

بررسی مسائل متالورژیکی در کاربرد هیدروژن

نوشته

مهدی طاهری

دانشیار دانشکده فنی

چکیده:

مسئله هیدروژن، از نقطه نظر تولید، نگهداری و کاربرد در محل برخورد علوم و تکنیک‌های متعددی قرار گرفته است. سهم هیدروژن در تولید انرژی نیز، در دنیا مرتباً در حال افزایش میباشد. مسائل متالورژیکی که نگهداری و کاربرد هیدروژن بوجود می‌آورد، موضوع پژوهشهای فشرده‌ای است که در طی سالهای اخیر بعمل آمده است.

در این مقاله، پس از مقدمه مختصری درباره اهمیت و آینده هیدروژن در جهان با توجه به آخرین نتایج بدست آمده، مسئله از دو دیدگاه اساسی یعنی قابلیت انحلال و دیفوزیون هیدروژن در فلزات و نیز شکنندگی هیدروژنی فلزات مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه- در سالهای اخیر، هیدروژن به عنوان ماده اولیه در صنایع مهم بویژه در صنایع شیمیائی، مثلاً در سنتز آمونیاک (تهیه کودهای ازته)، متانول، در تصفیه نفت (سولفورزدائی، کراکینگ و غیره) و در باز پخت هیدروژنی فولادها (احیاء اکسیدها و حذف کربن و کوگرد) تظاهر کرده است. در آینده کاربرد هیدروژن میتواند در حمل و نقل موتورهای حرارتی و پیل‌های احتراقی و نیز در ذوب آهن در احیاء کانه آهن توسط هیدروژن، بجای کربن، توسعه یابد. تعداد مقالاتی که در کنگره دوم جهانی هیدروژن در فلزات (پاریس - ژوئن ۱۹۷۷) ارائه گردیده دو برابر تعداد آنها در کنگره اول (پاریس-ژوئن ۱۹۷۳) بوده است. این سرگواه اهمیت روزافزون اینگونه پژوهشهاست.

بحران جهانی انرژی در سال ۱۹۷۳ و لزوم استفاده از هیدروژن به عنوان عامل انرژی صورت جدیدی از مسئله را طرح کرده و با وجود تاثیر زیانبخش هیدروژن بر روی فلزات، موضوع ذخیره کردن هیدروژن بصورت هیدروژن نیز اهمیت بیشتری به این مسئله میدهد.

از بیست سال پیش باینطرف، تولید جهانی هیدروژن، در حدود ده درصد در سال افزایش داشته است. تولید جهانی هیدروژن در سال ۱۹۷۶ برابر ۲۷ میلیون تن بوده است.

سهم هیدروژن در تولید انرژی در دنیا، برابر ۲/۵ درصد در سال ۱۹۹۰ پیش بینی گردیده که ممکن است تا ۵ درصد در سال ۲۰۰۰ برسد. در این تاریخ معرف هیدروژن در بخشهای مختلف اقتصادی مطابق جدول زیر پیش بینی میشود:

بخش اقتصادی	مصرف هیدروژن (میلیون تن)	درصد
صنایع شیمی و پتروشیمی	۶۳-۱۰۹	۴۱
ذوب آهن	۲۶-۴۰	۱۷
صنایع مختلف	۱۸-۳۲	۱۲
مصارف خانگی و تجارتنی	۱۸-۳۲	۱۲
حمل و نقل	۱۸-۳۲	۱۲
تولید الکتریسته	۹-۱۶	۶

اساس تولید هیدروژن، در حال حاضر، هیدروکربورها میباشند. یک تکنیک جدید، استفاده از بخار هیدروکربورهای سبک (گاز طبیعی، متان، نفتا) است که آنرا قبلاً در ۴۰۰ درجه سولفورزدائی میکنند. عمل در ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد و در مجاورت کاتالیزر نیکل انجام میگردد. اکسید دوکربن ایجاد شده با آب H_2O و CO_2 میدهد. راندمان کار (باتوجه به انرژی مصرف شده برای سوخت) برابر ۶۰ درصد است. تکنیک دیگری که جدیدتر است بر مبنای استفاده از تفاله های سنگین (نفتا، آسفالت) میباشد.

تولید هیدروژن، خصوصاً در ایالات متحده آمریکا که دارای معادن قابل توجه ذغال بوده و استخراج آنها آسان است، بصورت تبدیل ذغال به گاز، تحت فشار زیاد و در مجاورت اکسیژن و بخار آب میباشد. باین ترتیب مخلوطی از H_2 ، CO و CO_2 بدست میاید. راندمان کار ۵۰ درصد میباشد که نسبت به راندمان تبدیل متان کمتر است. لازم به یادآوری است که تولید جهانی هیدروژن بوسیله اکترولیز آب از ۳۰ درصد در سال ۱۹۳۰ به حدود ۲۰ درصد در سال ۱۹۷۷ رسیده است. معهداً، اگرچه بعلت بالا رفتن بهای تمام شده، این تکنیک فعلاً در حال از بین رفتن است با اینحال برای بررسی جهت تامین بازدهی بهتر و نیز مصرف کمتر هیدروکربورها در آینده قابل مطالعه میباشد. در مسائل مربوط به کاربرد و انبار کردن هیدروژن، تعیین مسئله کیفیتی که در آن هیدروژن بصورت هیدروژ جامد، بحالت مایع و یا بشکل گازی تولید میشود، مهم است. بنابراین درجه حرارت، مقدار ناخالصی های موجود در هیدروژن و نیز مسئله کمی انتقال هیدروژن که به فشار، درجه حرارت، دبی و غیره مربوط است، نیز باید مورد توجه قرارگیرد. بطور کلی، در بررسی آن دسته از مسائل متالورژیکی که کاربرد هیدروژن، خصوصاً از نقطه نظر شکنندگی فلزات و ایجاد ترک در قطعات فلزی، بوجود میاورد، شناخت مکانیزم عملکرد هیدروژن در فلزات دارای اهمیت ویژه ای است.

