

扣件脆化之破斷及失效破壞 - 應力腐蝕破裂

文/王維銘

二. 應力腐蝕開裂機制

應力腐蝕開裂始於扣件材料外表面出現小裂紋。這些裂縫紋最初並不明顯，但隨著時間的流逝，這些個別裂縫紋可能會生長並形成殖民地，其中許多裂縫紋連接在一起形成更長的裂縫。(參見圖2)

一. 前言

應力腐蝕開裂(Stress corrosion cracking, SCC)是一種失效破壞過程，涉及拉伸應力、腐蝕性環境的組合及同時作用。當支撐的拉伸應力在扣件上及特定環境狀況下，拉伸應力、腐蝕性環境在組合作用下導致失效破壞，但在單獨其一之條件下不足以作用而導致失效破壞時，就會發生應力腐蝕開裂。事實上，應力腐蝕開裂發生時，拉伸應力通常低於扣件本身的降伏強度。此外，應力腐蝕開裂發生時，金屬扣件的腐蝕將如同在沒有施加應力的情況下，只有最微量的腐蝕情況。

參閱圖1，應力腐蝕開裂發生有三個基本要求因素。

- (1) 材料對應力腐蝕開裂敏感性。
- (2) 拉伸應力施加在金屬上。
- (3) 含有促進應力腐蝕開裂發生的腐蝕侵略性介質的特定環境。

研究證實應力腐蝕開裂關鍵的階段失效破壞機制，應類似於在具有引入外部腐蝕條件時之氫誘發開裂(HIC)。它可能存在具有內部氫脆性(Internal Hydrogen Embrittlement, IHE)或不具有內部氫脆性情形之結合。如果不具有內部氫脆性情形，則應力腐蝕開裂應僅與外部氫脆性(External Hydrogen Embrittlement, EHE)。如果扣件在具有內部氫脆性及具有外部氫脆性之情況下失效破壞，常常將扣件的失效破壞單純的視為製造時造成之氫脆性。拉伸應力、腐蝕性環境的組合及同時作用常常被忽略，而忽略應力腐蝕開裂之本質狀況。

