

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی



سمپوزیوم فولاد ۹۳

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۳
یزد، مجتمع معدنی و صنعتی اردکان



انجمن آهن و فولاد ایران

بررسی تأثیر دمش هم‌زمان CO_2 و H_2S بر خوردگی فولادهای API 5L X52 , GrB

رضا بهادرانی^۱، ابوذر چهارلنگ بدیل
گروه ملی صنعتی فولاد ایران

چکیده

در تحقیق حاضر رفتار خوردگی دو فولاد API 5L Grade B و X52 تولیدی کارخانه‌ی لوله‌سازی بیدرز گروه ملی صنعتی فولاد ایران، در آب مقطر حاوی کلرید سدیم و تحت دمش مخلوط گازی CO_2 و H_2S در فشارهای مختلف بررسی شده است. نرخ خوردگی با محاسبه‌ی کاهش وزن کوبین‌های تهیه شده از هر دو نمونه محاسبه گردید. به طور کلی، در یک فشار H_2S ثابت، افزایش فشار CO_2 موجب افزایش خوردگی گردید، ولی افزایش فشار H_2S (در فشار CO_2 ثابت) بسته به نوع فولاد رفتار خوردگی متفاوت بود. در فولاد GrB خوردگی پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه کاهش یافت، حال آنکه نرخ خوردگی فولاد X52 با افزایش فشار جزئی H_2S همواره افزایش یافت. علاوه بر تفاوت‌های مکانیکی و متالورژیکی در فولادی با تغییر فرم بالاتر، تنها اختلافی که می‌توان تشکیل تاول در فولاد X52 را به آن نسبت داد، فشردگی و یکپارچگی لایه‌ی سطحی حاوی Fe-C-O و Fe-S است که در حین خوردگی تشکیل شده است.

کلمات کلیدی: فولاد X52، فولاد Grade B، خوردگی، H_2S ، CO_2 .

¹Bahadorani.Arshad@gmail.com

مقدمه

یکی از اصلی‌ترین چالش‌های فرآوری صنایع نفت و گاز هزینه‌ای اولیه‌ی قابل ملاحظه‌ای است که صرف کنترل خوردگی می‌گردد و ناشی از طبیعت سیالاتی است که انتقال داده می‌باشد (نفت و گاز طبیعی). چنین سیالاتی معمولاً دارای آلودگی‌هایی (مانند CO_2 و H_2S) هستند که در حضور آب‌های آزاد می‌توانند دارای پتانسیل قابل ملاحظه‌ای برای وقوع شکست باشند. این آب‌ها ممکن است بر اثر میعان در طول مسیر و یا جدایش آهسته در حین فرآوری گاز به وجود آیند. در عمل ترکیب این فاکتورها علت بسیاری از انواع خوردگی مانند حفره‌دار شدن، خوردگی تنشی و ترک هیدروژنی تشخیص داده شده است. به همین دلیل، خوردگی جریان گاز اهمیت قابل ملاحظه‌ای در تعیین غلظت مجاز این سیالات خورنده جهت کنترل خوردگی داخلی تجهیزات و برنامه‌های بازدارنده‌ای دارد که براساس شرایط عملیاتی برنامه‌ریزی شده است.