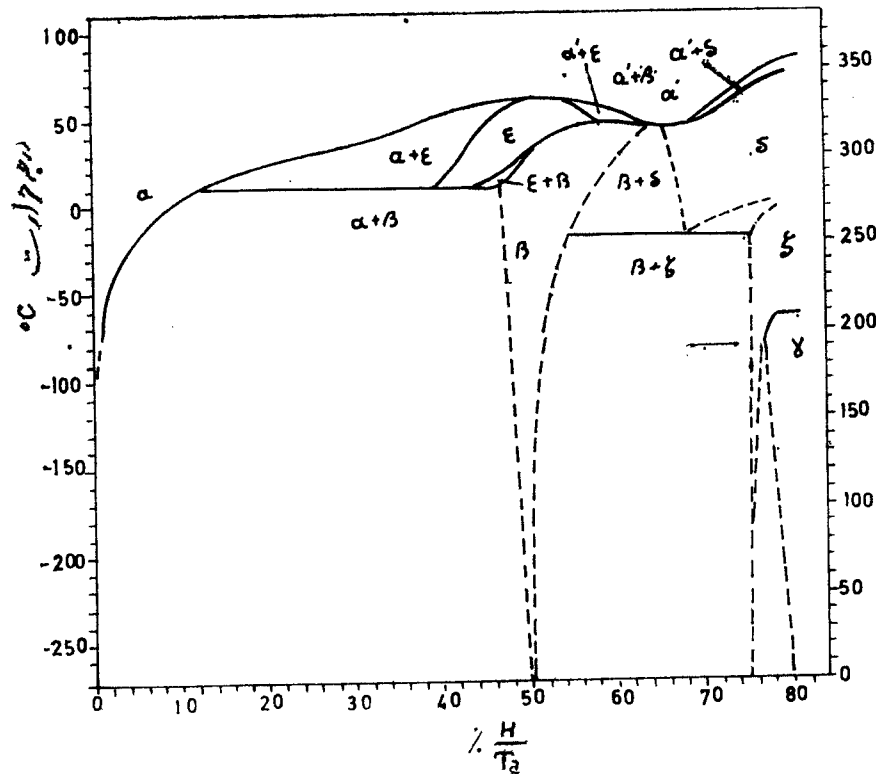
با بررسی نظریات جدید و تجربه هائی که در طی سالهای اخیر در زمینه های مذکور بعمل آمده است، سعی میشود تا منظره روشنی از مسائل امروزی در اینمورد بدست آید. باین منظور، مسئله از دو دیدگاه اساسی، یعنی، ابتدا قابلیت انحلال و دیفوزیون هیدروژن در فلزات و سپس چگونگی عملکرد هیدروژن در شکنندگی فلزات مورد بررسی قرار میگردد.

۱ - بررسی قابلیت انحلال و دیفوزیون

۱-۱- در آغاز دیگرام تعادلی $Ta-H$ را که توسط Schober در کنگره ۱۹۷۷ ارائه گردیده است مورد بررسی قرار میدهیم. بخاطر اهمیت تکنولوژیک تانتالیم در صنایع این مطالعه جالب توجه است، زیرا بعلت پایداری فوق العاده ظرفهای تانتالیومی در برابر خوردگی، استناده بسیاری از آن در صنایع شیمیائی میشود. ضمناً گاهی از اوقات شکنندگی هیدروژنی نیز در این فلز، رخ میدهد.

شکل (۱) دیگرام $Ta-H$ را نشان میدهد که بطریق (DTA) بدست آمده است. فاز α محلول نامنظم b.c.c. هیدروژن در تانتالیم است. فاز α' مشابه فاز α و فازی با غلظت زیادتر است. فاز β دارای ترکیب تقریبی Ta_2H و یک ساختمان ارترمبیک است. در کار جدید فاز ϵ نیز پیدا شده که احتمالاً دارای ساختمان تترائگونال یا تترائگونال کاذب

است. فاز γ دارای ترکیب تقریبی ۸۰ اتم درصد است. احتمالاً بنظر میرسد که در این منطقه فاز دومی در درجه حرارتهای پایینتر و در حدود ۷۰ اتم درصد، با ترکیب Ta_4H_3 وجود دارد. کارهای جدید (DTA) همچنین وجود یک فاز دیگری را در سمت راست خط انکتوئید و در $200^\circ C$ نشان میدهد. این فاز جدید بنام فاز ζ نامیده شده است. نظیر همین وضع در سیستم $Nb-H$ نیز دیده شده است که در آن یک فاز (Nb_4H_3) و نئیریک نیز فاز λ در حدود ۸۰ اتم درصد وجود دارد. فاز δ در دیگرام $Ta-H$ در حوالی درجه حرارت محیط و بیش از آن پایدار بوده و ساختمان آن ارتربیک است.



شکل (۱)

دیگرام فاز $Ta-H$ که اخیراً توسط Schober در کنگره ۱۹۷۷ ارائه گردیده است. دیگرام مذکور تا غلظت ۸۲ اتم درصد هیدروژنی بررسی شده و تاکنون فازهای با ترکیب TaH_2 در این سیستم مشاهده نگردیده است.

۱-۲- یکی از کارهای جالب و تکنیک جدیدی که در کنگره اخیر مورد بحث قرار گرفته، بررسی پدیده سخت کردن قابل تنظیم در دیگرام فلز-هیدروژن می باشد. این دید از این نقطه نظر نیز با ارزش است که تا قبل از کنگره مذکور، فقط نقش منفی هیدروژن مورد توجه بوده است.

معلوم شده که پیگیری سیکل خاصی از عملیات حرارتی بر روی فلزی که از هیدروژن اشباع شده باشد، موجب سخت شدن فلز گردیده و حالت‌های ساختمانی خاصی بدست می آید که دارای طیف وسیعی از ویژگیهای فیزیکی مکانیکی است.

تنها راه سخت کردن هر فلزی که دارای دگرگونی چند شکلی (Polymorphism) نیست، انجام کار سرد میباشد معلوم شده است که گروه عظیمی از این فلزات که هیدروساز هستند (مانند پالادیم، تانتالیم، نیوبیم و غیره) را میتوان با روش جدیدی، بدون تغییر در ابعاد و شکل آنها، سخت کرد. پالادیم بعنوان مثال خوبی در این بررسی ارائه گردیده است. عمل، با تکرار گرم کردن قطعه تا $523^\circ C$ و سرد کردن آن تا $293^\circ C$ درجه کلون، انجام میگردد که در

طی آن تبدیل $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ صورت میپذیرد. افزایش تعداد سیکل عملیات حرارتی مذکور (n)، مقدار U.T.S. را افزایش داده است. با $n=10$ مقدار U.T.S. از $1.0 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ به $2.8 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ رسیده و برای $n=30$ مقدار U.T.S. به $3.0 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ افزایش پیدا کرده است.

عملیات مذکور بر روی حدالاستیک قراردادی (۵۰۰۲) نیز موثر بوده و مقادیر آن برای $n=10$ و $n=30$ بترتیب برابر $1.0 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ و $2.0 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ شده است. طبق قاعده عمومی که افزایش مقاومت، همراه با کاهش تغییر طول نسبی است، در مورد پالادیم، مقدار کرنش برای $n=5$ به ۱۰ درصد کاهش یافته و پس از ۱۰ سیکل حرارتی ثابت و برابر ۳-۲ درصد شده است.