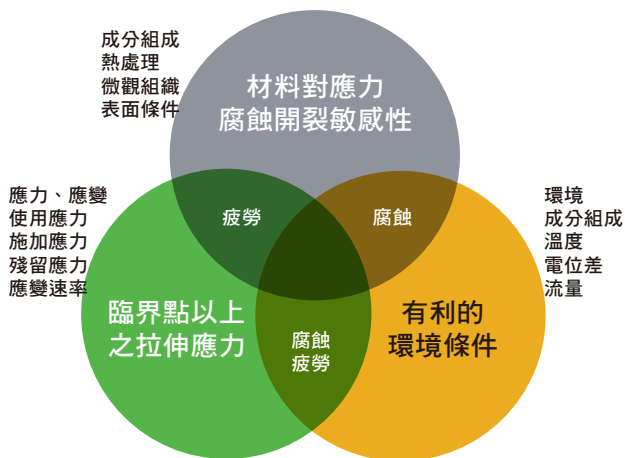


圖1 應力腐蝕開裂發生的三個基本要求因素

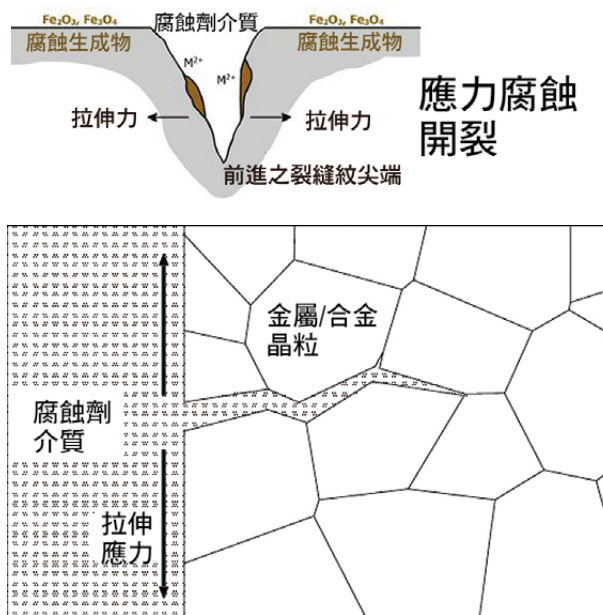


圖2. 應力腐蝕開裂始於小裂紋之發展

應力對裂紋的啟始、生長及結合合併起著重要的作用。(參見圖3.1) 腐蝕是裂縫源的另一個重要作用。(參見圖3.2)

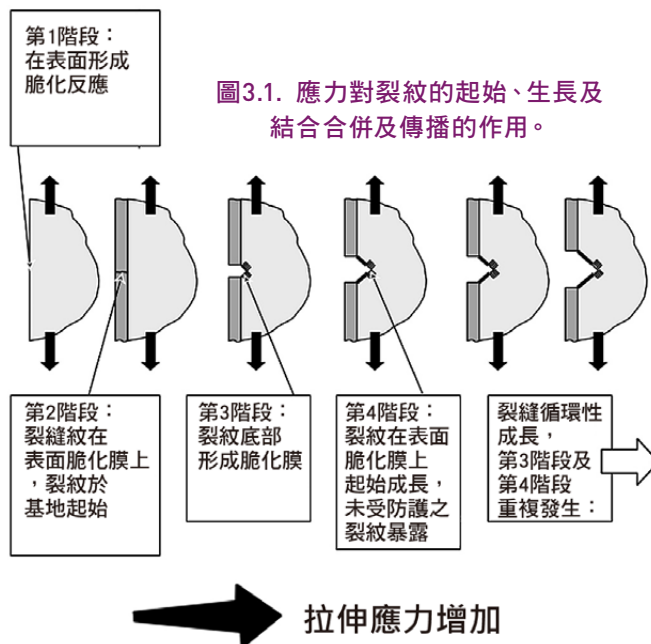


圖3.1. 應力對裂紋的起始、生長及結合合併及傳播的作用。



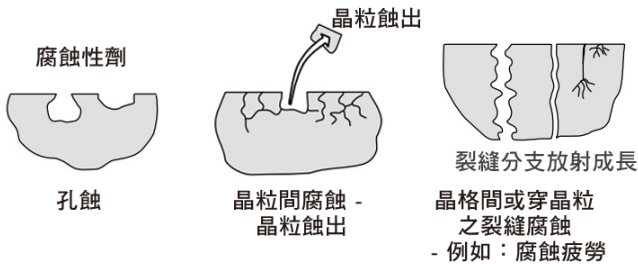


圖3.2. 腐蝕的裂縫源

應力腐蝕開裂SCC現象有四個關鍵階段：

- (1) 應力腐蝕裂紋的啟始。(參見圖4)
- (2) 裂縫的緩慢成長。(參見圖5)
- (3) 裂縫的合併結合。(參見圖5)
- (4) 裂紋傳播(參見圖6)及結構性的失效破壞。(參見圖7)