علی‌رغم تحقیقات فراوان در بررسی خوردگی CO_2 و H_2S متأسفانه به ندرت تأثیر خوردگی CO_2 تحت فشار اندک H_2S مورد بررسی قرار گرفته است. Ikeda [۱] به مطالعه‌ی رفتار آهن در محلول‌های CO_2 تحت فشار H_2S ۱۰ پاسکال و در دامنه‌ی دمایی ۵۰ تا ۱۵۰ درجه‌ی سانتیگراد پرداخت. یافته‌های وی نشان می‌دهد که خوردگی تا دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد افزایش یافته و در این دما به حداکثر مقدار خود می‌رسد. اگر فشار جزئی H_2S بیش از ۱۰ پاسکال باشد، دمایی که شاهد حداکثر نرخ خوردگی خواهیم بود ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد است. این پدیده به سینتیک رقابتی رسوب FeCO_3 و FeS نسبت داده شده است. Videm و Kvarekval [۲] پی بردند که افزودن ۴۵ پاسکال H_2S به محلول CO_2 در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد باعث تشکیل یک پوسته‌ی محافظ می‌گردد. Kvarekval [۳] همچنین نشان داد که نرخ خوردگی فولاد AISI 1010 در CO_2 ، در صورت وجود فشار ۱۰ پاسکالی H_2S تا ۱۰ برابر افزایش خواهد یافت. Ramirez [۴ و ۵] در گستره‌ی دمایی ۵۰ تا ۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد تأثیر مقادیر اندک H_2S را در فشار ۳۰۱۲ پاسکال CO_2 بر روی فولاد A516 بررسی نمود و به این نتیجه رسید که بدون توجه به دما، نرخ خوردگی در فشار جزئی ۳۱ پاسکال H_2S به بیشینه مقدار خود می‌رسد. جالب است که به طور کلی در دمای بالاتر همواره نرخ خوردگی کمتری گزارش شده است. یافته‌های Suarez [۶] در بررسی رفتار فولاد A515 در دامنه‌ی ۱۳۷۸ تا ۴۱۳۷ پاسکال فشار CO_2 و مقادیر اندک H_2S نشان می‌دهد که نرخ خوردگی برخلاف ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به حداکثر مقدار خود می‌رسد. وی همچنین دریافت که افزودن ۲۰ ppm H_2S نرخ خوردگی را به میزان قابل توجهی کاهش داده، حال آنکه ۳۰ ppm از آن باعث افزایش نرخ خوردگی می‌شود.

بررسی تأثیر دمش ... ----- ۶۶۳

در تحقیق حاضر رفتار خوردگی فولادهای API 5L Grade B و X52 تولید شده در کارخانه‌ی لوله‌سازی بدون درز شرکت گروه ملی صنعتی فولاد ایران در محلول کلرید سدیم ۳٪ در آب مقطر تحت دمش مخلوط گاز CO₂ و H₂S (بترتیب تحت فشار ۴۸ تا ۴۹۶ کیلوپاسکال و ۱۲ تا ۴۱ پاسکال) در دمای محیط بررسی گردیده است.

مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است. به منظور محاسبه نرخ خوردگی از آزمایشات کاهش وزن استفاده شد. بدین منظور نمونه‌های فولاد X52 و GrB در محلول آب مقطر حاوی سدیم کلراید ۳٪ و تحت دمش گازهای CO₂ و H₂S (بترتیب تحت فشار ۴۸ تا ۴۹۶ کیلوپاسکال و ۱۲ تا ۴۱ پاسکال) در دمای محیط بررسی گردید. نمونه‌های آزمایش از لوله‌های محصول نهایی برش داده شد و پس از ماشین‌کاری، توسط استون شستشو شد. مراحل بعدی در راه آماده‌سازی نمونه‌ها عبارت بود از: پولیش با سنباده‌ی ۱۰۰۰ طبق استاندارد فدراسیون تولیدکنندگان ساینده‌ی اروپا ۱ (FEPA)، شتشو در الکل، خشک کردن در آون، وزن کردن و در نهایت نگهداری در محفظه‌ای حاوی سیلیکا ژل (جاذب رطوبت) پیش از انجام آزمون نهایی. مدت زمان هر آزمون ۱۷۰ ساعت بود و بر روی هر نمونه (هر فولاد) سه مرتبه تکرار شد. پس از آزمون محصولات خوردگی با استفاده از یک تمیزکننده‌ی آلتراسونیک در یک محلول اسیدی (اسید کلریدریک) برداشته شد. جهت انجام آزمایشات بعدی برخی از محصولات خوردگی توسط دستگاه SEM مجهز به EDS آنالیز شد. مقادیر گزارش شده میانگین نتایج به دست آمده است.

