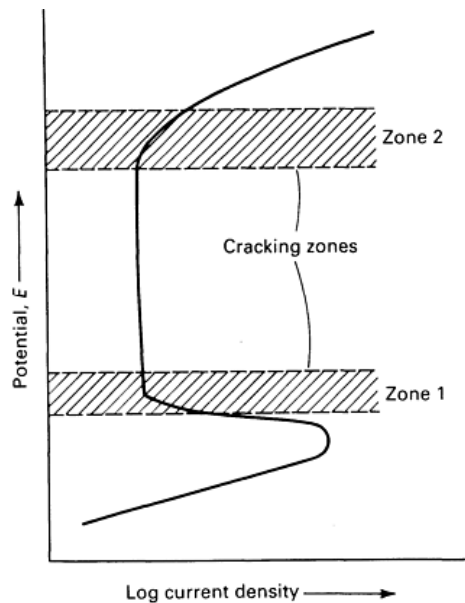
عوامل مهمی که در SCC دخالت دارند عبارتند از: درجه حرارت، ترکیب شیمیایی محلول، ترکیب شیمیایی و ساختمان کریستالی فلز و حضور تنش کششی. به طور کلی افزایش میزان تنش زمان شکست را کاهش می دهد. برای هر آلیاژی یک سطح تنش وجود دارد که در کمتر از آن شکست اتفاق نمی افتد. این حد تنش بستگی به درجه حرارت ترکیب شیمیایی فلز و ترکیب شیمیایی محیط دارد. به طور کلی حد تنش مجاز برای کلیه آلیاژها بین ۱۰ تا ۷۰ درصد تنش تسلیم است. بنابراین معیار اصلی تنش هایی که منجر به ترک

¹ Stress Corrosion Cracking

خوردن ناشی از خوردگی تنش می شوند این است که اولاً از نوع کششی باشند و ثانیاً مقدار آنها از تنش مجاز بالاتر باشند. این تنش ها می توانند تنش طراحی، تنش باقیمانده، تنش حرارتی، تنش جوشکاری و یا حتی تنش های ناشی از محصولات خوردگی باشند [۱ و ۳ و ۴].

نکته ای که در رابطه با انهدام های ناشی از خوردگی تنش وجود دارد آن است که اساساً همه سیستم های فلز- محیط خورنده موجب بروز انهدام نخواهند شد، بلکه صرفاً بعضی از آلیاژها در بعضی از سیستم ها حساسیت نشان می دهند و در سیستم های دیگر ممکن است تنها پس از یک عملیات حرارتی خاص حساسیت پیدا کنند و در غیر این صورت نسبت به انهدام مصونیت دارند. به عنوان مثال فولادهای زنگ نزن و بعضی از آلیاژهای آلومینیم در محیط های کلردار ترک می خورند ولی محیط های آمونیاکی تأثیری بر روی آن ها ندارند و یا برنج ها در محیط آمونیاکی ترک می خورند ولی در محیطهای کلردار دچار ترک نمی شوند [۳-۵].

در حالت کلی برای ایجاد خوردگی تنش به محیطی نیاز است که آلیاژ در آن محیط در شرایط فعال^۱ - غیرفعال^۲ قرار داشته باشد. زیرا اگر حالت غیرفعال وجود نداشته باشد، آلیاژ فقط دچار خوردگی عمومی می شود. از طرفی اگر آلیاژ در شرایط غیرفعال کامل قرار داشته باشد نیز خوردگی تنش بوجود نمی آید. محدوده ایجاد SCC در شکل ۲-۱ توسط خطوط مورب نشان داده شده است. این محدوده می تواند با توجه به نرخ کرنش تا حدودی تغییر نماید [۴]. بنابراین عجیب نیست که در مورد فلزاتی مانند فولاد زنگ نزن آستنیتی که در حالت طبیعی پوسته غیرفعال قوی دارد، برای ایجاد SCC به یون های مخرب مانند هالید ها نیاز باشد. در صورتی که فلزاتی مانند فولاد ساده کربنی که در شرایط طبیعی بصورت فعال هستند، در محیط هایی همراه با بازدارنده های آندی مانند نیترات ها، کربنات ها و فسفات ها دچار SCC می شوند [۲].



شکل ۱-۲. منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و مقادیر پتانسیلی که در آن SCC رخ می دهد [۵].

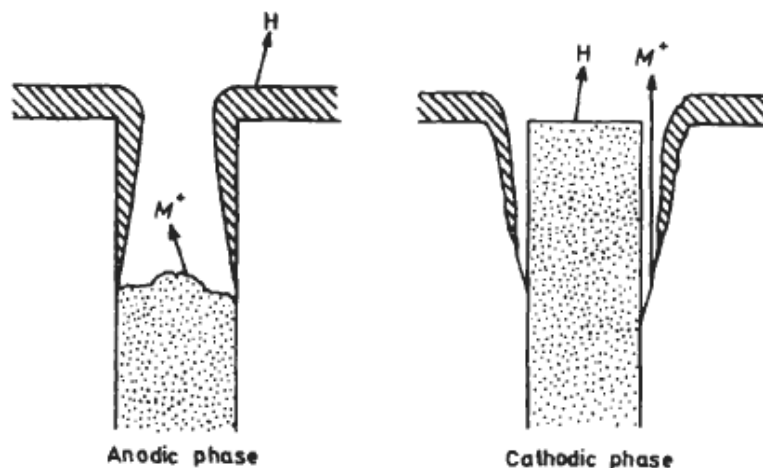
¹ active
² passive

۲-۲. مکانیزم های خوردگی تنشی

همان طور که اشاره شد وقوع خوردگی تنشی نیاز به حضور همزمان یک ماده خورنده و یک تنش کششی دارد، اما اینکه چگونه این دو پارامتر تحت تأثیر یکدیگر واقع شده و باعث ایجاد ترک می شوند موضوعی است که مورد مطالعه بسیاری از محققین قرار گرفته و مکانیزم های متعددی در مورد آن پیشنهاد شده است. یکی از مهمترین نظریه های ارائه شده در زمینه مکانیزم های خوردگی تنشی، نظریه پارکینز^۱ است. بر اساس این نظریه، در ارتباط با خوردگی تنشی یک تئوری ثابت برای شکست فلزات و آلیاژها تحت شرایط مختلف وجود ندارد و همواره با یک طیف پیوسته از تئوری های مختلف در این زمینه روبه رو هستیم. در این حالت از یک طرف، با تئوری هایی سر و کار داریم که از جنبه های مکانیکی اهمیت دارند و در طرف دیگر مکانیزم هایی وجود دارد که جنبه های الکتروشیمیایی و خوردگی آن مهم است [۵ و ۸]. در طیف پیوسته اشاره شده عمدتاً سه تئوری وجود دارد:

الف. مسیر فعال از قبل موجود^۲

ساختمان میکروسکوپی بعضی از آلیاژها ممکن است شامل فازهای جدا شده و یا رسوبات در مرز دانه ها باشد که منجر به تشکیل پیل های گالوانیکی موضعی گردد. این رسوبات در مرز دانه ها می تواند به عنوان یک مسیر فعال برای بروز ترک خوردن ناشی از خوردگی تنشی عمل نماید. فاز جدا شده یا رسوب ممکن است به عنوان آند عمل نموده و یا به عنوان کاتد منجر به انحلال زمینه مجاور خود گردد (شکل ۲-۲). خصوصاً در صورتی که رسوب تشکیل شده در مرز دانه ها بصورت پیوسته باشد، یک حساسیت آشکار در برابر خوردگی مرز دانه ای وجود خواهد داشت که در حضور تنش فعال می شود. لازم به توضیح است که حساسیت در برابر خوردگی مرز دانه ای به تنهایی دلیلی برای حساسیت در برابر خوردگی تنشی به حساب نمی آید، چون برای وقوع خوردگی تنشی لازم است که وقوع خوردگی مرز دانه ای توسط اعمال تنش مورد حمایت واقع شود [۵-۷].



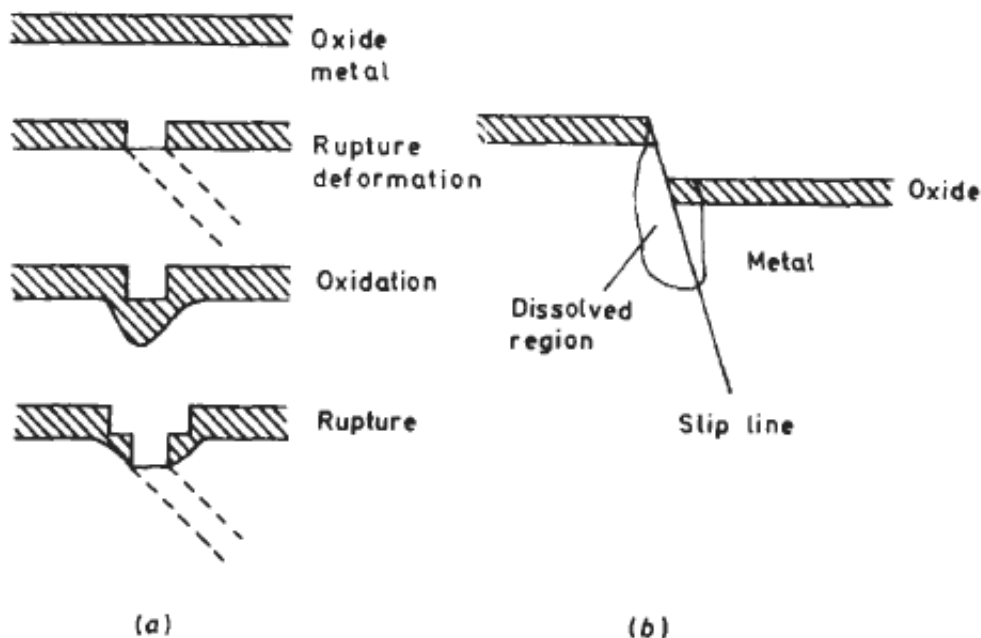
شکل ۲-۲. مکانیزم مسیر فعال از قبل موجود [۷]

¹ Parkins

² Pre-existing active path

(ب) مسیر فعال ایجاد شده توسط کرنش^۱

در مواقعی که مسیرهای فعال از قبل وجود ندارند و یا در صورت حضور غیر فعال هستند، پاره شدن یک فیلم سطحی محافظ و قرار گیری فلز عاری از فیلم در معرض محیط خورنده، به عنوان دومین مکانیزم انتشار ترک وارد عمل می شود. بنابراین تنش (یا به عبارت صحیح تر کرنش پلاستیک) منجر به پارگی فیلم محافظ می شود که به موجب آن فلز فعال در معرض محیط خورنده قرار می گیرد. در این حالت مسیر فعالی که ترک در امتداد آن انتشار می یابد مسیری است که به طور متناوب با پاره شدن فیلم محافظ و تشکیل مجدد فیلم به وجود می آید (شکل ۲-۳). انتظار می رود چنین مکانیزمی منجر به وقوع ترک های بین دانه ای گردد. در این حالت خصوصیات مربوط به تغییر شکل پلاستیک در فلز اهمیت ویژه ای دارد. اگر چه این خصوصیات توسط حضور فیلم به سهولت تحت تأثیر قرار می گیرد، برای اینکه فلز عاری از فیلم بتواند در تماس با محیط خورنده قرار گیرد لازم است اولاً کرنش های پلاستیک باعث ایجاد پله های لغزش گردیده، ثانیاً پله ها موجب شکست فیلم گردد. ارتفاع پله های لغزش^۲ نیز نقش مهمی دارند. در ایجاد پدیده خوردگی تنشی تغییر شکل های مربوط به پله های لغزش بزرگ احتمالاً مؤثرتر از زمانی است که پله های ظریف ایجاد شوند. در هر صورت برای شکست فیلم لازم است ارتفاع پله های لغزش بزرگتر از ضخامت فیلم باشد. در این نظریه دو مدل وجود دارد، یکی مدل شکست فیلم محافظ و دیگری مدل انحلال و ایجاد پله لغزش [۶-۸].



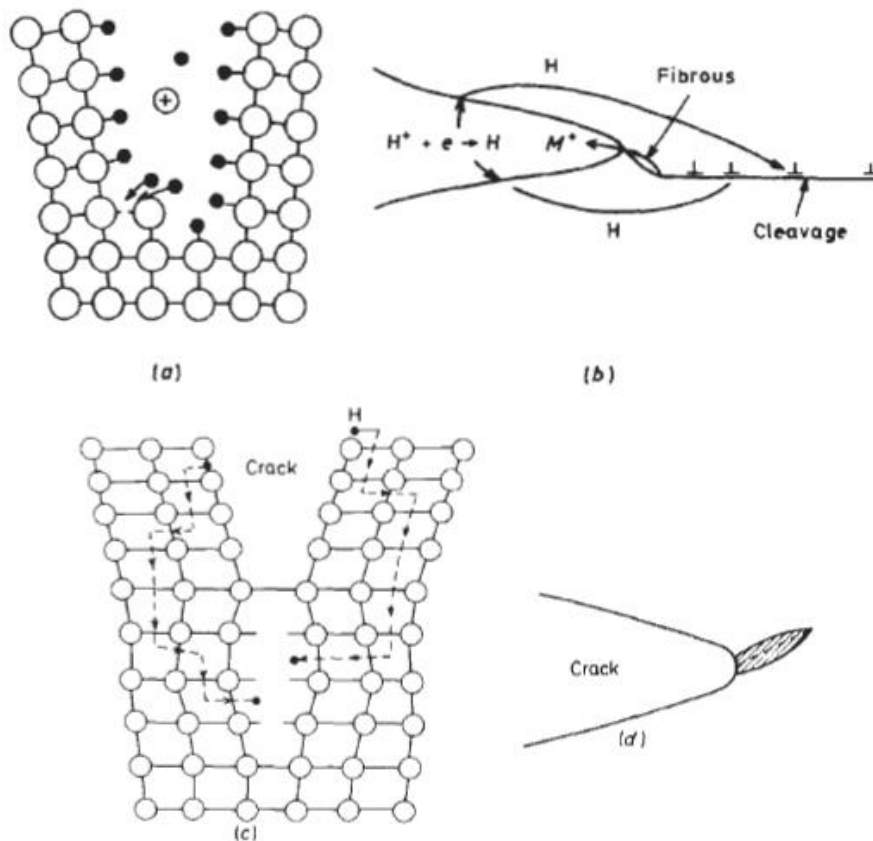
شکل ۲-۳. مکانیزم مسیر فعال ایجاد شده توسط کرنش (a) مدل پارگی فیلم (b) مدل انحلال پله لغزش [۷].