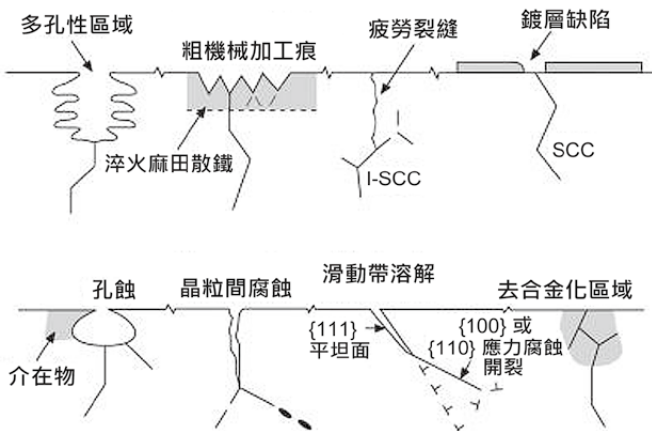


圖4. 機械學及破壞型態學上之應力腐蝕開裂的裂縫起始概念

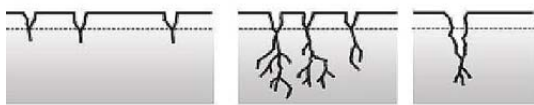


圖5. 裂縫緩慢成長及裂縫合併並結合

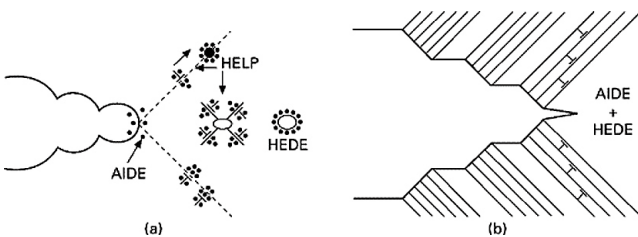
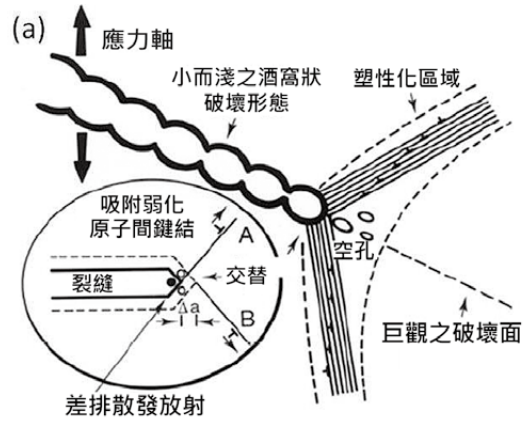


圖6. 在具有外部環境狀況下誘發應力腐蝕開裂的裂縫傳播

吸附活性作用的媒介物質能因為表面能量降低而影響固體實體的變形及失效破壞。特定離子的化學吸附，例如：銅扣件中複雜Cu-NH₃離子造成的SCC或鋼扣件的氯化物SCC或硫化物SCC的特定離子的化學吸附，在裂紋尖端前弱化受應變的原子間鍵結，由於沿著劈裂面平面或晶粒邊界上的去除原子間鍵結作用，而促進裂紋成長。(參見圖8)



(b) 強力之原子間鍵結·(或氧化膜)·抑制差排散發放射

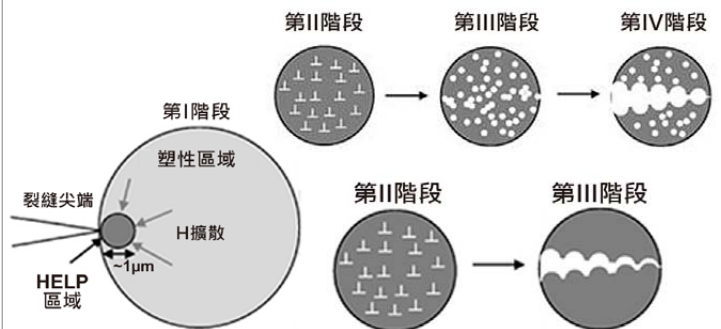
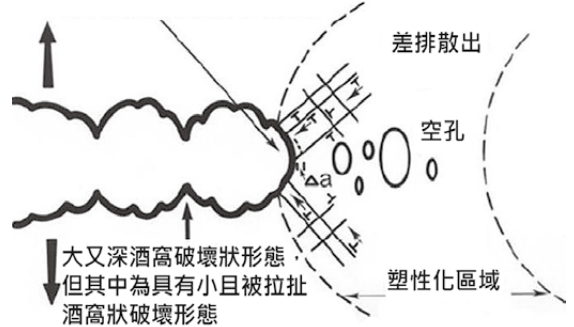