نتایج و بحث

نتایج به دست آمده برای هر دو گرید فولادی در نمودارهای شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. شکل ۱ نرخ خوردگی را به عنوان تابعی از فشار جزئی CO₂ در چهار فشار جزئی مختلف از H₂S (۱۲، ۱۷، ۲۸ و ۴۱ پاسکال) و برای فولاد Grade B ارائه می‌کند. آشکار است که در هر فشاری ثابتی از H₂S، با افزایش میزان CO₂ نرخ خوردگی افزایش می‌یابد. با بالا رفتن فشار جزئی از ۱۲ به ۱۷ پاسکال نرخ خوردگی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر فشار جزئی H₂S و رسیدن آن به ۲۸ پاسکال، نرخ خوردگی در حد واصل مقادیر مربوط به فشارهای ۱۲ و ۱۷ پاسکال واقع می‌گردد و به نظر می‌رسد که شاهد آغاز یک روند کاهشی خواهیم بود. با افزایش بیشتر فشار جزئی H₂S تا ۴۲ پاسکال، نرخ خوردگی حتی از

¹ Federation of European Producers of Abrasives

مقادیر مربوط به ۱۲ پاسکال نیز کمتر شده است. لذا بر این اساس احتمالاً با افزایش فشار جزئی H_2S روند نرخ خوردگی به شکل یک منحنی با یک نقطه‌ی بیشینه است.

در مورد فولاد X52 نیز روندی مشابه فولاد Grade B در فشارهای جزئی ۱۲ و ۱۷ پاسکال H_2S مشاهده می‌شود (شکل ۲). در حقیقت نرخ خوردگی در این دو فشار عملاً یکسان است. ولی افزایش بیشتر فشار جزئی تا ۲۸ و ۴۲ پاسکال، بر خلاف فولاد Grade B، در اینجا کماکان موجب افزایش نرخ خوردگی شده است.

تحقیقات پیشین [۵ و ۴] بیان‌گر اثری رقابتی میان لایه‌های سولفید و کربنات آهن است. علی‌رغم اینکه در تحقیق حاضر تفکیک لایه‌های محصولات خوردگی امکان‌پذیر نبود، ولی آنالیز EDX شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی وجود C، Fe، O و S در بلورهای سطحی بود. افزایش نرخ خوردگی در دماهای پایین (کمتر از ۵۰ درجه‌ی سانتیگراد) به تشدید واکنش کاتدی (احیای یون هیدروژن) یا افزایش سرعت واکنش آندی (انحلال آهن) نسبت داده شده است. در این موارد، یک لایه‌ی سولفیدی در زیر لایه‌ی کربنات آهن رشد می‌کند که نشان می‌دهد ابتدا گوگرد با آلیاژ واکنش می‌دهد (حداقل پیش از کربنات). نقطه‌ی آغاز این واکنش انحلال گاز H_2S در آب و تشکیل یک یون HS^- است که جذب سطح فولاد شده و مانع از واکنش CO_2 (یعنی ترکیب شدن با Fe^{2+} حاصل از واکنش آندی) می‌گردد. با افزایش غلظت این اجزا و فراتر رفتن از حد حلالیت، سولفید آهن از محلول رسوب کرده و بر روی سطح فولاد رشد می‌کند.

در فولاد API GrB ممکن است براساس واکنش فوق یک لایه‌ی یکنواخت فشرده تشکیل شده باشد که از رسیدن اجزاء واکنش‌پذیر به سطح فلز جلوگیری می‌کند. در هر حال، سرانجام بر اثر وجود ناپیوستگی‌های ذاتی لایه‌ی سطحی این اجزاء فعال (HCO_3^- , HS^- , H^+) به سطح فلز خواهند رسید. این مسئله در مورد هر دو فولاد اتفاق می‌افتد ولی در فولاد X52 شدیدتر است. این پدیده را می‌توان دلیل عدم کاهش نرخ خوردگی در حین افزایش فشار جزئی گاز H_2S بر روی فولاد X52 دانست. در چنین مواردی، پس از رسیدن اجزاء فعال به سطح فلز، نیروهای کششی به وجود خواهد آمد که سبب ترک برداشتن لایه‌ی ابتدایی (احتمالاً FeS) خواهد گردید. علاوه بر این، به دلیل استوکیومتری بودن لایه‌ی سولفیدی، احتمالاً یک مسیر نفوذی به وجود خواهد آمد که از آن طریق یون‌های Fe^{2+} از سطح خارج شده و به شکل محصولات خوردگی رسوب می‌کنند.