از نقطه نظر علمی شاید بتوان این سخت شدن را با سخت شدن فازی آلیاژهای آهنی مقایسه کرد. ولی واضح است که تبدیل محلول جامد هیدروژن در فلز (فاز α) به هیدور (β) اساساً با دگرگونی محلول جامد کربنی آهن γ (تبدیل استنیت به مارتنزیت) متفاوت است. ضمناً در این مورد بعلت تحرک دیفوزیونی بزرگتر بین نشین هیدروژن نسبت به بین نشین کربن، در واقع در دگرگونی $\alpha \rightarrow \beta$ پدیده دیفوزیونی نیز شرکت دارد. بطور کلی میتوان فکر کرد که تبدیل $\alpha \rightarrow \beta$ در این مورد، دارای ویژگی دیفوزیونی-غیر دیفوزیونی است.

عملیات سخت شدن فلزات هیدور ساز، نسبت به شرایط آزمایشگاهی (منطقه سیکل حرارتی، سرعت گرم کردن، درجه حرارت و کامل بودن گاز زدائی) بسیار حساس است.

۳-۱- بررسی مسئله دیفوزیون هیدروژن در فولاد از نقطه نظر تائیری که وجود اکسیژن بر آن دارد، جالب توجه است.

نتایج حاصله از آزمایشات انجام شده بر روی یک فولاد کرم-نیکل با مقدار کمی مولیبدن (فولاد 20CrNi10) نشان میدهد که:

الف- مقادیر بسیار ناچیز اکسیژن در هیدروژن خشک تحت فشار، مانع نفوذ هیدروژن در فلز میگردد. این پدیده، با تشکیل یک قشر اکسیدی محافظ همراه است که ایجاد آن، در موقعی که مقدار اکسیژن به حد معینی برسد از نقطه نظر ترمودینامیکی امکان پذیر است.

ب- قشر اکسیدی مانع نفوذ هیدروژن در سطح فولاد، در موقع تغییر شکل پلاستیکی قطعه، پاره میشود و هیدروژن میتواند در داخل فلز نفوذ کند. بررسی های رادیوگرافی نیز نشان داده است که در مناطقی که تغییر شکل پلاستیکی زیادتر بوده، جذب هیدروژن خیلی موثرتر صورت گرفته است.

ج- نقش تغییر شکل بر روی نفوذ هیدروژن، بطور کلی با ایجاد یک رقابت بین تشکیل و پاره شدن قشر اکسیدی قابل تغییر است.

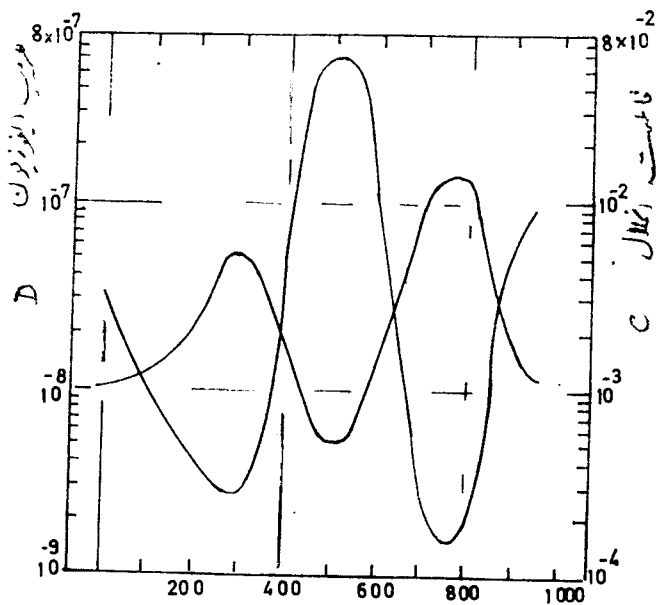
۴-۱- در اندازه گیری قابلیت دیفوزیون هیدروژن در گروهی از آلیاژهای مختلف توجه به ترتیبی که در برابر دیفوزیون دارند جالب است

دیده شده است که فولاد Ag7 از دیگر فولاد b.c.c کم آلیاژی کمی نفوذ پذیرتر است. سپس بترتیب فولاد ماراجینگ Z2NKDT18 (Maraging) انکونل ۷۱۸ (Inconel 718) و هاستلوی (Hastelloy N) N که دو آلیاژ نیکل هستند و پس از آن فینوکس (آلیاژ کبالت با ساختمان f.c.c است که بازگشت آن بمدت ۳ ساعت در ۵۲ درجه سانتیگراد، موجب رسوب مارتنزیت هگزگونال شده است)، فولادهای زنگ نزن استنیتی و یک آلیاژ طلا-نیکل با ترکیب ۹۰-۱۰ قرار میگیرند و بالاخره ترکیب پلاتین-ایریدیم ۲۵-۷۵ از تمام مصالح فوق نفوذ پذیری کمتری دارد. در درجه حرارت های زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد، پدیده های سطح خیلی مهم هستند، تا حدی که میتوانند نفوذ را حداقل بطور لحظه ای متوقف کنند. بنظر میرسد که این امر یکی از دلایل اساسی در این مورد است که در درجه حرارت های کمتر یا مساوی ۲۰۰ درجه سانتیگراد، برون یابی نتایج بدست آمده از درجه حرارت های بالاتر، ممکن است، خیلی از مقادیر واقعی دور باشند.

۵-۱- دیفوزیون هیدروژن در فولاد زنگ نزن از نوع ۴۰۳ مارتنزیتی (با ترکیب درصد تقریبی Cr-۱۳-۱۱/۵)

برروی ضریب دیفوزیون هیدروژن، فولاد مذکور قبلاً تحت عملیات حرارتی مختلف قرار گرفته است نتایج حاصله بقرار زیر است:

الف- ساختمان مارتنزیتی آبداده دارای کمترین ضریب دیفوزیون بوده و این ضریب دیفوزیون در یک درجه حرارت بازگشت در حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد بیک ماکزیمم کوچک میرسد و پس از آن با افزایش درجه حرارت بازگشت تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد به یک مینیم میرسد و با افزایش بیشتر درجه حرارت بازگشت ضریب دیفوزیون آنقدر بالا میروند تا درجه حرارت بازگشت بین ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد دوباره به یک ماکزیمم میرسد. با سرد کردن قطعه از درجه حرارت بالای AC_1 ، در هوا، ضریب دیفوزیون مجدداً شروع به کم شدن میکند تا بالاخره به اندازه ضریب دیفوزیون ساختمان مارتنزیتی برسد (شکل ۲).



شکل ۲- اثر درجه حرارت بازگشت ضریب دیفوزیون و انحلال هیدروژن برای فولاد زنگ نزن ۳۰۴.
(Sakomoto and Hanada)

همانطوریکه در شکل (۲) دیده میشود، منحنی تغییرات قابلیت انحلال برعکس منحنی مربوط به تغییرات ضریب دیفوزیون در برابر درجه حرارت بازگشت میباشد. در حقیقت موقعیکه قابلیت انحلال هیدروژن بالاترین مقدار را برای ساختمان بازگشتی در ۵۰۰ درجه سانتیگراد داراست، ضریب دیفوزیون در این درجه حرارت حداقل است.