圖7. 裂縫傳播及結構性失效破壞

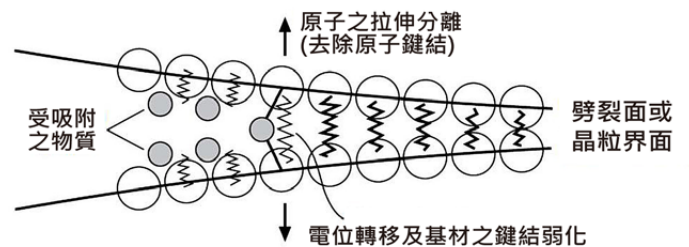


圖8. 吸附活性介質在裂紋尖端弱化受應變之原子間鍵結，裂紋沿著劈裂面平面或晶粒界面邊界開裂而促進裂縫成長



研究SCC四個關鍵階段，應為在具有導入外部腐蝕條件時，類似於氫誘發開裂(hydrogen-induced cracking, HIC)的機制。SCC應聚焦於下列機制：

- 氫誘發之去除原子間鍵結(hydrogen-induced decohesion, HID)或氫強化之去除原子間鍵結(Hydrogen enhanced decohesion, HEDE);或/及
- 氫強化之局部塑性化 (hydrogen-enhanced local plasticity, HELP);或/及
- 氫誘發之相變化 (hydrogen-induced phase transformation, HIPT);或/及
- 氫強化之應變誘發的空位形成 (hydrogen-enhanced strain-induced vacancy formation, HESIV)。

此外，簡要介紹吸附引起的差排發散傳播 (adsorption-induced dislocation-emission, AIDE)及氫強化之空缺形成情況亦包含於其中。圖9顯示了吸附誘發之差排發散傳播 (AIDE)的SCC機制，該機制涉及腐蝕性劑中吸附活性介質存在時，在裂紋尖端前端，局部塑性化區域內具有奈米空孔 (或微米空孔)之裂縫合併的結合。

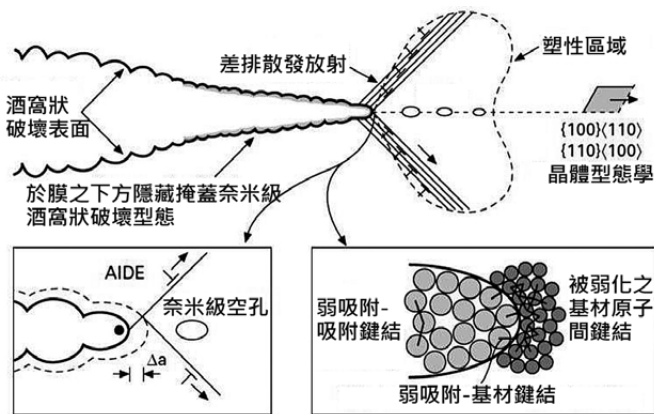


圖9. 吸附誘發之差排發散傳播 (AIDE)的SCC機制，涉及腐蝕性劑中吸附活性介質存在時，在裂紋尖端前端，局部塑性化區域內具有奈米空孔 (或微米空孔)之裂縫合併的結合。

銅合金製成的扣件中如果含有氧元素，如果暴露在富含氫的熱環境中，可能會變成脆化。氫通過銅合金中的擴散，與銅合金扣件的內含物Cu₂O發生反應，形成H₂O (水)，然後在晶粒邊界形成壓力氣泡。這個過程可能導致晶粒逐漸地被力量推離其他彼此間之晶粒，此現象被稱為蒸汽脆化 (是因為蒸汽是反應後產生而造成的脆化，而不是因為銅合金扣件暴露於蒸汽導致問題)。這是典型的SCC失效破壞。

對於由銅及銅合金製成的扣件，如黃銅，在含水氣之氨、胺溶液或無水氨氣大氣環境中的SCC現象，可能受到關注。在黃銅合金製成的扣件中，在沒有外部的負荷或應力時，扣件的殘留應力應該是SCC的關鍵因素。應力可能是由於應力集中使縫隙引起的負荷承載的結果，也可能由製造 (例如：冷作加工)類型的組合所引起或殘餘應力本身造成的；可以藉由退火或其他表面處理可以降低減輕殘留應力。

三. 扣件應力腐蝕開裂的診斷

所有螺紋扣件應將螺紋區域的外形及幾何形狀視為裂紋凹口或裂紋尖端。在裂紋凹口或裂紋尖端內可能存在有微裂紋。(參見圖10)測量是橫向裂紋的方向及其扣件的失效破壞形態，在扣件應力腐蝕開裂的診斷是非常有用的。在顯微鏡檢查或目視檢查觀測狀況下，可以看到裂紋起始、裂紋成長及裂紋傳播分支的方向，並實際以晶粒間腐蝕形的形式或穿晶腐蝕的形式進行裂紋傳播。

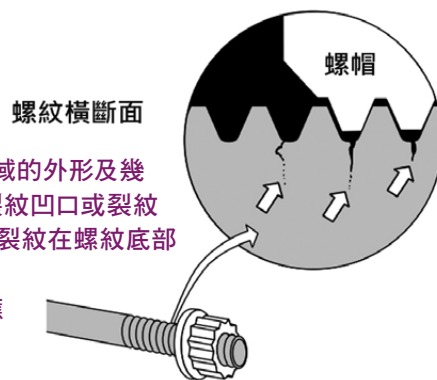


圖10. 螺紋區域的外形及幾何形狀視為裂紋凹口或裂紋尖端。不同的裂紋在螺紋底部起始。裂縫之發展取決於應力差異。

即使在沒有施加應力的情況下，結構中的殘餘應力通常也具有足夠高的SCC敏感性，而導致應力腐蝕開裂及扣件使用中的失效破壞。應力腐蝕開裂不僅高度局部化，而且可能發生在僅對扣件材料有輕微腐蝕性的環境中。應力腐蝕開裂是一個特別棘手的問題，即使該腐蝕性離子在腐蝕性劑或環境中的破壞性濃度可能很小，難以檢測。測量裂紋的方向是診斷應力腐蝕開裂的一種非常有用的方法。裂紋始終遵循最大應力的平面，因此，其形式有分支。這些分支裂縫通常在無其他輔助方式的狀況下就可以看到。當在顯微鏡下觀察裂紋失效破壞時，可以看到裂紋的分支方向，並且它們實際上始終是以晶粒間腐蝕形的形式或穿晶腐蝕的形式進行裂紋傳播。

在裂縫或尖銳裂紋尖端的應力集中之狀況，可以用應力強度因數(Stress Intensity Factor, K_I)予以量化。應力強度因數 K_I決定了特定合金及環境組合的應力腐蝕開裂的SCC裂紋的成長速率。導致SCC失效破壞所需的腐蝕劑的暴露時間取決於任何預先存在或開發的裂紋尖端上的應力強度。應力強度因數也稱為破壞韌性(fracture toughness)。破壞韌性用於負載條件下，該負載條件將裂紋面與裂紋平面垂直的方向移動 (也稱為開口變形模式)。

KC是平面應力(plane-stress)的破壞韌性代表符號，其破壞韌性應力強度值代表裂縫於薄橫截斷面比普遍存在的平面應變條件時，裂縫傳播變得快速。

KIC是平面應變(plane-strain)的破壞韌性代表符號，對於任何指定材料及條件狀況下，KC的最小值，當達到KIC時，在開口變形模式下，在平面應變的條件下進行快速裂紋傳播破壞。