خواص لایه‌ی سولفیدی اولیه‌ای که بر روی هر دو فولاد تشکیل می‌شود احتمالاً به دلیل تفاوت در ترکیب شیمیایی زیرلایه متفاوت است. از دیدگاه متالورژیکی، ترکیب شیمیایی دو فولاد بسیار مشابه یکدیگر است (جدول ۱) و تنها تفاوت در میزان منگنز و گوگرد مشاهده می‌شود، که برای فولاد X52 بالاتر است. در هر حال، در تولید فولاد X52 برای افزایش استحکام تسلیم، استحکام کششی و سختی

بررسی تأثیر دمش ... ----- ۶۶۵

تغییر فرم پلاستیک بیشتری اعمال می‌گردد. این دو اختلاف ممکن است تا حدودی مسبب تشکیل لایه‌ی سولفیدی غیریکنواخت تر و با فشردگی کمتری باشند که نمی‌تواند به عنوان سد مناسبی در برابر اجزاء فعال عمل نماید.

تاول زدن، تفاوت دیگر میان دو فولاد تاول‌ها و ترک‌هایی است که تنها در سطح فولاد X52 و در پایین‌ترین فشار جزیی H₂S (۱۲ پاسکال) مشاهده گردید. شکل ۳ شرایط سطحی دو نمونه را پس از قرار گرفتن در معرض فشار CO₂ و H₂S بترتیب ۳۳۱ کیلوپاسکال و ۱۲ پاسکال نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح فولاد X52 مملو از تاول است حال آنکه نمونه‌ی GrB کاملاً عاری از هرگونه تاول است. بررسی دقیق‌تر تاول‌ها نشان می‌دهد که در لبه‌ی آنها جوانه‌زنی ترک اتفاق افتاده است. علت این پدیده اختلاف فشار جزیی است که از استحکام مکانیکی قطعه فراتر رفته است [۷]. شکل ۵ سطح مقطع متالوگرافیکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد که بیان‌گر آسیب‌های ناشی از تاول‌زدن و ترک‌های پله‌ای (SWC) ناشی از پدیده‌ی ترک هیدروژنی (HIC) است. این SWC‌ها نشان‌دهنده‌ی ترد شدن نمونه و سپس گسیختگی آن در جلوی دو ترک هم‌صفحه است. با افزایش تغییر فرم پلاستیک ساختار کریستالی در جلوی ترک (به دلیل تمرکز تنش) ماده ترد می‌گردد.

به منظور بررسی میزان آسیب داخلی مشاهده شده، ابعاد ترک‌ها با استفاده از دو پارامتر نسبت حساسیت ترک ۱ (CSR) و نسبت ضخامت ترک ۲ (CTR) اندازه‌گیری شد:

$$CSR = \frac{\sum A_{Crack}}{A_{Coupon}} \quad (1)$$

$$CTR = \frac{\sum T_{Crack}}{T_{Coupon}} \quad (2)$$

که در آن: A مساحت (طول × عرض، ترک یا سطح مقطع کوپن) و T بیان‌گر ضخامت (ترک یا سطح مقطع ترک) است. هر دو پارامتر در تعیین منطقه‌ای با بالاترین درصد ترک در ماده مؤثر خواهند بود. شکل ۶ نشان‌دهنده نتایج این دو پارامتر به عنوان تابعی از ضخامت کوپن برای فولاد X52 در فشار H₂S ۱۲ پاسکال و فشار CO₂ ۴۹۶ کیلوپاسکال است. تقریباً در هر دو منحنی نقطه‌ی بیشینه در عمق حدود ۰/۵ میلیمتری از سطح مشاهده می‌شود. این عمق حدود ۱/۴٪ از ضخامت سطح مقطع کوپن و ۲/۷٪ از کل ضخامت است. در این عمق ترک‌ها ۸/۲٪ از مساحت و ۱۶/۳٪ از ضخامت را در بر می‌گیرند. Kowaka [۱۰] گزارش نمود که گستره‌ی دمایی ایده‌آل برای HIC در مواد مستعد ۱۵ تا ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. مکانیزم‌های HIC در دمای آزمون کنونی (دمای محیط)، عبارتند از تشکیل هیدروژن

¹ Crack Sensitivity Ratio

² Crack Thickness Ratio

اتمی در سطح فلز به دلیل تجزیه‌ی H_2S بوده است. لذا در مناطق تغییر فرم پلاستیک شدید، هیدروژن به دلیل توانایی غلبه بر نیروهای ساختاری فلزی به درون توده‌ی ماده نفوذ می‌کند [۱۱]. در هر حال این فرآیندها تنها در کمترین فشار H_2S (۱۲ پاسکال) مشاهده گردید.

ترکیب شیمیایی نمونه (جدول ۱) بیانگر غلظت بالای Mn و S است که متالوگرافی نمونه‌ها آشکار ساخت به شکل آخال‌های MnS را سبب شده‌اند. این مسئله در واقع یکی از فاکتورهایی است که مسبب ترک خوردن شده است، زیرا این آخال‌ها به عنوان سدی در برابر نفوذ هیدروژن اتمی عمل کرده و مکان محل مناسبی برای تشکیل هیدروژن مولکولی را فراهم می‌آورند [۱۰]. ترک‌ها از میان بافت ساختار ماده اشاعه یافته‌اند که در حین تغییر فرم پلاستیک توسعه یافته است. Bieffer [۱۲] این پدیده را می‌توان به وجود نواحی متشکل از باندهای پرلایت نسبت داد، که در این تحقیق نیز مشاهده گردید.

مقاومت مکانیکی ماده نقش مهمی را در جوانه‌زنی و اشاعه‌ی ترک ایفا می‌نماید. استحکام تسلیم بالاتر فولاد X52 آن را به خوردگی HIC مستعدتر می‌گرداند [۱۰].

نتیجه‌گیری

۱. در یک فشار جزئی ثابت H_2S بدون توجه به نوع فولاد، نرخ خوردگی در شرایط آزمون‌های این تحقیق افزایش می‌یابد.

۲. مقادیر اندکی H_2S در حضور CO_2 در دمای محیط سبب افزایش نرخ خوردگی فولاد GrB تنها تا یک نقطه‌ی بیشینه شده و پس از آن کاهش می‌یابد. علت این پدیده تشکیل یک لایه‌ی محافظ است.

۳. در فولاد X52 افزایش فشار H_2S همواره باعث افزایش نرخ خوردگی گردید.

۴. در پایین‌ترین فشار جزئی H_2S در این تحقیق (۱۲ پاسکال)، بر اثر HIC در فولاد X52 تاویل زدن و ترک‌های پلکانی مشاهده گردید. تشکیل تاویل‌ها ناشی از عدم تشکیل یک لایه‌ی محافظ و نیز قابلیت ذاتی ماده به دلیل تغییر فرم پلاستیک بیشتر و وجود آخال‌ها نسبت داده شد.