ب- عمل بازپخت قطعه در فاصله حرارتی ۱۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد، تاثیر مهمی در نفوذپذیری یا قابلیت انحلال هیدروژن ندارد. ولی باز پخت از ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، ضریب دیفوزیون را بالا میبرد و از ۷۰۰ درجه سانتیگراد به بعد، مجدداً ضریب دیفوزیون شروع به کاهش میکند. تغییرات قابلیت انحلال برعکس تغییرات ضریب دیفوزیون است.

ج- در نتیجه گیری‌های فوق دیده میشود که چگونگی انحلال هیدروژن در فولاد پس از عملیات حرارتی در درجه حرارت مختلف به ساختمان میکروسکوپی فولاد مربوط است. تغییرات در قابلیت انحلال و ضریب دیفوزیون را میتوان با استفاده از پدیده تله‌گذاری (Trappig Process) که نقص‌های شبکه‌ای، مانند نابجائیه‌ها، خلاءهای شبکه‌ای، مرزهای زیر دانه‌ای و غیره را که توسط دگرگونی مارتنزیتی بوجود آمده‌اند وارد بحث میکند، و نیز با استفاده از رسوب کربورهای کرم در موقع بازگشت و فصل مشترک‌های حاصله بین فریت‌ها و کربورهای کرم، تفسیر کرد. ساختمان مارتنزیتی آبداده دارای ضریب

دیفوزیون کوچکی است که میتوان علت آنرا به نقص های شبکه ای چنین ساختمانی نسبت داد. ضریب دیفوزیون با افزایش درجه حرارت بیک ماکزیمم کوچک در حوالی ۳۰۰ درجه سانتیگراد میرسد. این افزایش ضریب دیفوزیون به رها شدن تغییر شکل های میکرسکی باقیمانده حاصله از ساختمان آبداده مربوط میشود. کاهش ضریب دیفوزیون با افزایش درجه حرارت بازگشتی تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد را میتوان مربوط به رسوب کربورکرم $(Fe, Cr)_{23}C_6$ دانست، افزایش مجدد دیفوزیون در درجه حرارت های حوالی ۷۰۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد ممکن است بعلت تجمع کربورهای ریز باشد که اجزاء درشت تری را بوجود میاورند.

۶-۱- با اندازه گیری ضریب دیفوزیون در نیویوم و آلیاژ تیتان معلوم شده است که تیتان میتواند بصورت یک مرکز تله گذاری هیدروژن عمل کرده و تحرک آنرا کم کند.

۷-۱- انحلال هیدروژن در دیاگرام تعادلی Ta-H نیز در فاصله حرارتی ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد و تحت فشار صفر تایک آتمسفر مورد بررسی قرار گرفته و نیز ویژگیهای ترمودینامیکی آنها در فضا های تتراندریک تعیین گردیده است.

توابع ترمودینامیکی مربوطه، ویژگیهای گرمادائی این سیستم را نشان میدهد و معلوم میکند که پروتونها، اشغال فضا های بین اتمی تتراندریک را ترجیح میدهند، بطوری که حداقل دوازده مکان از این فضاها که در همسایگی بلا فصل اشغال شده قرار دارند، بسته و قفل شوند.

این نتیجه گیری با بررسی های دیگران در مورد نوع فضای ترجیحی اشغال شده توسط پروتون و نیز بسته شدن فضا های همسایه های بلا فصل، توافق کامل دارد.

۸-۱- بررسی هایی که بر مبنای اندازه گیری مقاومت الکتریکی و نیز ساختمان های میکرسکی بعمل آمده نشان میدهد که هیدروژن حل شده در مس، بصورت حباب در درجه حرارت محیط رسوب میکند. رشد حبابها به دیفوزیون وابسته است. سرز دانه ها، محلهای ترجیحی جوانه زنی هستند و در فاصله حرارتی ۱۳۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد، هیدروژن ممکن است توسط ناخالصی ها قفل شود.

در فاصله حرارتی صفر تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد، هیدروژن بصورت حبابهای ظاهر میشود. دیده شده است که جوانه زنی ناهمگن حبابها در نایجائیهها و سرزها بیشتر صورت میگیرد. رشد حباب توسط دیفوزیون هیدروژن کنترل میشود و با تولید نایجائیهها حجم حبابها زیادتر میگردد.

۲- شکنندگی فلزات

۱-۲- بررسی نقش پرلیت و انکلوزیونها در شکار هیدروژن و تشکیل مکهها در فولادهای مختلف کربن دار نشان میدهد که هیدروژن در فولاد نفوذ کرده و تله های وابسته به پرلیت را اشباع میکند. اتمهای هیدروژن در همان موقع با ادامه حرکت و نفوذ خود در داخل فلز، در حوالی انکلوزیونها امکان ترکیب بصورت ملکولی را پیدا میکنند. افزایش فشار در این موقع حتی میتواند تا اولهائی در سطح فلز ایجاد نماید.

در فولادهائی با ترکیب درصد تقریبی زیر:

C	Si	Mn	P	S
۰/۱-۰/۲	۰/۲-۰/۴	۱-۱/۵	۰/۰۱-۰/۰۲۴	۰/۰۰۳-۰/۰۲۴

که با آلومی نیم اکسید زدا شده اند، اثر ساختمان میکرسکی، عناصر آلیاژی و نیز انکلوزیونهای MnS بر روی شکنندگی هیدروژنی مورد بررسی قرار گرفته اند. این فولادها در لوله های حمل گاز مورد استفاده قرار میگیرند. در بعضی از نمونه ها مقادیر کمی نیویوم با کرم و یا کرم و مس نیز وجود داشته است.

نمونه ها بمدت ۹۶ ساعت در محلول ساخته شده آب دریا که از هیدروژن سولفور اشباع گردیده، بدون هیچ گونه اعمال تنش قرار گرفته اند. در طول مدت آزمایش، محلول دارای ppm ۳۰۰۰ هیدروژن سولفور بوده و PH آن در

حدود ۵/۲ بوده است. سپس سرعت خوردگی و مقدار هیدروژن قابل دیفوزیون اندازه‌گیری شده‌اند. اثر ساختمان میکروسکوپی در نمونه‌های نرمالیزه و نیز نمونه‌های آبداده و بازگشت شده مطالعه شده است. عملیات نرمالیزاسیون با گرم کردن نمونه بمدت ۲ دقیقه در ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته و آب دادن از ۹۰۰ درجه سانتیگراد در آب همراه با یکساعت بازگشت در ۶۵۰ درجه سانتیگراد بوده است.

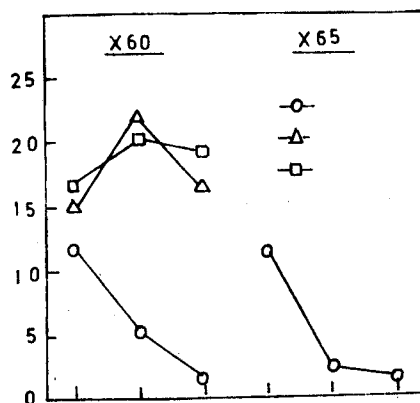
در شکل (۳) دیده می‌شود که اثر عملیات حرارتی نرمالیزاسیون و نیز آبدادن و بازگشت بر روی کاهش شکنندگی هیدروژنی فولادهائی که گوگردشان خیلی کم است بیشتر بوده است.

در مقایسه این نتیجه با بررسی‌های **Hanada** و **Sakomoto** در مورد تاثیر درجه حرارت بازگشت بر روی ضریب دیفوزیون و انحلال هیدروژن در فولاد زنگ‌نزن ۴.۳ دیده می‌شود که درجه حرارت بازگشت ۶۵۰ درجه سانتیگراد، تقریباً نزدیک به مقدار مینیمی است که برای ضریب دیفوزیون فولاد ۴.۳ بدست آمده است. شاید در مورد این فولادها تغییر درجه حرارت بازگشت، میتواند تاثیر مقدار گوگرد را در عملیات حرارتی انجام شده تغییر دهد. در آنصورت میتوان فکر کرد که احتمالاً رقابتی بین انکلوزیونهای **MnS** و ساختمان میکروسکوپی بازگشتی در مورد مراحل اولیه تشکیل ترک هیدروژنی وجود دارد.

باید توجه داشت که وجود عناصر آلیاژی و فازهائی که تشکیل میشوند، ممکن است جایجائی نقاط ماکزیمم و مینیمم مربوط به شکل (۲) را نیز موجب شوند.

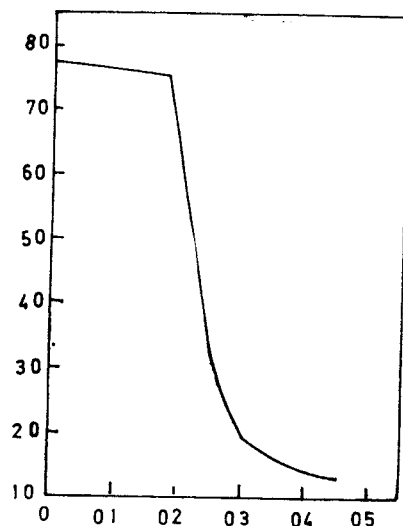
تاثیر پذیرتر بودن فولادهای کم گوگرد در برابر عملیات حرارتی، نقش پراهمیت انکلوزیونهای **MnS** را در شکنندگی هیدروژنی فلزات تأیید میکند. کم بودن اثر عملیات حرارتی بر روی فولادهائی که دارای گوگرد زیادتری هستند را میتوان اینطور تعبیر کرد که چون مراحل اولیه تشکیل ترک هیدروژنی، اساساً در طول انکلوزیونهای سولفور صورت میگیرد، لذا اثر ساختمانهای میکروسکوپی دیگر در این مرحله نسبتاً کوچک است.

در فولادهائی که برای تهیه لوله‌های انتقال نفت یا گاز بکار میروند، معلوم شده است که عناصر آلیاژی مس، نیکل و منگنز از همه عناصر دیگر در کاهش شکنندگی مه‌ترتر بوده‌اند. شکل (۴) نشان میدهد که وقتی مقدار مس از ۰.۲ درصد بیشتر باشد، سرعت خوردگی فولاد بشدت کم میشود. بنظر میرسد که علت کاهش سرعت خوردگی فولاد بعلت تشکیل قشر سیاه پیوسته ایست که فلز را محافظت میکند و چون راکسیون آنودیک، با تشکیل این فیلم سطحی حذف میشود لذا سرعت خوردگی کاهش مییابد. ضمناً وقتی مقدار مس کافی است (بیش از ۰.۲ درصد)، مقدار هیدروژن قابل دیفوزیون بسرعت کم میشود (شکل ۵). معهذا، برای مقادیر ۰.۲ تا ۰.۲ درصد مس نیز که در آنها مقدار هیدروژن قابل دیفوزیون یون فوق‌العاده کم است، خوردگی رخ میدهد. وقتی مقدار مس از ۰.۲۵ درصد بیشتر باشد، شکنندگی هیدروژنی میتواند کاملاً حذف گردد.



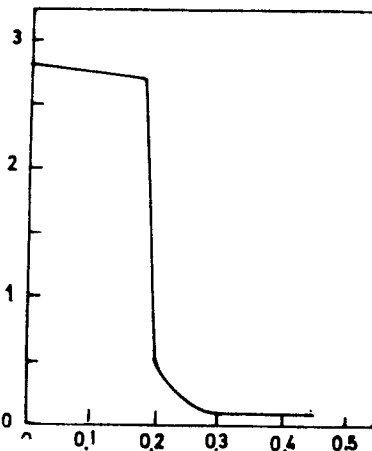
(شکل ۳) - اثر عملیات حرارتی (نرمالیزاسیون N و آبدادن و بازگشت T + Q) بر روی شکنندگی هیدروژنی فولادهای کم کربن (Nishimura et. al.)

وجود کرم و وانادیم مقاومت به شکنندگی عالی فولادهائی با پوشش مس را خراب نمیکند. از سوی دیگر، وجود حدود ۱٪ درصد مولیبدن مقاومت به شکنندگی هیدروژنی فولادهای مس را صدمه میزند و سرعت خوردگی و مقدار هیدروژن قابل دیفوزیون را بالا میبرد. وجود **Ni** و **Mn** در فولادها نیز مانند مس در جلوگیری از شکنندگی هیدروژنی موثر بوده است. وقتی مقدار نیکل به ۶٪ درصد و یا مقدار **Mn** تا ۸٪ درصد برسد، مقدار هیدروژن قابل دیفوزیون بشدت کاهش مییابد.



شکل (ه)

اثر مقدار مس بر روی سرعت خوردگی
(Nishimura et. al.)



شکل (ع)

اثر مس بر روی مقدار هیدروژن قابل نفوذ
(Nishimura et. al)

تشکیل فیلم محافظ و غیر قابل نفوذ در برابر هیدروژن توسط عناصر آلیاژی بعنوان یکی از روشهای موثر در جلوگیری از شکنندگی هیدروژنی در لوله‌های انتقال نفت یا گاز توصیه گردیده است.

۲-۲- در مطالعه اثر عناصر آلیاژی بر روی قابلیت انحلال هیدروژن و دمای دگرگونی شکنندگی، اثر وانادیم مولیبدن و تانتالیم را در روی سیستم **Nb-H** در نظر میگیریم.

وجود وانادیم در نیوبیم، موجب افزایش قابلیت انحلال هیدروژن در این فلز نمیگردد و شکنندگی هیدروژنی را افزایش میدهد. بنظر میرسد که علت این امر، مربوط به میل شدید فعل و انفعال بین وانادیم و هیدروژن باشد. ضمناً وجود وانادیم باعث کاهش دمای دگرگونی شکننده- نرم در **Nb-H** میگردد.

وجود مولیبدن، انحلال هیدروژن را در نیوبیم بالا میبرد ولی شکنندگی هیدروژنی را زیاد نمیکند. در اینجا ظاهراً تناقضی با عملکرد مولیبدن در فولادها و در مجاورت مس، از نقطه نظر تأثیر بر روی شکنندگی هیدروژنی وجود دارد که قابل توجه است. مولیبدن در عین حال که قابلیت انحلال را هم در نیوبیم و هم در فولاد کم کربن بالا میبرد ولی در نیوبیم، برعکس فولاد، شکنندگی هیدروژنی را زیاد نمیکند.

تانتالیم دارای اثر کوچکی بر روی قابلیت انحلال هیدروژن و دمای دگرگونی شکننده- نرم میباشد. در تفسیر چگونگی عملکرد اتمهای آلیاژی جانشینی بر روی افزایش قابلیت انحلال هیدروژن در نیوبیم، دو امکان را میتوان در نظر گرفت.

یکی آنکه، بعلت فعل و انفعال جذب کننده بین هیدروژن و اتم عنصر جانشینی، هیدروژن در تله میافتد. علت این کشش، ایجاد تغییر شکل داخلی است که بعلت اختلاف قطر اتمی بین اتمهای فلز زمینه و اتمهای جانشینی وجود دارد. قابلیت انحلال هیدروژن با افزایش اختلاف قطر اتمی نیوبیم و اتمهای جانشینی حل شده، بیشتر می شود.

امکان دوم بعلت، سخت شدن فلز در اثر انحلال اتمهای بین نشینی است. تشکیل فاز هیدروژن β در آلیاژ **Na-H**

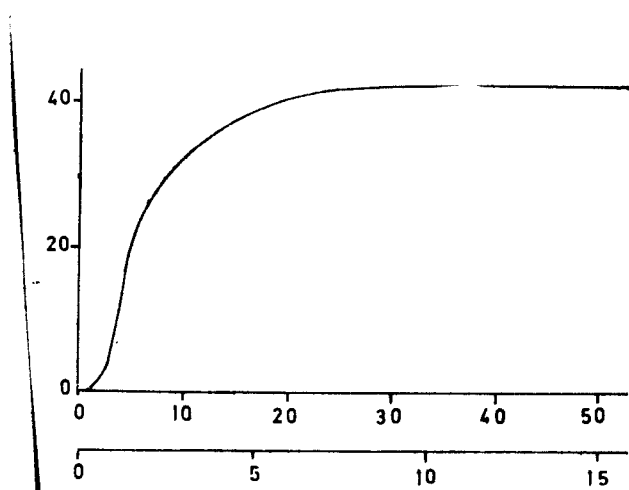
با افزایش حجم مولی در حدود ۱۲ درصد همراه است. این افزایش حجم یک تغییر شکل پلاستیکی در اطراف فاز β ایجاد میکند.

دیده میشود که عناصر آلیاژی که باعث افزایش قابلیت انحلال هیدروژن در نیویم گردیده‌اند، موجب کاهش دمای دگرگونی عبور از حالت شکننده به حالت نرم شده‌اند. این امر با مورد مولیبدن تطبیق نکرده و دلیل مشخصی هنوز برای آن ارائه نشده است. شاید اختلاف در الکترون‌های ظرفیتی در مورد مولیبدن بتواند این مسئله را توضیح دهد.

۲-۳- بررسی ساختمان‌های میکروسکپی فولاد بسیار نرم (با σ / درصد کربن) پس از شارژ کاتدی نشان داده است که ترک‌های هیدروژنی ترجیح میدهند تا در نزدیکی سطح آزاد جوانه زده و به ذرات سماتیت وابسته باشند. جوانه‌زنی ترک‌ها، بطور ناهمگن بوده و محل جوانه‌زنی ممکن است سرز دانه‌ها یا انکلوزیونها باشد و یا آنکه بطرفی به درجه خلوص و وجود کربورها مربوط باشد.

نمونه‌های فولادی بطریق کاتدی در محلول H_2SO_4 یک نرمال شارژ شده‌اند. در طول شارژ کردن، در سطح نمونه تاول بوجود می‌آید. دیده شده است. این تاولها و نیز ترک‌های زیر سطح خیلی نزدیک هم بوده و ترک‌ها اغلب در فاصله حدود $200 \mu m$ از سطح قرار دارند. بنابراین، تعداد تاولها در واحد سطح مشخص درجه ترک داخلی است افزایش تا حدود H_2S ۱ ppm در محلول، دانسیته تاولها را پس از یکساعت افزایش داده است. وقتی غلظت H_2S از این حد بیشتر شود. (حداقل تا ۱۰ ppm)، دانسیته تاولها مستقل از این غلظت خواهد بود.

شکل (۶) تغییرات دانسیته تاولها را در برابر غلظت محرک (H_2S یا Na_2S نشان میدهد. شکل (۷) معرف تغییرات دانسیته تاولها در برابر مدت زمان شارژ است. در اندازه‌گیری دانسیته تاولها، فقط تاولهایی که قابل شمارش بوده، یعنی اندازه آنها از $40 \mu m$ بزرگتر بوده است، حساب شده‌اند.



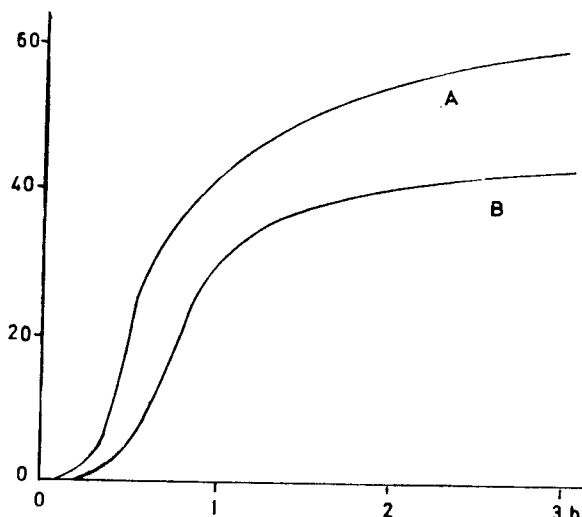
شکل ۶- منحنی تغییرات دانسیته تاولها برحسب غلظت محرک یا زمان شارژ (Ankhurst and Pumphrey)

نمونه‌ها در کوره سرد شده و مدت شارژ یکساعت بوده است (Na_2S H_2S) زمان بازگشت نمونه‌های آبداده، بر روی دانسیته تاولها اثر مشخص و واضحی دارد.

(شکل ۸) تغییرات دانسیته تاولها را برحسب جذر زمان بازگشت نشان میدهد. پس از تقریباً ۲ ساعت یک ماکزیمم دیده میشود.

در یک نمونه پرلیتی که با اندازه ۲۰ درصد تغییر شکل پلاستیک داده و سپس به مدت یکساعت تحت شارژ کاتدی قرار گرفته است، دانسیته تاولها ۷۰ درصد افزایش نشان میدهد.

تشکیل تاولها در موقع شارژ کردن را میتوان بصورت زیر تعبیر کرد. موقعی که هیدروژن در سطح فولاد جذب شده است، قسمتی از آن میتواند در داخل نمونه دیفوزه شود و بسته به ساختمان میکروسکوپی نمونه، بطور ترجیحی در نواحی خاصی مستقر گردد. در موقعی که غلظت محلی باندازه کافی زیاد شود، در ضعیف‌ترین جایگاهی که هیدروژن نشسته است، ترک جوانه می‌زند. افزایش فشار هیدروژن در داخل این ترکها، رشد آنرا موجب میشود. اگر منطقه مذکور نزدیک سطح باشد، تاول موازی سطح رشد خواهد کرد.



شکل v- دانسیته شارژ بر حسب زمان شارژ نمونه‌ها (a) در کوره سرد شده (b) پس از آبدادن بمدت ۲۴ ساعت در کوره بازگشتی قرار گرفته است.

(Akhurst and Pumphrey)

در شکل (v) دیده میشود که یک زمان اولیه وجود دارد که در آن سرعت تاول خیلی کم است. علت این کندی اینست که در حقیقت، قبل از آنکه یک تاول قابل مشاهده‌ای بوجود آید، لازم است تادیفوزیون، جوانه زنی حفره، تشکیل ترک و تا اندازه‌ای رشد آن صورت گیرد. وقتی هم که زمان شارژ زیاد باشد، باز علت آنکه مناطق مناسب از پیش اشغال شده بودند، مجدداً سرعت افزایش دانسیته تاولها کم میشود.

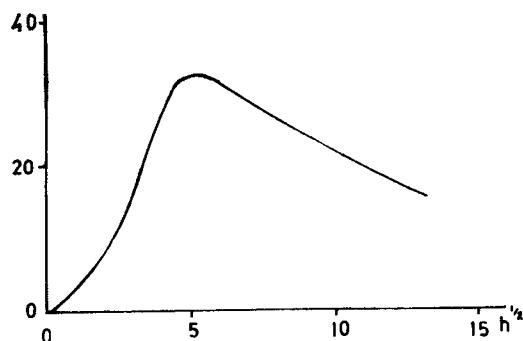
ذرات کربوری محل مناسبی برای جوانه زنی ترکها میباشد. در مصالح پرلیتی دانسیته تاولها وابسته به دانسیته گروههای پرلیتی در لایه سطحی است، ولی در مصالح آبداده و بازگشت شده، با توجه به اینکه تعداد کربورها خیلی بیشتر از تعداد تاولهاست، اینطور میتوان فکر کرد که فقط تعداد کمی از کربورها قادر به جوانه زنی ترک میباشد.

در طول زمان بازگشت، تعداد زیادی از فاکتورها تغییر میکنند. از جمله، سختی قطعه تا حدود ۳ ساعت بازگشت مرتباً کاهش مییابد ولی برای مدتهای طولانی‌تر، سختی آن ثابت میماند. این افت سختی را میتوان احتمالاً «با کم شدن سختی محلول جامد مربوط دانست که در طول این عمل، کربن خارج شده از محلول جامد، بصورت کربور رسوب میکند. در موقعیکه سختی ثابت است، دانسیته تاولها زیاد میشود. این پدیده ممکن است به اندازه کربور، فاصله کربورها و دانسیته عددی آنها مربوط باشد. مشاهده جوانه زنی ترک در محل کربورها، نشان میدهد که هیدروژن در کنار ذرات کربوری مجتمع میشوند. وقتی فاصله کربورها از هم کم باشد، هیدروژن میتواند از اطراف ذرات تخلیه شده و در نتیجه سگراسیون آن در کنار هر ذره کاهش یابد. وقتی که یک ترک بوجود میاید، توسعه تخلیه هیدروژن در منطقه وسیع‌تری است، زیرا زیرا ترکها را میتوان مثل باتلاق‌های (Sink) موثری برای هیدروژن در نظر گرفت.

در شکل (۸) سه مرحله را میتوان مشخص کرد:

اول- در آغاز که تعداد کربورها کم است، دانسیته تاولها نیز پائین میباشد. گرچه پس از تقریباً ۳ ساعت

بازگشت، مقدار کربورها زیاد میشود ولی، چون اندازه کربورها کوچک است، لذا، فاصله بین آنها نیز کوچک بوده و با توجه به امکان اثر متقابل کربورها بایکدیگر، دیده میشود که هنوز سرعت افزایش دانسیته تا اولها کم است.



شکل (۸) تغییر دانسیته برحسب زمان بازگشت نمونه‌ها پس از یکساعت شارژ
(Akhurst and Pumphtey)

ثانیاً-وقتی رسوب کربورها کامل شده و درشت گردیده‌اند، فاصله بین کربورها زیاد میشود و در نتیجه کاهش سریع اثر متقابل کربورها نسبت بیکدیگر را موجب میشود. بنابراین دانسیته تا اولها، علیرغم کاهش تعداد کربورها، سرعت بالا میرود.

ثالثاً- پس از ۲۴ ساعت، افزایش فاصله بین کربورها، کم شدن اثر متقابل بین کربورها و کاهش مقدار کربورها، منجر به کاهش دانسیته تا اولها میگردد.

مشاهدات میکروسکوپی نیز نشان میدهد که در مصالح پرلیتی، ترک‌ها در سطح مشترک بین کربورهای درشت وزمینۀ فریتی بود می‌ایند.

۳- نتیجه گیری عمومی

بررسی دیگرامهای تعادلی فلز-هیدروژن و شناخت ویژگیهای فازهایی که اخیراً در این دیگرام‌ها پیدا شده‌اند جالب توجه هستند. این امر میتواند در تعمیم تکنیک جدیدی که برای سخت کردن فلزاتی که درای دگرگونی چند شکلی نیستند، موثر باشد. موضوعی که در اینمورد جالب است، توجه به اثر عناصر آلیاژی در سخت کردن هیدروژنی است. همانطوریکه در مورد عملیاتی نظیر نیتروراسیون وجود این عناصر در افزایش سختی و جلوگیری از شکنندگی فولاد موثر میباشد، ممکن است باسختی مشابه بتوان به چکش خواری بهتری دست یافت.

دیفوزیون هیدروژن در فلزات باوجود اکسیژن و تشکیل قشر اکسیدهای کاهش میباشد. ولی این امر که در در نواحی تغییر شکل یافته، هیدروژن بطریق موثرتری جذب میشود، ممکن است فکر را بوجود آورد که عملیات حرارتی تنش زدائی در کاهش خوردگی هیدروژنی موثر باشد ولی با توجه به کارهای Hanada و Sakometo در مورد نمونه‌های آبداده که تحت بازگشت در درجه حرارت‌های مختلف قرار گرفته‌اند، دیده میشود که ضریب دیفوزیون تابع ساده‌ای از درجه حرارت بازگشت نبوده است، بلکه ساختمانهای میکروسکوپی نیز عامل موثری در دیفوزیون هیدروژنی میباشد.

بطور کلی در مورد چگونگی تاثیر عملیات حرارتی بر روی شکنندگی هیدروژنی فلزات به نظریه‌های متناقضی برخورد میکنیم. ولی آنچه که مسلم است اینکه در بررسی عملیات حرارتی بر روی شکنندگی هیدروژنی بایستی تاثیر عواملی نظیر درجه حرارت عمل، عملیات قبلی، عناصر آلیاژی موجود، درجه خلوص فلز و غیره را در نظر گرفت.

ساختمان میکروسکوپی فولادها بر روی ضریب دیفوزیون اثر میگذرند. بنظر میرسد که در تعداد زیادی از فلزات با ساختمان بلوری مکعب مرکزدار، مواضع تترائدریک هیدروژن قابل قبول تر باشد. معهداً در مورد آهن، بعلت مواضع

آکتاندریک بین نشین‌های دیگر، بحث باز باقی میماند. ولی باتوجه باینکه جایگیری هیدروژن در موضع تترائدریک، تغییر شکل ناچیزی در شبکه ایجاد میکند، از نقطه نظر ترمودینامیکی، این موضع رضایتبخش‌تر است.

در شکنندگی هیدروژنی فلزات، اثر ساختمانهای میکروسکوپی اساسی بوده و خصوصاً حدواسط ناپیوسته بین ماتریس و رسوب نقش بسیار بزرگی را بازی میکند. خصوصاً وقتی مقدار گوگرد در فولاد بالاست، اثر عملیات حرارتی ناچیز میگردد، زیرا انکلوژیونهای MnS بیشتر میشوند. ضمناً لازم است تحقیقات بیشتری برای تفکیک نقش هیدروژن منتقل شده توسط نایجائی‌ها از هیدروژن دیفوزه شده بطرف مناطق تنش بعمل آید. همچنین در مورد تغییر شکل پلاستیک، بایستی فعل و انفعالی را که بین کربن و هیدروژن بوجود میاید نیز در نظر گرفت نتایج حاصله در مورد فولادهای زنگ‌نزن بحث‌های جدیدی را پیش میکشند، خصوصاً آنکه ظهور مارتنزیت در بعضی از موارد، در جریان عمل خوردگی تنشی و یا شکنندگی هیدروژنی مورد قبول قرار گرفته است ولی نقش این مارتنزیت در مکانیزم شکست هنوز روشن نیست.

نقش اکسیژن در جلوگیری از نفوذ هیدروژن در فلز، باتشکیل یک لایه اکسیدی در سطح، بایستی در عین حال از نقطه نظر شکنندگی خود اکسیژن نیز مورد توجه قرارگیرد. زیرا اکسیژن بعنوان مانع شکنندگی هیدروژنی، اغلب خود در بعضی از حالات عامل شکنندگی است ولی شکنندگی آن کمتر از هیدروژن بوده و جذب آن مشکلتراست.

گازهای هیدروژن‌دار دیگر از قبیل هیدروژن سولفور خستک، عامل شکنندگی بوده و حتی گاهی از اوقات بیش از خود هیدروژن سلکولی فلز را شکننده مینمایند. همچنین تعیین ترکیبات سولفوری، از قبیل MnS در فولادها که خیلی معمول است و نیز توزیع آنها مثلاً در سرزهایی با زوایای بزرگ و بویژه در حالتی که قطعه در درجه حرارت‌های زیاد کار میکند و میتواند موجب فعل و انفعال بین هیدروژن سولفور و یا ترکیبات سولفوری گردیده، و هیدروژن سولفور تولید نماید، لازم است.

مسئله تاثیر تغییر شکل پلاستیک در شکنندگی هیدروژنی نشان میدهد که در صورتیکه بر روی قطعه بدرستی کار انجام شود، احتمال شکنندگی هیدروژنی کمتر میشود. یعنی بایستی از کار سرد بر روی قطعه اجتناب کرد و یا پس از اجرای کار سرد، قطعه تحت بازیخت قرارگیرد تا اثر کار سرد از بین برود. معهذاً، این امر نیز باتوجه به بررسی‌های Hanada و Sakamoto در مورد بازیخت نمونه‌های فولادی بازم قابل تردید بنظر میاید.

منابع

- 1 - Galland , J. , 2eme Congres International de l'hydrogène dans les métaux , paris (1977).
- 2 - Valette, P. , Valette, L. , Siebker, M. - Congres AIM - Liège (1979).
- 3 - Derive, C. , Esteve, B. , - Congrès AIM - Liege (1976).
- 4 - Sohm, J.C. , Graziotti, R. - Congrès AIM, Liege (1976).
- 5 - Allocution du Président Bierre Azou au 2ème Congrès International de l'hydrogène dans les métaux.
- 6 - Clermont, R, et al. , Ibid. , 1A₂
- 7 - Sakomoto , Y, Hanada · U. , Ibid. 1A₇
- 8 - Schober, T. , Ibid. 1D₂
- 9 - Goltsov, V.A. et al. , Ibid. 1E₇
- 10 - Tison, P. et al. , Ibid. 1A₄
- 11 - Cannelli, G. , Cantelli, R. , Ibid. 1B₂
- 12 - Zuzek, E. Ibid. 1B₅
- 13 - Wampler, W.R. et al. , Ibid. 1B₁₁
- 14 - Nishimura, T. et al. , Ibid. 3E₉
- 15 - Sasaki, Y., Amano, M. , Ibid. 3C₃
- 16 - Akhurst , K.N. , Pumphrey. P.H, Ibid. 3 B₁
- 17 - Taheri, M. , Ibid. 3 C₃