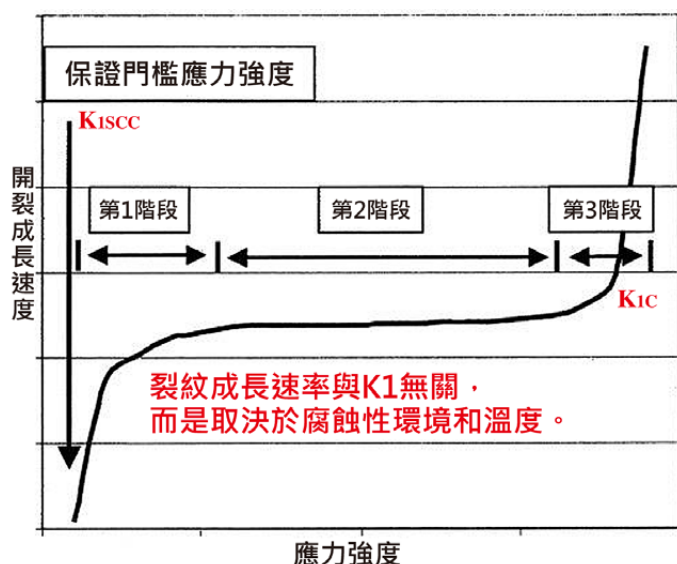


圖 11. 典型的應力腐蝕開裂三個階段

大多數應力腐蝕開裂通常分三個階段發生（參見圖11）：

第1階段：

起始，低於 $K1$ 保證門檻值（稱為 $K1SCC$ ），裂紋不會因為應力腐蝕開裂SCC成長高於此保證門檻值，SCC起始裂紋成長速率隨 $K1$ 的增加而增加。

第2階段：

穩定狀態之裂紋傳播，裂紋成長速率與 $K1$ 無關，而是取決於腐蝕性環境和溫度。在第2階段裂紋成長期間， $K1$ 繼續增加後，導引致使裂紋至快速加速成長的第3階段，及

第3階段：

裂紋成長快速傳播或最終失效破壞。最終之快速失效破壞時， $K1$ 達到 $K1C$ ，這是破壞韌性(fracture toughness)。

在給予特定的環境條件下， $K1SCC$ 的值愈高，則預期應力腐蝕開裂SCC阻力愈大。

四. 應力腐蝕開裂SCC之控制及預防

在觸發應力腐蝕開裂SCC根本原因的前提下，考慮扣件材料SCC的敏感性、考慮使用應用扣件的環境以及考慮應力或應力強度因數，應用於控制及預防應力腐蝕開裂SCC。我們可以使用多種方法來防止SCC或提供應力腐蝕開裂控制策略。扣件的設計階段應著重于扣件合金材料的選擇、應力的限制以及預期用途的環境控制。

扣件材料的選擇及控制是控制應力腐蝕開裂的第一道防線。藉由選擇扣件在服務環境中不易受到SCC影響的適當材料製成的扣件，並正確處理及製造扣件，可以避免後續SCC問題。扣件在精確的合金組成、微觀結構及熱處理控制後，可對SCC性能產生顯著影響。但實務上並不是如此單純的。某些環境(例如：高溫熱水中)，非常具有侵略性的環境，特別是在涉及氫脆化的環境情況下，會導致大多數鋼材扣件發生SCC。當涉及氫誘發開裂時，具有高強度機械性能要求的扣件，也很難去阻擋應力腐蝕SCC的產生。

扣件部品中存在應力是觸發應力腐蝕開裂的因素之一。控制方法中消除應力是其中之一種方向，或至少將其降低到SCC的 $K1SCC$ 的保證門檻值應力或保證門檻之破壞韌性值以下。殘留應力是扣件中殘存的應力，可造成應力腐蝕開裂之應力來源之一。殘留應力可透過應力消除退火之過程以緩解或釋除殘留應力。這是在加工過程中，消除扣件殘餘應力的正確方法。

沃斯田鐵系列之不銹鋼扣件對氯化物應力腐蝕開裂具有非常低的保證門檻應力值。沃斯田鐵系列之不銹鋼扣件應可以用高溫退火溫度相結合，以釋除殘留應力，這也是避免不銹鋼敏化(stainless sensitization)及 σ 相析出之影響脆性所必需的過程。

應力也可以機械的方式釋放。表面壓縮應力亦有利於應力腐蝕開裂的控制。扣件應宜以類似珠擊或噴砂方式，以便對扣件表面引入壓縮應力，以控制應力腐蝕開裂。

扣件的安裝鎖付的緊固力應為直接作用於應力腐蝕之應力來源。扣件的安裝鎖付的緊固力應由扣件上的驅動扭矩引發。當扣件由扭矩驅動時，表面或類似裂縫的紋螺區域應發生變形效應及裂縫或裂紋。裂縫或裂紋的形成造成扣件對應力腐蝕開裂的抵抗力減損。扣件適合的應用安裝鎖付的扭矩及工作應力是控制應力腐蝕開裂的重要關鍵。

顯然，藉由控制環境來控制應力腐蝕開裂，最直接的方法是移除或替換造成扣件元應力腐蝕開裂問題的環境。但是，這種方法的適用性相對較少。如果作用性物質存在於環境中，則很難將作用性物質從環境中移除。例如：沃斯田鐵系列不銹鋼扣件的在熱水或海水中面對氯化物應力腐蝕開裂，我們不能輕易改變扣件材料、環境或溫度。亦不能藉由透過離子交換過程或其他成功的適當控制及監測方法從水中去除氯化物。添加腐蝕抑制劑是降低腐蝕速率以防止應力腐蝕開裂的替代方法。腐蝕抑制劑是降低腐蝕過程速率的化學品。腐蝕抑制劑可以有效地控制應力腐蝕開裂。

緊固件保護鍍層或被覆塗層，使金屬與環境隔離開來，也可以防止應力腐蝕開裂。電鍍鋅或熱浸鋅等鍍塗層是碳鋼扣件最普遍受歡迎的鍍層或被覆塗層。鋅的正常腐蝕電位相對較低，如果任何底層鋼材暴露，將受到陰極保護。但低電極電位也會鼓勵氫的吸附進入，亦可能導致引起加速外部氫脆化引起應力腐蝕開裂，如圖12所示。單一的電鍍塗層可能不足以對抗扣件本體對腐蝕劑的防護。存在多層鍍層被覆的扣件鍍層塗層系統，應具有應力腐蝕開裂更好地控制及防護。依據ISO 4042:2018標準，多層鍍層被覆的扣件鍍層塗層系統可能包括密封層/外被覆層、化成被覆塗層及保護金屬被覆鍍層。ISO 4042:2018標準中對於防止淬火及鋼鐵扣件內部氫脆化的適當措施，由扣件中指定的硬度值加以決定應採取之預防措施。藉由於已經降低的IHE風險，多層鍍層被覆的扣件成為腐蝕屏障，因此，在控制和預防應力腐蝕開裂方面比單一的電鍍塗層保護層更好。為了降低應力腐蝕開裂的風險，扣件在控制IHE風險時，



應該對應力腐蝕開裂的預防及控制相當重要。為了控制和防止應力腐蝕開裂時，在內部氫脆化的存在狀況下，應力腐蝕裂紋的根本原因的確定將是相當複雜及令人混淆疑難的。因此，在沒有 IHE 的情況下，應力腐蝕裂紋的根本原因確認應會清楚明確，而進行控制及防止應力腐蝕開裂之脆化。

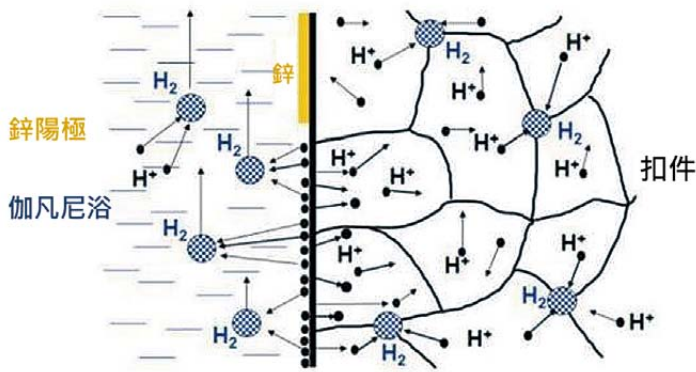


圖12. 低電極電位也會鼓勵氫的吸附進入，可能導致引起加速外部氫脆化應力腐蝕開裂

參考資料:

<https://www.ducorr.com/ducorr-blog/2018/5/13/causes-stress-corrosion-cracking-in-pipelines>
<https://www.ducorr.com/ducorr-blog/2018/5/13/causes-stress-corrosion-cracking-in-pipelines>
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-depiction-of-intergranular-stress-corrosion-cracking-A-corrosive-agent_fig2_7669934
<https://aeroenginesafety.tugraz.at/doku.php?id=5:54:542:5421:5421>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696733500018?via%3Dihub>
<http://steellalloys.blogspot.com/2006/11/metallic-corrosion-stress-corrosion.html>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645410007743>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978184569673350002X>
https://www.researchgate.net/figure/Figure-2-18-Schematic-diagrams-illustrating-a-the-adsorption-induced-dislocation_fig15_282003599
<https://www.semanticscholar.org/paper/Hydrogen-embrittlement-of-ferritic-steels%3A-on-and-Neeraj-Srinivasan/1a5111fb8b7bc1744238d23dcfe62850f32f0e27/figure/11>
https://ashrafi.iut.ac.ir/sites/ashrafi.iut.ac.ir/files/files_course/stress_corrosion_cracking_02.pdf
https://ashrafi.iut.ac.ir/sites/ashrafi.iut.ac.ir/files/files_course/stress_corrosion_cracking_02.pdf
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/stress-corrosion-cracking>
<https://trends.directindustry.com/bossard-group/project-187952-157973.html>

扣件用鋼材品質改善與應用 文/白光

壹、前言

由於冷鍛(打)扣件(螺絲、螺帽)，與磨光棒用途之鋼材的市場需求量大，因此，扣件業者可能會採購不同鋼廠或不同製程所生產的鋼材，但因不同鋼廠或製程所生產的鋼材，品質多少有一些差異性，故可能會造成後續冷鍛(打)扣件或成品加工等品質問題。因此，本報告主要針對不同鋼廠與製程所生產的棒、線產品，概述扣件用鋼材常見的表面缺陷，與鋼材經後續加工之品質問題。

「知識就是力量」，因此，本文評估比較不同鋼廠與製程所生產的棒、線產品之差異性後，以深入淺出的方式，再依鋼種分類，分析扣件用鋼材常見的品質問題與改善對策，期使改善後之鋼材品質更精進，以利業者後續加工，期能滿足業者冷鍛(打)扣件與抽線加工之品質需求，共創雙贏。

貳、扣件用鋼材表面缺陷於產品加工之品質問題

扣件用鋼材(棒鋼或線材盤元)軋延時，常見的表面缺陷與後續成品加工之品質問題，說明如下：

以1022AK鋼種為例，鋼材軋延時，熱軋鋼材(線材盤元)的表面易產生剝片缺陷，如圖1；金相觀察，如圖2。此一缺陷易造成鋼材後續抽線斷線之品質問題。

此外，扣件用鋼材線縫及表面裂縫或重面等缺陷，金相觀察，如圖3。經業者抽線後，進行冷鍛(打)加工製成螺絲、螺帽等產品，則易造成冷打裂之品質問題，如圖4。



圖1. 鋼材表面剝片缺陷外觀

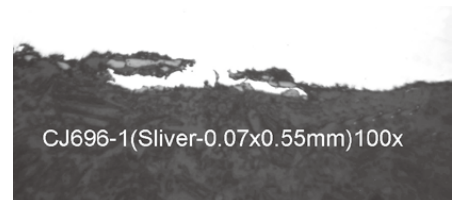


圖2. 鋼材表面剝片缺陷金相 100x

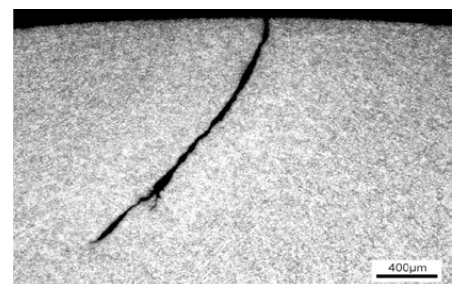


圖3. 鋼材表面裂縫或重面缺陷金相