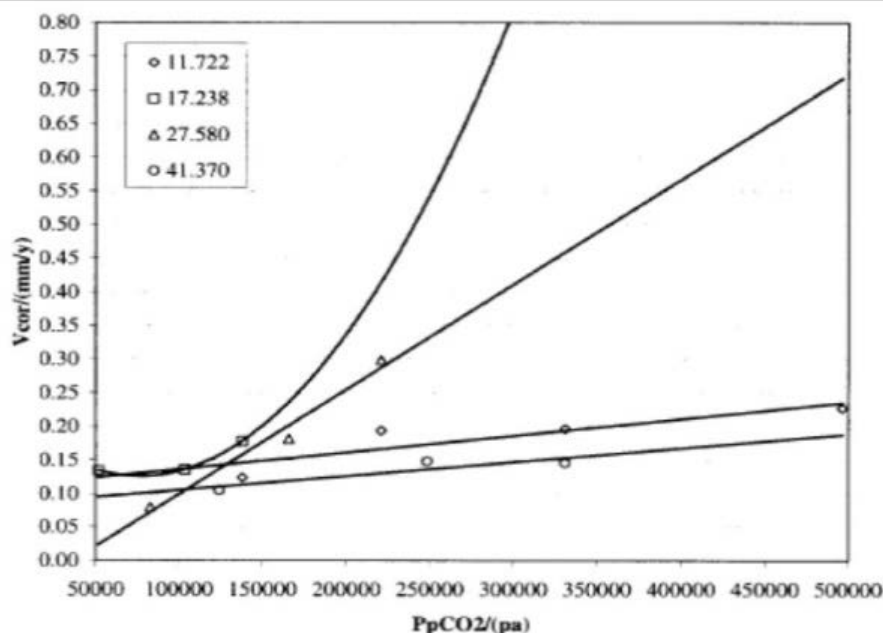
مراجع

- [1] Ikeda, M. Ueda, S. Mukai, Influence of Environmental Factors on Corrosion in CO_2 Source Well in Advances in CO_2 Corrosion, Vol. 2, pp. 1-22, NACE 1985.
- [2] K. Videm, J. Kvarekval, Corrosion of Carbon Steel in CO_2 Saturated Aqueous Solutions Containing Small Amounts of H_2S , Paper No. 94012, CORROSION/94.
- [3] J. Kvarekval, The Influence of Small Amounts of H_2S on CO_2 Corrosion of Iron and Carbon Steel, EUROCORR'97. Trondheim, Norway.
- [4] M. Ramirez, Efecto de la Relación PH_2S/PCO_2 sobre la Corrosión del Acero ASTM A516, Trabajo de Grado, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1995.
- [5] A. Valdes, R. Case, M. Ramirez, A. Ruiz, The Effect of Small Amounts of H_2S on CO_2 Corrosion of a Carbon Steel, Paper No 98022, CORROSION/98.

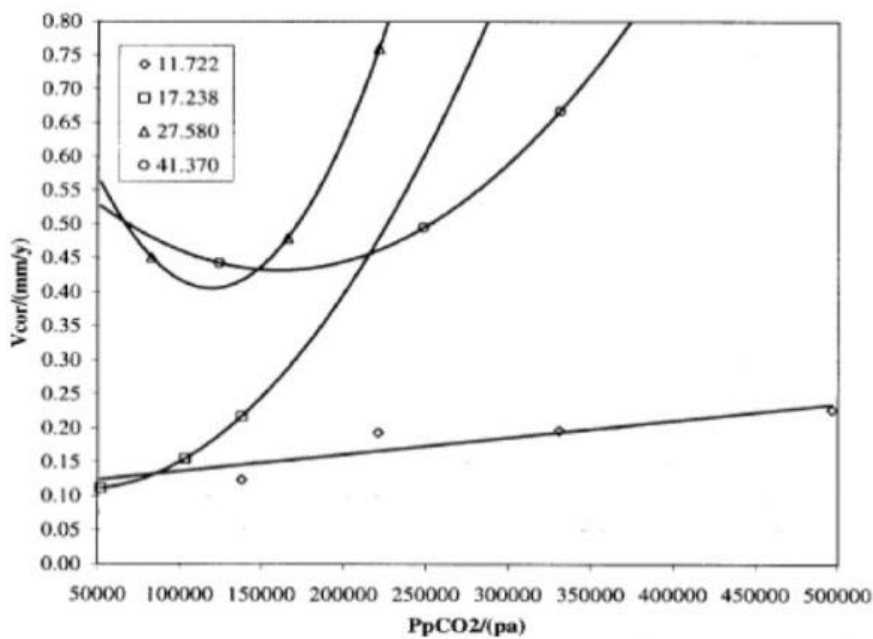
- [6] M. Sufirez, Estudio de la Velocidad de Corrosión en Acero ASTM A515 en Sistemas de CO₂ con Presencia de Pequeñas Concentraciones de H₂S, Trabajo de Ascenso, Universidad Central de Venezuela, Octubre 1997.
- [7] M.H. Bartz, C.E. Rawlins, Effects of Hydrogen Generated by Corrosion of Steel. H₂S Corrosion in Oil and Gas Production, A Compilation of Classics Papers, p. 25, NACE 1981.
- [8] A. Ikeda, M. Kowaka, Stress Corrosion Cracking of Low and High Strength Steels in Wet hydrogen Sulfide Environment. H₂S Corrosion in Oil & Gas Production. A Compilation of Classic Papers. Pp. 209-210, NACE 1981.
- [9] NACE Standard TM0284-87, Item No 53050, Standard Test Method, Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking, p.5 (1987).