¹ Strain-generated active path

² Height of the slip step

ج) تردی فلز در منطقه نوک ترک

با توجه به این نظریه اگر اجزای خاصی از محیط در محل هایی حضور یابند که از نظر تنش در موقعیت بحرانی قرار دارند، باعث کاهش انرژی سطحی و تنش لازم برای شکست می شوند. از طرف دیگر اجزای فوق ممکن است قادر به نفوذ در داخل فلز و تشکیل فازهای تردی مانند هیدرید در نوک ترک باشند. همچنین ممکن است فرایند جذب در بعضی از مناطق جلوی ترک رخ دهد که در این حالت شرایط تنش یا کرنش برای جوانه زنی یک ترک جدید فراهم می شود. در مورد آخر معمولاً هیدروژن به عنوان تنها جزیی محسوب می شود که می تواند سریعاً به داخل شبکه نفوذ کرده و سرعت های رشد ترک مشاهده شده در آزمایش های خوردگی تنشی را موجب شود (شکل ۲-۴). در حالت کلی، کاهش انرژی سطحی را می توان به عنوان عامل تشریح کننده کلیه موارد ترک خوردن ناشی از خوردگی تنشی در نظر گرفت [۵]، ۸ و ۹].



شکل ۲-۴. مکانیزم مربوط به تردی فلز (a) جذب در نوک ترک (b) جذب هیدروژن (c) گسستگی ناشی از هیدروژن (d) رشد ترک در ذرات هیدرید ترد تشکیل شده در نوک ترک [۷].

با توجه به نظریه های مذکور دو مکانیزم عمده در ارتباط با خوردگی تنش اراشه شده است. یکی مدل انحلالی و دیگری مدل های مکانیکی که هر کدام از این مدل ها به زیر مجموعه هایی تقسیم می شود [۵، ۸].

یکی از اولین تئوری های اراشه شده در زمینه خوردگی تنش تئوری دیکس^۱ می باشد که در سال ۱۹۴۰ اراشه شد. در این تئوری برای ایجاد خوردگی تنش سه شرط وجود دارد [۵ و ۸]:

۱- وجود یک مسیر کم و بیش فعال یا مستعد به خوردگی که اصطلاحاً یک محل موضعی آندی به آن اطلاق می شود.

۲- اعمال یک تنش نسبتاً زیاد

۳- حضور یک محیط خوردنده

در حالی که نقش عوامل اول و سوم در این تئوری کاملاً مشخص بوده، در مورد نقش تنش دو نظریه اراشه شده است. نظریه اول بدین صورت است که تنش باعث شکستن فیلم سطحی شده و نواحی عاری از فیلم ایجاد می کند که این نقاط به عنوان نواحی فعال تر یا آندی عمل کرده و خوردگی در این نقاط متمرکز می شود. نظریه دوم این است که نقش تنش تغییر شکل پلاستیک در انتهای مسیرهای فعال است و در حقیقت ایجاد تمرکز تنش و پیشرفت سریع ترک در امتداد صفحات خاص کریستالوگرافی می باشد [۵، ۸].

۲-۱-۲-۲. مدل انحلال آندی

مکانیزم خوردگی تنش که توسط مدل انحلال آندی بیان می شود شامل خوردگی تنش بین دانه های یک مسیر فعال و مدل پارگی فیلم می باشد. مسیر فعال بین دانه ای خوردگی تنش نتیجه اختلاف ترکیب شیمیایی در مرز دانه ها است و سرعت ترک می تواند توسط رابطه فاراده بیان شود [۸]:

$$\frac{da}{dt} = \frac{I_a M}{Z \cdot f \cdot p} \quad (1-2)$$

که در آن I_a دانسیته جریان آندی، M وزن اتمی، Z ظرفیت، f ثابت فاراده و p چگالی ماده است. این معادله با در نظر گرفتن این مطلب که نوک ترک به صورت بدون فیلم محافظ بوده و دیواره ترک غیر فعال باقی می ماند بیان می شود و برای بسیاری از ترکیبات محیط / آلیاژ قابل کاربرد می باشد. مدل پارگی فیلم محافظ با در نظر گرفتن اینکه تنش در نوک ترک باعث باز شدن نوک ترک و پارگی فیلم محافظ سطحی می شود بیان می گردد. سپس فلز بدون فیلم سریعاً انحلال یافته و در نتیجه رشد سریع ترک رخ می دهد. در اینجا اصولاً دو ایده مطرح می شود؛ یکی اینکه نوک ترک بدون فیلم باقی می ماند، زیرا سرعت انحلال بیشتر از سرعت غیرفعال شدن مجدد است و دیگر این که نوک ترک کاملاً غیرفعال شده و به طور متناوب به وسیله پله های لغزش^۲ دچار شکست می شود. اگر چه شواهد قابل بحثی برای هر دو مکانیزم

¹ Dix

² Slip Steps

پیدا شده و نشانه های پیشرفت ترک روی هر دو سطح شکست بین دانه ای و درون دانه ای مشاهده شده است، اما چون سطح شکست خوردگی تنش درون دانه ای حاوی مناطق کلیواژ^۱ نیز می باشد که خیلی دقیق با طرف دیگر شکست تطابق دارد، به نظر می رسد که مدل انحلال و پارگی فیلم محافظ برای ترک های درون دانه ای چندان قابل قبول نمی باشد [۵ و ۸].

۲-۲-۲. مدل شکست مکانیکی

چندین مدل وجود دارد که در این دسته بندی قرار می گیرد. این مدل ها شامل مدل خوردگی تونلی، مدل پلاستیسیته افزایش یافته در اثر جذب سطحی، مدل شکست ترد در اثر جذب سطحی و مدل تردی هیدروژنی می باشد [۸]. در بین این تئوری های ذکر شده یکی از مدل های ارایه شده برای خوردگی تنش فولاد، مدل تردی هیدروژنی است که در ادامه به بررسی آن می پردازیم.

مدل تردی هیدروژنی:

این مکانیزم مستلزم ورود هیدروژن به درون فلز و تاثیر گذاشتن به یکی از دو صورت زیر است [۵، ۸ و ۹]:

۱- تشکیل هیدرید فلزی

۲- اثر گذاشتن بر روی نایجابی های فعال و کاهش فعالیت آنها با متوقف کردن آنها.

در این شرایط اگر جسم تحت یک تنش مناسب قرار داشته باشد، امکان خوردگی تنش وجود دارد. هیدروژن مورد نیاز در اثر واکنش بین فلز عاری از فیلم سطحی و محیط به وجود می آید. هیدروژن به صورت اتمی نفوذ و تأثیر خود را می گذارد. در ناحیه تأثیر گذاشته شده ترک می تواند فاصله معینی را پیشرفت نماید. هنگامی که ترک از ناحیه غنی از هیدروژن عبور کرد، متوقف شده و تا لحظه رسیدن به شرایط مناسب از نظر غلظت هیدروژن پیشرفت ترک رخ نمی دهد. با توجه به اینکه در مرحله ای از فرایند که فیلم سطحی می شکند و قبل از ترمیم آن هیدروژن باید تولید و جذب سطحی شده و به داخل فلز نفوذ نماید تا تردی هیدروژنی به وجود آید پارامترهای زیر دارای اهمیت می باشند:

الف- نرخ تولید فلز عاری از فیلم محافظ سطحی

ب- نرخ تشکیل فیلم محافظ سطحی

ج- سینتیک تولید هیدروژن

د- نرخ نفوذ هیدروژن به داخل فلز

ه- ترکیب شیمیایی محیط

با توجه به این مکانیزم، برای ایجاد خوردگی تنش باید سرعت نفوذ هیدروژن به درون فلز نسبت به سرعت پیشرفت ترک بالا باشد.

در ارتباط با نقش هیدروژن در ایجاد خوردگی تنش فولاد تحقیقات بسیار زیادی صورت گرفته است و اثرات مختلفی در این زمینه ارائه شده است که تعدادی از این اثرات عبارتند از [۵، ۸ و ۹]:

¹ Cleavage

افزایش پلاستیسیته موضعی، تشکیل هیدریدهای ترد، کاهش استحکام پیوستگی پیوندهای فلزی، جوانه زنی حفره های ریز، تحت فشار قرار گرفتن حفره ها به وسیله حباب های هیدروژن، رشد ترک به وسیله حباب های هیدروژن و ترک های ایجاد شده در فیلم غیرفعال.

۲-۳. خوردگی تنشی فولاد ساده کربنی

برای بررسی کامل خوردگی تنشی در فولادهای ساده کربنی، بایستی جنبه های ترمودینامیکی و سینتیکی فرایند به دقت مطالعه شوند. در جنبه های ترمودینامیکی امکان رخداد SCC بررسی می شود؛ در حالیکه در سینتیک SCC نرخ رشد ترک مطالعه می گردد [۵ و ۸].

۲-۳-۱. ترمودینامیک خوردگی تنشی

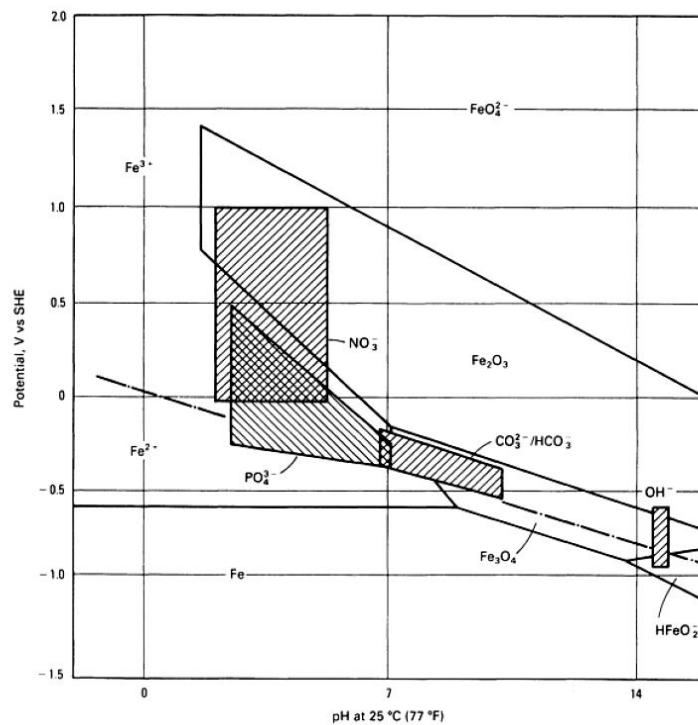
شرایط ترمودینامیکی لازم برای اینکه SCC از نوع انحلال آندی رخ دهد، امکان انحلال یا اکسیداسیون فلز از لحاظ ترمودینامیکی در الکترولیت مورد نظر و پایداری ترمودینامیکی فیلم غیرفعال می باشد. در بحث ترمودینامیک فرایند، مطالعه نمودارهای پتانسیل-pH یا پوره^۱ می تواند به ما کمک بسیاری نماید. در این نمودارها شرایطی که در آن تشکیل فیلم و یا اکسیداسیون فلز رخ می دهد، تشریح می شود. مثالی از این نمودارها مربوط به فولاد ساده کربنی در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.

همانطور که دیده می شود، SCC در پتانسیل و pH هایی رخ می دهد که فیلم های مگنتیتی، کربناتی و یا فسفاتی پایدار بوده در حالیکه گونه های Fe^{2+} و $HFeO_2^-$ نیمه پایدارند. تأثیر بسیاری از پارامترهای محیطی مانند pH، غلظت اکسیژن و دما بر شرایط ترمودینامیکی SCC می تواند به اثر آن ها بر نمودارهای پتانسیل-pH و یا به پتانسیل ماده نسبت به مناطق مختلف پایداری مربوط باشد [۵].

به کمک نمودار پتانسیل-pH فولاد ساده کربنی در آب $25^\circ C$ که در شکل ۲-۶ نشان داده شده، اثر تغییرات pH و غلظت اکسیژن می تواند بررسی شود. کاهش pH از ۹ به ۶ در پتانسیل ۰/۲۷- نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن (SHE)^۲، فولاد را از منطقه پایداری به ناحیه خوردگی فعال انتقال می دهد. براساس معیارهای ترمودینامیکی برای ایجاد شرایط پایداری و خوردگی فعال بطور همزمان، pH بحرانی بایستی برابر با ۷ باشد. در این شرایط با افزایش pH، به علت افزایش در پایداری فیلم غیرفعال، حساسیت به SCC کم می شود. همچنین در pH های پایین تر به علت کاهش پایداری فیلم غیرفعال، خوردگی عمومی شدت می یابد. تغییرات غلظت اکسیژن نیز پتانسیل الکترود را تغییر می دهد، بطوریکه با افزایش غلظت اکسیژن شرایط اکسید کنندگی شدید می شود [۵].

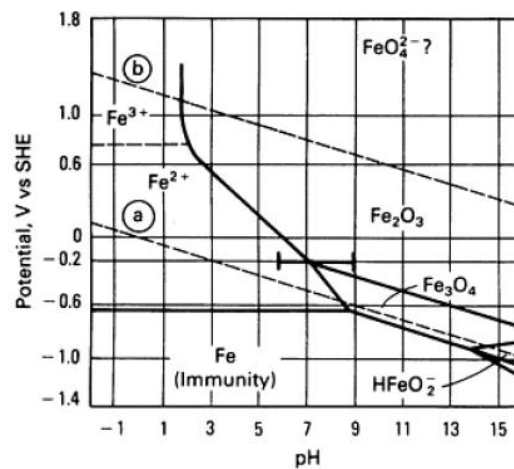
¹ Pourbaix diagram

² Standard hydrogen electrode



شکل ۲-۵. ارتباط بین شرایط پتانسیل-pH برای حساسیت به ترک خوردن فولاد کربنی در محیط های مختلف و مناطق پایداری گونه های مختلف [۵ و ۶].

در مواردی که خوردگی تنش توسط مکانیزم رشد ترک ناشی از هیدروژن^۱ ایجاد می شود، جنبه ترمودینامیکی این پدیده با خط احیای هیدروژن ارتباط دارد که در شکل ۲-۶ با خط تیره a نشان داده شده است. احیای هیدروژن بر روی فولاد در آب با دمای ۲۵°C فقط در زیر این خط اتفاق می افتد. بنابراین با کاهش pH محدوده پتانسیلی که هیدروژن لازم برای رشد ترک وجود دارد، افزایش می یابد [۵].



شکل ۲-۶. منحنی پوربه فولاد ساده کربنی در آب با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد [۵].

^۱ Hydrogen- induced crack growth

فولادهای ساده کربنی بر خلاف آلیاژهای آلومینیوم و فولادهای زنگ نزن، در محلول های آبی خنثی در حالت فعال قرار دارند. افزایش pH و بالابردن پتانسیل بوسیله اضافه کردن نیترات، مطابق با نمودار پتانسیل-pH (شکل ۲-۶) موجب تشکیل یک فیلم سطحی مگنتیتی (Fe_3O_4) می شود. در این شرایط هرگونه نقصی در فیلم غیرفعال باعث آند شدن آن بخش از فولاد در تماس با محلول شده و در کنار بقیه سطح غیرفعال به عنوان کاتد، موجب ایجاد حملات موضعی و شرایط مناسب برای SCC می گردد [۵].

ترک بین دانه ای ذاتاً با ساختار فلز در حاشیه مرز دانه ها ارتباط دارد. تفسیرهای موجود در این زمینه به دو موضوع نه الزاماً جدا از هم اشاره کرده اند که یکی مربوط به حالت فعال آندی ناشی از رسوب گذاری انتخابی فازهای بین فلزی در مرزها و دیگری در ارتباط با ورود هیدروژن آزاد شده در شرایط کاتدی در مرز دانه ها می باشد. جدایش ناخالصی ها مانند فسفر، گوگرد، کربن و سیلیسیم در مرز دانه می تواند باعث ایجاد مرز دانه هایی حاوی تا ۵۰ درصد ناخالصی در منطقه ای به ضخامت ۱ تا ۲ نانومتر گردد. این ناخالصی ها می توانند خواص مکانیکی و خوردگی مرز دانه را تغییر داده و باعث ایجاد ترک ناشی از انحلال آندی و یا احتمالاً شکست مکانیکی گردند [۵ و ۸].

محققان نشان داده اند که در فولاد ساده کربنی با ساختار آنیل شده یا نرماله، مقدار کربن تأثیر زیادی بر افزایش حساسیت فولاد به ترک خوردگی بین دانه ای دارد. اگرچه اهمیت مقدار کربن در حساسیت به SCC کاملاً تأیید شده، اما در مورد چگونگی تأثیر این عنصر نظرات مختلفی ارائه شده است. فلیس^۱، اسکالی^۲، لانگ^۳ و یولیک^۴ اثر کربن را بر خواص مکانیکی فولاد بررسی کردند و از این طریق به تشریح اثر کربن بر ترک خوردگی تنش فولاد پرداختند؛ اما برخی محققان دیگر در تحقیقات خود اثر الکتروشیمیایی این عنصر را مطالعه کردند [۳، ۵، ۸ و ۹].

۲-۳-۲. سینتیک خوردگی تنش

برای بررسی خوردگی تنش یک آلیاژ در یک محیط خاص علاوه بر ترمودینامیک موضوع، شرایط سینتیکی نیز بایستی در نظر گرفته شود. زیرا در صورت سرعت کند فرایند علیرغم اینکه از لحاظ ترمودینامیکی وقوع SCC امکان پذیر باشد، عمر قطعه مورد نظر می تواند تا حد کافی زیاد باشد. مشابه شرایط ترمودینامیکی، در سینتیک رشد ترک نیز پارامترهایی مانند پتانسیل، pH، غلظت اکسیژن و دما تأثیر زیادی دارند. واکنش های نوک ترک و مرحله تعیین کننده سرعت رشد ترک به آلیاژ و محیط خورنده بستگی دارد.

در رابطه با مرحله رشد ترک، دو دسته مکانیزم شامل مکانیزم های مربوط به انحلال آندی و مکانیزم های مرتبط با مدل های مکانیک شکست در نظر گرفته می شود. در شرایط رشد ترک بر اثر انحلال آندی، کل رشد ترک به کل انتقال بار در نوک ترک وابسته است. در این حالت سرعت رشد ترک تابعی از دانسیته

¹ Flis

² Scully

³ Lung

⁴ Uhliq

جریان نوک ترک می باشد. در مدل مکانیک شکست، کل رشد ترک از کل انتقال بار در نوک ترک تجاوز می کند، اما سرعت ترک خوردن هنوز ممکن است توسط دانسیته جریان نوک ترک کنترل شود [۵].

۲-۴. روش های ارزیابی خوردگی تنشی

خوردگی تنشی یک ارتباط متقابل بین ماده، محیط خورنده و تنش است. در بررسی های آزمایشگاهی خوردگی تنشی سعی می شود تا هر سه عامل ذکر شده، تا حد امکان مشابه با شرایط عملی بازسازی شود. اگرچه این شرایط برای دو عامل اول نسبتاً ساده است، اما در رابطه با تنش اعمالی شبیه سازی شرایط واقعی تنش در عمل تقریباً غیر ممکن است. اما با طراحی آزمون های مناسب می توان خطای ناشی از این اختلاف را به حداقل رساند [۵ و ۸].

۲-۴-۱. روش های تنش گذاری^۱

تا کنون روش های بسیار متنوعی برای تنش گذاری نمونه های خوردگی تنشی ارائه شده است بطوریکه نمی توان هیچ یک از این روش ها را بطور مطلق بر بقیه ترجیح داد و هر کدام در شرایط آزمایش مربوطه دارای مزایایی می باشد. انواع روش های بارگذاری بدون در نظر گرفتن شرایط نمونه (ساده یا شکاف دار) منجر به حالت های زیر در نمونه می گردد [۵ و ۸]:

(الف) کرنش یا تغییر مکان ثابت^۲

(ب) نیروی ثابت^۳

(ج) نرخ کرنش یا تغییر مکان ثابت^۴

روش بارگذاری کرنش ثابت به دلیل سادگی، از نظر نمونه سازی و طراحی سازه برای اعمال تنش معمولاً روشی ارزان محسوب می شود. این روش بارگذاری می تواند برای شبیه سازی تنش های ناشی از فرایند ساخت قطعه استفاده شود. روش بارگذاری نیروی ثابت می تواند برای بازسازی تنش های اعمالی یا کاری بکار رود. روش بارگذاری بصورت نرخ کرنش ثابت نیز به دلیل کوتاه بودن زمان آزمایش ها در مقایسه با روش های دیگر، در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اما دقت نتایج بدست آمده توسط این روش و امکان تعمیم آن ها با شرایط عملی، هنوز مورد بحث می باشد [۵ و ۸].

۲-۴-۲. انواع نمونه های آزمون خوردگی تنشی

کلیه نمونه های آزمایشات خوردگی تنشی با توجه به نوع بارگذاری و نوع نمونه به سه گروه اصلی تقسیم بندی می شوند [۵]: (۱) نمونه های ساده با بارگذاری ثابت^۵ (۲) نمونه های شکاف دار با بارگذاری ثابت (مکانیک شکست) (۳) نمونه های بارگذاری متغیر^۶ (آزمایش سرعت کرنش آهسته).

¹ Stressing

² Constant strain or deflection

³ constant load

⁴ constant strain or deflection rate

⁵ Static loading

⁶ Dynamic loading