جدول ۱. خواص مکانیکی و آنالیز شیمیایی فولادهای مورد آزمایش.

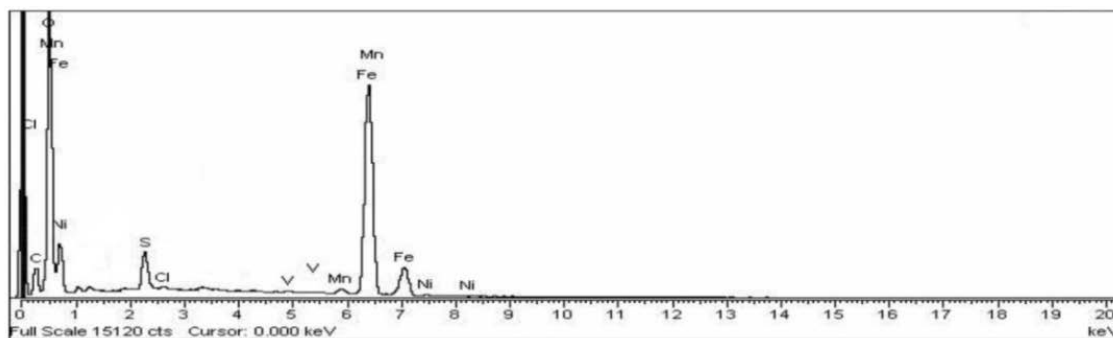
grade	tensile tests				Chemical composition				
	Y.S(mpa)	UTS (mpa)	ET%	Impact (j)	%C	%Si	%Mn	%P	%S
X۵۲	۴۴۳	۵۶۸	/۵ ۳۱	۹۷	/۱۶ ۰	/۲۴ ۰	/۱۴ ۱	/۰۰۵ ۰	/۰۰۷ ۰
GR B	۳۷۳	۴۹۷	/۷ ۳۹	۱۰۶	/۱۵ ۰	/۲۳ ۰	/۷۷ ۰	/۰۰۳ ۰	/۰۱۲ ۰



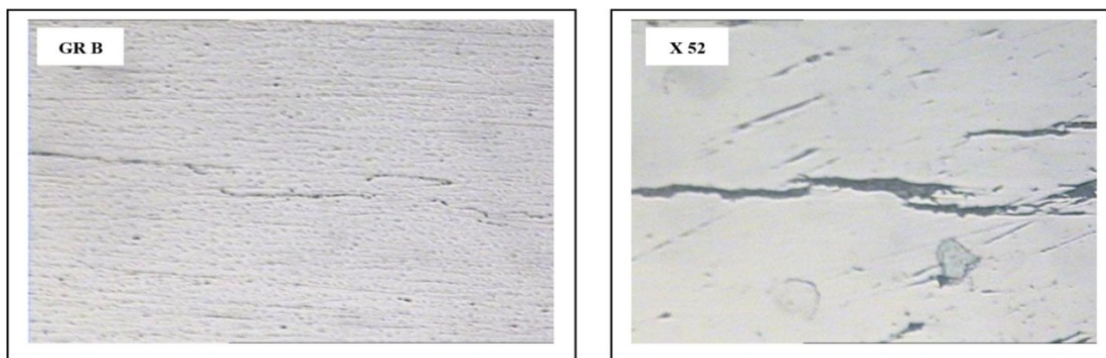
شکل ۱. نرخ خوردگی در فشارهای مختلف H₂S فولاد GR B.



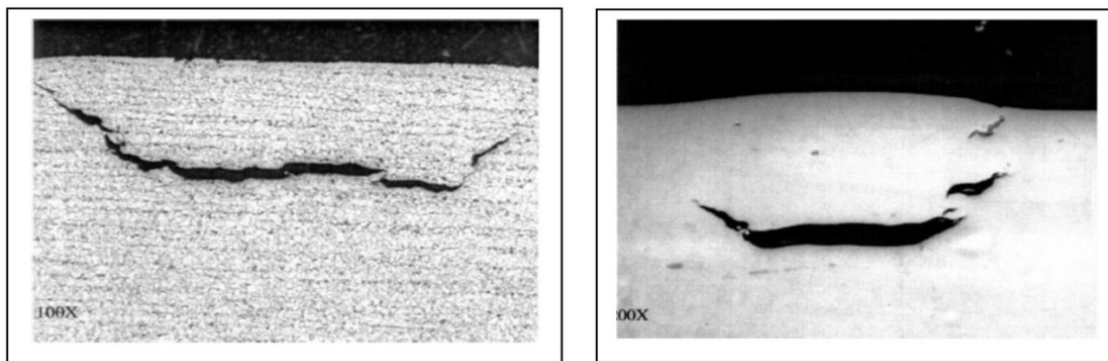
شکل ۲. نرخ خوردگی در فشارهای مختلف H2S مربوط به فولاد X52.



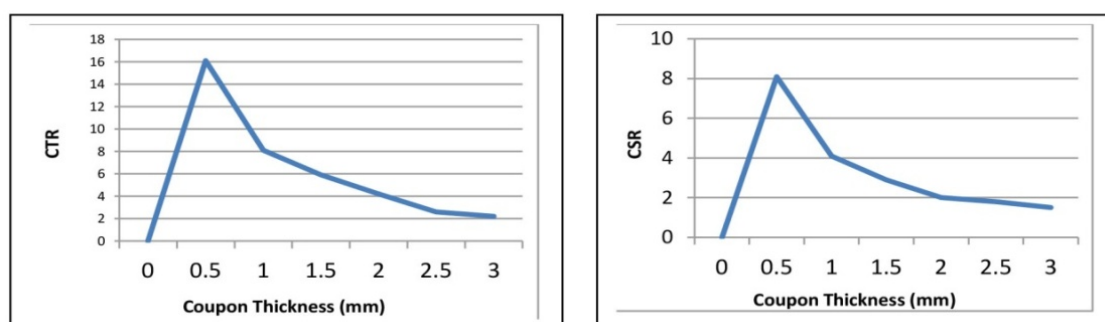
شکل ۳. آنالیز EDX برای نشان دادن محصولات خوردگی



شکل ۴. مقایسه سطح خورده شده فولاد GR B و X52



شکل ۵. تاول زدن و ترک‌های پله‌ای (SWC) ناشی از پدیده‌ی ترک هیدروژنی (HIC) مربوط فولاد X52



شکل ۶. نتایج CTR و CSR به عنوان تابعی از ضخامت کوپن برای فولاد X52 در فشار H_2S ۱۲ پاسکال و فشار CO_2 ۴۹۶ کیلوپاسکال.

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی