مجله پژوهشي دانشگاه اصفهان (علوم پايه)
جلد بيست و يكم- شماره ۱- سال ۱۳۸٤
صص ۱۲٤ -۱۰۵

كنترل شكل آخالها و تأثير آن بر خوردگي و خسارات هيدروژني فولاد از نوع API در محيطهاي شامل گاز H_2S

عماد روحاني، حسين ادريس، مهدي عليزاده، احمد ساعتچي و محمدعلي گلعذار

دانشكده مهندسي مواد دانشگاه صنعتي اصفهان

چكيده

به تازگي توليدكنندگان فولاد به منظور بالابردن خواصي چون انعطاف‌پذيري، استحكام ضربه و شكل‌پذيري فولاد روشهاي متعددي را مورد بررسي و آزمايش قرار داده‌اند. در اين خصوص ميتوان به توليد فولادهاي بامقدار آخال بسيار كم، آخالهاي با اندازه كوچك و يا آخالهاي اصلاح شده اشاره نمود. اين در حالي است كه حضور آخال در زمينه فولادي مي‌تواند تأثير مخربي بر خواص خوردگي و مقاومت آن در برابر صدمات هيدروژني در محيطهاي شامل گاز H_2S داشته باشد.

در اين پژوهش آزمايشات بر روي فولاد API-X۵۲ توليد شركت فولادمباركه انجام شد. ابتدا فولاد مورد نظر در يك كوره القايي با فركانس متوسط و با ظرفيت ۵۰ كيلوگرم ذوب شد و

سپس عمليات اكسيژن‌زدايي با آلومينيم و عمليات استفاده از كلسيم در خارج از كوره صورت گرفت. با استفاده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي‌و نرم‌افزار آناليز تصويري نقش بكارگيري عمليات افزودن تركيبات كلسيم‌دار بر كنترل مورفولوژي، توزيع، تعداد و اندازه آخالهاي آلومينايي مطالعه و بررسي شد. از روش جابجايي گليسيرين براي اندازه‌گيري ميزان هيدروژن نفوذپذير استفاده شد. آزمون غوطه‌وري در محلول ترش طبق دستورالعمل استاندارد NACE و در يك محلول‌مشابه با افزودن يون تيوسولفات انجام شد. بر طبق نتايج حاصله يون تيوسولفات مي‌تواند جايگزين نسبتاً مناسبي براي گاز H_2S، حداقل براي انجام آزمايشات تحقيقاتي باشد. نتايج اين تحقيق نشان داد كه كروي‌شدن و كاهش آخالها در زمينه مي‌تواند منجر به كاهش ميزان هيدروژن نفوذپذير و آهنگ خوردگي شود.

واژه‌هاي كليدي: آخالهاي كنترل‌شده، خوردگي غوطه‌وري، خسارات هيدروژني، CaSi و آخالهاي كروي.

Effect of Inclusion Shape Control on Corrosion and Hydrogen Damage in H_2S Included Environment on API Steel

E. Rohani, H. Edris, M. Alizadeh, A. Saatchi and M. A. Golozar

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract

Recently steel producers have used several different methods to increase properties such as ductility, impact strength and formability.

In this regards producing steel with very low amount of inclusion, very small size inclusion and modified inclusion can be mentioned. It should be considered, however, presence of inclusions in steel can have worse effects on corrosion properties and strength of hydrogen damage in H_2S included environment. In this research, the API-X۵۲ steel produced by Mobarekeh Steel Co. was used. The steel was melted in a ۵۰kg, medium frequency induction furnace and deoxidation was performed using aluminum. The calcium was added outside of the furnace. The effect of using calcium barrier materials on the morphology control, distribution, amount and size of aluminum oxide inclusions was studied using scanning electron microscope and image analyzing computer program. Displacement of glycerin was used to measure the amount of diffusible hydrogen. Immersed test in sour media was performed on NACE standard and similar media with added thiosulphate ions. The results suggest that thiosulphate ions can be a suitable replacement for H_2S gas, at least in research tests. The results also show that reducing and spherical inclusions lead to reducing diffusible hydrogen and corrosion rate.

Keywords: Modified inclusions, Immersed corrosion test, Hydrogen damage, CaSi and spherical inclusions

مقدمه

به تازگي استفاده از فولادهاي كم كربن با استحكام بالا افزايش روزافزون يافته است. صنايع نفت و گاز را ميتوان يكي از عظيم‌ترين مصرف‌كنندگان اين فولادها جهت ساخت خطوط لوله دانست. عموماً فولادهاي با استاندارد API[۱] كه زيرمجموعه‌اي از فولادهاي كم‌آلياژ پراستحكام (HSLA)[۲] هستند به منظور توليد خطوط لوله و مخازن نگهداري در اين صنايع به مصرف مي‌رسند. استحكام ويژه، قابليت تغيير فرم، قابليت جوشكاري، چقرمگي و مقاومت به ترك خوردگي بالا را ميتوان به عنوان خواص اين فولادها نام برد (۱).

۱. Metal – Matrix Composites, MMCs

۲. High Strength Low Alloy

امروزه با پيدايش تكنولوژي‌هاي مدرن، تقاضا در مورد توليد فولادهايي با كيفيت بالا كه تنها حاوي مقادير قابل اغماضي از گازها، آخالها و حفرات ميكروسكوپي بوده و از نظر خواص فيزيكي و مكانيكي بسيار همگن باشند، روند فزاينده‌اي را پيش گرفته است. تهيه اينگونه فولادها مستلزم استفاده از روشهاي ويژه اين در فولادسازي ثانويه است (۲). از آنجايي‌كه توليد فولادهايي با مقدار آخال بسيار كم منوط به استفاده از تجهيزات تحت خلاء در فولادسازي ثانويه است و اين عمل براي توليدات با مقدار بسيار زياد گران مي‌باشد، لذا عمليات اصلاح آخالها به منظور بهبود خواص فولاد از اهميت بسزايي برخوردار خواهد بود (۳).

حضور گاز H_2S به صورت محلول در نفت خام و فرآورده‌هاي نفتي منجر به تشكيل محيطي تحت عنوان محيط ترش[۱] مي‌شود. از خصوصيات بارز اين محيط فراهم آوردن شرايط بسيار مساعد جهت نفوذ هيدروژن اتمي به داخل فولاد و ايجاد خسارات هيدروژني در آنها است (٤). اين خسارتها به دليل اينكه اغلب به صورت ترك خوردگي بروز مي‌كنند، مي‌توانند عواقب جاني و مالي بسيار ناگواري را به خصوص در مورد مخازن تحت فشار به همراه داشته باشند (٥). از سوي ديگر گاز H_2S گازي است بسيار خورنده، از اينرو فولاد در محيط ترش اغلب در معرض انواع خوردگي كه از جمله بارزترين آنها خوردگي يكنواخت و خوردگي حفره‌اي است قرار دارد (٦). اين موضوع توليدكنندگان و مصرف‌كنندگان فولادهاي API را ملزم مي‌كند كه در كنار كنترل خواص مكانيكي اين فولادها، مقاومت آنها را در برابر خسارات هيدروژني نيز مورد بررسيهاي كنترل كيفي قرار دهند.

گاز H_2S بسيار سمي و كشنده و در عين حال قابل اشتعال است. حتي مقادير بسيار جزيي از اين گاز مي‌تواند عوارض تنفسي، بيهوشي و در نهايت مرگ را به همراه داشته باشد (۷). قيمت بالاي كپسولهاي‌گاز H_2S و تجهيزات ايمني مورد استفاده در آزمايشگاههاي كنترل كيفي اين فولادها نسبت به خسارات هيدروژني باعث شده است كه هزينه اين آزمايشها به شدت افزايش يابد، لذا با توجه به موارد مذكور ايده جايگزين كردن يك محلول مشابه با محلول ترش استاندارد كه در آن نيازي به دمش گاز H_2S نباشد (حداقل در اشل آزمايشگاهي) در بين محققين مطرح گرديد. در اين خصوص تحقيقاتي توسط انجمن مهندسي‌خوردگي ژاپن (JSCE) صورت گرفته است كه در آن از يون تيوسولفات به جاي دمش گاز H_2S در محلول استفاده شده است (۸).

---

۱. Sour Environment

شکل يك آخال يا ذره ناخالصي يكي از عوامل مهم مؤثر بر رفتار هيدروژن در فولاد است. شكل آخال بر فشار هيدروژن جمع شده در فصل مشترك آخال در زمينه، سيستم تنشي اطراف آن و نفوذ هيدروژن به سمت ذره تأثير مي‌گذارد. آخالهاي طويل و كشيده اثرات زيان‌آوري را در اين خصوص به همراه دارند. در مورد اين آخالها فشار بيشتر و همچنين تنشها نيز بزرگتر است. از اين‌رو آخالهاي كروي مطلوبتر هستند. البته مقدار زياد آخالها و ذرات ناخالصي حتي اگر كروي باشند نيز زيان‌آور است، چرا كه احتمال ايجاد خسارت افزايش مي‌يابد.آخالهاي اكسيدي محلهاي مناسبي براي جوانه‌زني تركهاي هيدروژني هستند. كنترل دانسيته آخالها و ذرات ناخالصي راه حلي براي كاهش احتمال بروز خسارات هيدروژني است. از آنجايي‌كه آخالهايي مثل MnS محلهاي جوانه‌زني ترك هستند، لذا كاهش دانسيته آنها احتمال ايجاد ترك را بسيار كاهش مي‌دهد. البته بايد توجه نمود كه از موارد در مورد خسارت هيدروژني دانسيته بالاي آخالها مي‌تواند سودمند باشد، مثلاً در مورد آخالهاي MnS، تعداد بيشتر آنها موجب به تأخير افتادن نفوذ بيشتر هيدروژن مي‌شود. اين بدان علت است كه اين آخالها به عنوان محلهاي بدام افتادن هيدروژن عمل مي‌كنند. توزيع ناهمگن آخالها يا بطور كلي ذراتي كه به صورت محلهاي به دام افتادن قوي براي هيدروژن عمل مي‌كنند، باعث بالا رفتن غلظتهاي موضعي هيدروژن و گسترش سريع ترك مي‌شود. اين توزيع ناهمگن شامل رگه‌هاي MnS در نواحي جدايش يافته، رگه‌هاي اكسيدي و رسوب كاربيدها (مثل كاربيد كروم در مرز دانه‌ها در فولادهاي آستنيتي) است (٤).

يكي از روشهاي متداول كه در واحدهاي فولادسازي براي كنترل مقدار و شكل آخالها به‌كار برده مي‌شود عمليات تزريق كلسيم به فولاد مذاب است. افزودن كلسيم در واقع نقش كنترل مقدار و شكل آخالها در فولاد را به همراه خواهد داشت. به علت ميل تركيبي زياد كلسيم با اكسيژن، از عمليات كلسيم در توليد فولادهاي آرام شده با آلومينيم يا آلومينيم- سيليسيم كاربرد دارد. هنگامي‌كه كلسيم به اين نوع فولاد اضافه مي‌گردد آخالهاي آلومينا به آلومينا‌تهاي كلسيم با نقطه ذوب پايين تبديل مي‌شوند كه ميزان اين استحاله بخصوص در مقادير گوگرد و آلومينيم پايين قابل توجه است. مطابق ديا‌گرام فازي Al_2O_3-CaO تركيبات آلومينات كلسيم مي‌تواند به صورتهاي CA_2, CA_6, C_3A, $C_{12}A_7$, CA[1] باشد. اگر مقدار تزريق كلسيم به فولاد مذاب به اندازه كافي باشد، تركيبات

۱. C= CaO, A= Al_2O_3

$C_{12}A_7$ و CA تشكيل مي‌گردد كه در دماي فولادسازي بصورت مذاب مي‌باشند. بدين لحاظ پس از انجماد، اين آخالها گرد و سخت بوده و در طي نورد گرم تغيير شكل نمي‌دهند (۹).

روش تحقيق

به منظور اجراي آزمايشات از فولاد API-۵L-X۵۲ توليد شركت فولادمباركه استفاده شد. محدوده استاندارد تركيب شيميايي فولاد مصرفي در جدول يک آورده شده است.

جدول ۱: دامنه تركيب شيميايي استاندارد فولاد API X۵۲

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Nb	%Al
۰/۱-۰/۱۲	۰/۱۱-۰/۱۳	۱/۰۰-۱/۱۰	۰/۰۱-۰/۰۲	۰/۰۰۱-۰/۰۱۲	۰/۰۱۵-۰/۰۳	۰/۰۱-۰/۰۲

فولاد اوليه مورد نياز براي انجام عمليات ذوب از چهار كلاف ورق نورد گرم شده با ضخامت ۷ ميليمتر تهيه گرديد. سپس ورقهاي تهيه شده از هر كلاف با استفاده از دستگاه برش هيدروليكي ورق به قطعات كوچكتر (ابعاد تقريبي mm^2 ۲۰۰*۲۰۰) تبديل گرديد. اين امر براي سهولت بيشتر شارژ مواد به كوره القايي صورت‌گرفت. فولاد مذكور در يك كوره القايي با فركانس متوسط و ظرفيت ۵۰ كيلوگرم شارژ شد و عمليات تهيه وآماده‌سازي ذوب در كوره انجام گرفت. در طي مراحل عمليات ذوب و ريخته‌گري از پوشش سلاكس (محصول شركت FOSCO) جهت سرباره‌گيري استفاده شد. پس از اندازه‌گيري درجه حرارت مذاب بوسيله ترموكوپل و رسيدن دماي مذاب به محدوده دمايي $^{\circ}C$ ۱۶۵۰-۱۶۸۰، مذاب از كوره به داخل بوته تخليه شد و در حين تخليه عمليات اكسيژن‌زدايي با آلومينيم انجام گرفت. پس از اكسيژن‌زدايي، افزودن تركيبات كلسيم‌دار به مذاب صورت گرفت. اين تركيبات به روش تزريق سيم حاوي پودر (۳۰% Ca و ۷۰% Si) CaSi به مذاب اضافه شد. پس از آن عمل سرباره‌گيري از مذاب انجام شد و عمليات ذوب‌ريزي در قالبهاي ماسه‌اي پيشگرم‌شده صورت گرفت. در طي عمليات ريخته‌گري سعي شد محفظه قالب و سطح جداره مذاب پيوسته بوسيله گاز آرگن محافظت شود. در اين آزمايشها از هر ذوب آزمايشي تعداد دو نمونه بلوك ريخته‌گري تهيه شد. مراحل كار و عمليات انجام گرفته بر روي هر كدام از اين نمونه‌ها به صورت زير مي‌باشد:

نمونه اول - در ابتدا براي يكنواخت كردن ساختار فولاد و حذف تأثير شرايط انجماد بر روي نمونه‌ها عمليات حرارتي نرماله كردن انجام گرفت. جهت انجام اين عمليات نمونه‌ها به مدت يك ساعت در دماي $^{\circ}C$ ۹٤۰ نگهداري شد و سپس در هوا سرد گرديد.

نمونه دوم - بر روي نمونه‌هاي دوم هر يك از ذوبها عمليات كار گرم صورت گرفت. به اين صورت كه ابتدا نمونه‌ها تا محدوده دمايي ۱۰۵۰-۹۵۰ درجه سانتيگراد پيشگرم شده و سپس به كمك پرس ضربه‌اي تغيير فرم داده شد. در اين تغيير فرم سيلان ماده تنها در جهت طولي نمونه بود. ميزان كاهش سطح مقطع در اثر اعمال كار گرم حدود ۵۰٪ بود. پس از اجراي عمليات كارگرم بر روي نمونه‌ها عمليات حرارتي نرماله كردن نيز مطابق نمونه‌هاي اول برروي آنها صورت گرفت.

آزمونهاي انجام‌شده

-آزمونهاي متالوگرافي با ميكروسكوپهاي نوري و الكتروني:

پس از تهيه و آماده‌سازي نمونه‌هاي متالوگرافي با سطح پوليش شده به ابعاد $mm^{۲}$ ۱۰*۱٦ مطابق استاندارد ASTM-E٤٥، ارزيابي ساختار فولاد در بزرگنماييهاي ۱۰۰×، ۲۰۰×، ٤۰۰× و ۸۰۰× صورت گرفت. طي اين آزمون نحوه توزيع، نوع مورفولوژي و مقدار آخالهاي موجود در ساختار فولاد بوسيله ميكروسكوپ نوري مطالعه و بررسي گرديد. مطالعات و بررسيهاي دقيق‌تر بدين منظور با استفاده از ميكروسكوپ الكتروني رويشي (SEM) انجام شد. در اين آزمون براي تعيين تركيب شيميايي آخال و شناسايي توزيع عناصر موجود در آخال از دستگاه آناليز عنصري EDAX نصب شده برروي ميكروسكوپ الكتروني استفاده شد.

-آزمون آناليز تصويري[۱]:

با استفاده از نرم‌افزار آناليز تصويري UHSCSA Image Tool (۱۰) تصاوير تهيه شده توسط ميكروسكوپ الكتروني مورد تجزيه و تحليل قرار گرفت. اين برنامه كامپيوتري قادر است مشخصه‌هاي مساحت، محيط، ميزان كروي بودن، ميزان كشيدگي، اندازة متوسط، فشردگي، طول محور بزرگ مربوط به تصاوير گرفته شده را براي هر كدام از ذرات محاسبه نمايد.

---

۱. Image Analyer

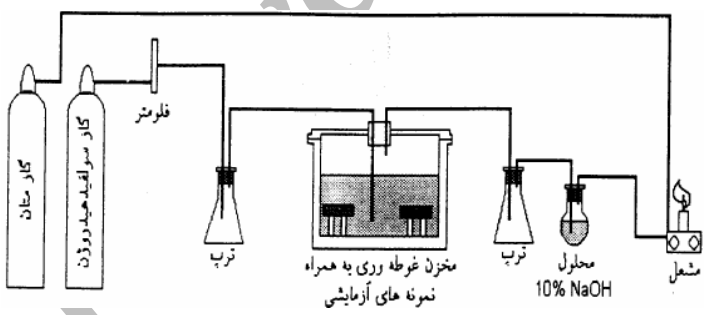
-آزمون غوطه‌وري:

این آزمون طبق استاندارد NACE TM ۰۲۸٤-۹٦ انجام شد (۱۱). به این ترتیب که نمونه‌هایي به ابعاد ۱۰۰×۲۰×t[۱] میلیمتر با دقت ±۱ میلیمتر تهیه شدند. سطوح نمونه‌ها تا سمباده ۳۲۰ سمباده‌کاري شدند. سپس با آب و استن شسته و چربي‌زدایي شدند. پیش از قراردادن نمونه‌ها در محلول، ابعاد و وزن اولیه آنها اندازه‌گیري و ثبت شد. از دو محلول به منظور مهیا نمودن محیط ترش استفاده شد که عبارتند از:

الف) محلول ترش استاندارد - ترکیب شیمیایي این محلول عبارت است از:

۵ wt% Nacl, ۰٫۵ wt% CH_3COOH ۹٤٫۵ wt% distilled water

محلول ابتدا توسط گاز نیتروژن با نرخ دمش ۱۰۰ mlit/min به ازاي هر لیتر محلول به مدت یك ساعت هوازدایي شد. پس از آن عملیات اشباع محلول از گاز H_2S به مدت یك ساعت با دمش این گاز با نرخ ۲۰۰ mlit/min به ازاي هر لیتر محلول انجام‌گردید. pH محلول قبل و بعد از عملیات اشباع اندازه‌گیري و ثبت شد. مدت زمان انجام غوطه‌وري ۹٦ ساعت بر طبق استاندارد فوق در نظر گرفته شد و در این مدت گاز H_2S با نرخ دمش بسیار کم (حدود ۰/۱ lit/hr)، فقط براي حفظ حالت اشباع، به محلول دمیده مي‌شد. در شکل یک شمایي از تجهیزات مورد استفاده بدین منظور نشان داده شده است.



شکل ۱: شماي کلي تجهیزات مورد استفاده جهت انجام آزمایشهاي غوطه‌وري در محلول ترش استاندارد

۲- t ضخامت نمونه مصرفي مي‌باشد.

ب) محلول تیوسولفات - تفاوت این محلول با محلول (الف) این است که در اینجا به جاي استفاده از گاز H_2S، ترکیب تیوسولفات سدیم به محلول با ترکیبي در مورد فوق ذکر گردید اضافه شد. عملیات هوازدایي توسط دمش‌گاز نیتروژن پس از افزودن مقدار معیني از ترکیب تیوسولفات سدیم، با نرخ دمش ۱۰۰ mlit/min به ازاي هرلیتر محلول به مدت یك ساعت انجام شد. پس از آن نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت درون محلول مذکور قرارگرفتند. pH محلول پس از هوازدایي و پس از اتمام زمان غوطه‌وري اندازه‌گیري و ثبت شد و به ترتیب تحت‌عنوان pH اولیه و نهایي مدنظر قرار گرفت.

- اندازه‌گیري میزان هیدروژن نفوذپذیر[۱]:

براي اندازه‌گیري میزان هیدروژن نفوذپذیر در نمونه‌ها از روش جابجایي گلیسیرین[۲] استفاده شد (۱۲). دستگاه مورد استفاده بدین منظور بطور شماتیك در شکل دو نشان داده شده است. نمونه‌ها پس از اتمام زمان غوطه‌وري با آب و استن شسته و بلافاصله به این دستگاه منتقل مي‌شدند. ابتدا لوله جمع‌کننده از گلیسیرین پر مي‌شد و سپس نمونه درون آن قرار مي‌گرفت. پس از آن با دقت بدون اینکه هیچگونه حباب هوا وارد آن شود، درون ظرف حاوي گلیسیرین برگردانده مي‌شد. دماي گلیسیرین $45^{\circ}C$ ثابت نگهداشته مي‌شد. پس از ۷۲ ساعت نمونه‌ها از گلیسیرین خارج شده و حجم هیدروژن تجمع کرده درون لوله جمع‌کننده اندازه‌گیري مي‌شد.

یافته‌هاي آزمایشات

نتایج آزمون غوطه‌وري در محلول ترش استاندارد روند کاهش آهنگ خوردگي را با افزایش میزان پودر CaSi افزوده شده به مذاب نشان مي‌دهد. این واقعیت در نمودار ستوني شکل سه نشان داده شده است. جهت محاسبه آهنگ خوردگي از رابطه عمومي زیر استفاده شد (۱۳):

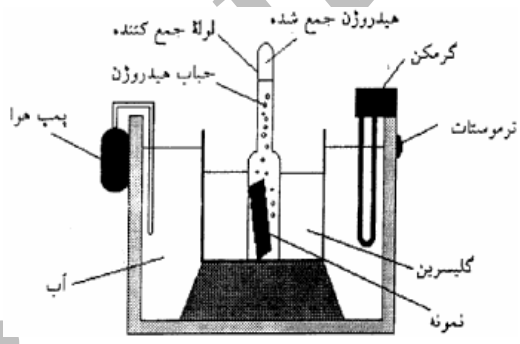
$$C.R = 534\Delta W / D.A.T$$

در این رابطه C.R. آهنگ خوردگي برحسب mpy ، ΔW میزان کاهش وزن برحسب mgr ، D دانسیته نمونه برحسب gr/cm^3 ، A سطح نمونه برحسب in^2 و T زمان انجام آزمایش برحسب ساعت است.

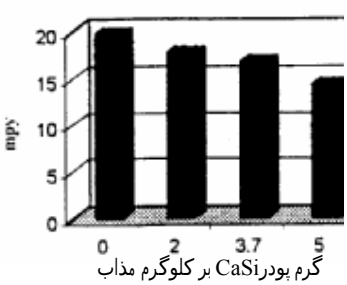
---

۱. Diffusible Hydrogen

۲. Glycerin Displacement



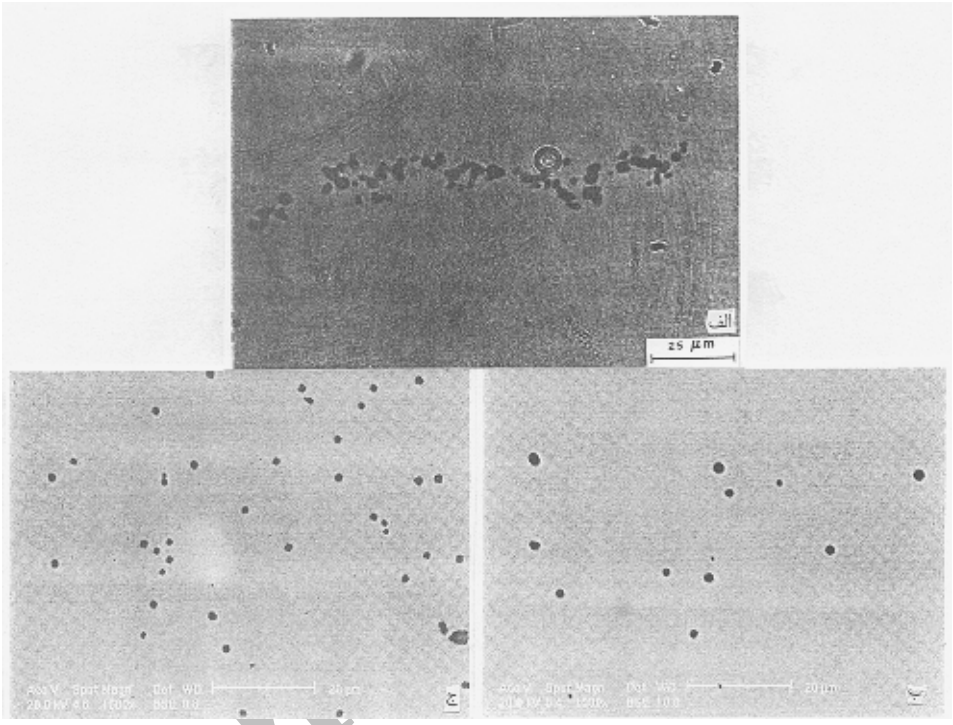
شكل٢: شماي كلي دستگاه اندازه‌گيري ميزان هيدروژن نفوذپذير به روش جابجايي گليسرين



شكل٣: تغييرات آهنگ خوردگي نسبت به ميزان پودر افزوده شده به مذاب پس از ٩٦ ساعت غوطه‌وري در محلول ترش استاندارد

تأثير افزودن پودر CaSi بر شكل و آناليز آخالها در تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي شكل چهار و آناليز EDS شكل پنج از آخالها قبل و بعد از افزودن اين پودر به مذاب نشان داده شده است. ملاحظه مي‌گردد در مورد فولادهايي كه عمليات تزريق پودر CaSi بر روي آنها صورت نگرفته است، آخالها بصورت رشته‌اي (شكل ٤ الف) و با شكل غيرهندسي با گوشه‌هاي تيز از جنس اكسيد آلومينيم (شكل ٥ الف) هستند. با انجام عمليات فوق آخالها به سمت كروي شدن و متمركز (اشكال ٤ ج و ٤ د) با تركيب شيميايي مخلوطي از اكسيد آلومينيم و اكسيد كلسيم (شكل ٥ ب) تمايل پيدا كرده‌اند.

در شکل شش تأثیر افزودن پودر CaSi بر میزان هیدروژن نفوذپذیر طي آزمایش غوطه‌وري در محلول تیوسولفات با غلظت ۰/۰۰۱ مولار نشان داده شده است. به خوبي قابل مشاهده است که با افزایش میزان پودر CaSi تا یك میزان معین (حدود٤ گرم پودر به ازاي هر کیلوگرم مذاب)،



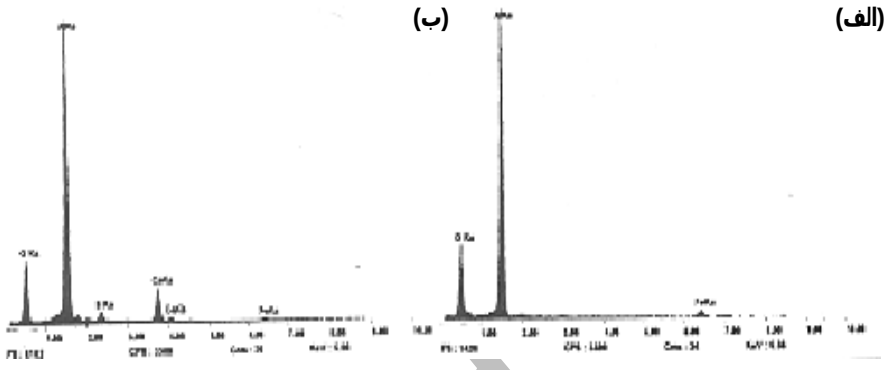
شکل٤: تصاویر میکروسکوپ الکتروني روبشي از سطح مقطع فولاد,APIX٥٢

الف: قبل از افزودن پودر ,CaSi ب- پس از افزودن پودر به میزان ۳/۷ گرم به ازاي هر کیلوگرم مذاب

ج: پس از افزودن پودر به میزان ۵/۵ گرم به ازاي هر کیلوگرم مذاب

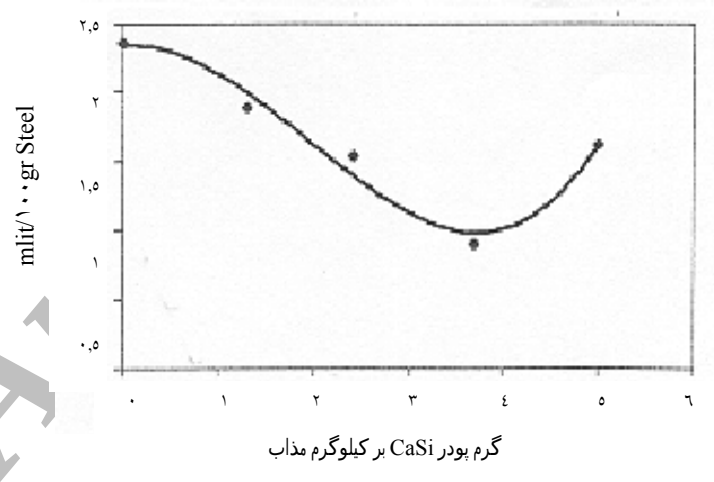
میزان هیدروژن نفوذپذیر کاهش پیداکرده است و از این مقدار به بعد افزایش در آن حاصل شده است. این آزمایش در محلول ترش استاندارد بادمش گاز H_2S نیز انجام شد. منحني حاصل در شکل هفت آورده شده است. شباهت زیادي بین‌منحني شکل شش و هفت وجود دارد. در منحني شکل هفت نیز حداقل هیدروژن نفوذپذیر در مورد ٤ گرم CaSi به ازاي هر کیلوگرم مذاب بدست آمده است. البته میزان هیدروژن نفوذپذیر در محلول ترش استاندارد همانطور که ملاحظه مي‌گردد تقریباً

سه برابر ميزان هيدروژن نفوذپذير در محلول تيوسولفات است. بررسي نمونه‌هاي قرارگرفته در محلول ترش استاندارد نشان داد كه عمليات تزريق پودر CaSi ميزان تاولهاي سطحي را نيز كاهش و يا حتي از بين مي‌برد.

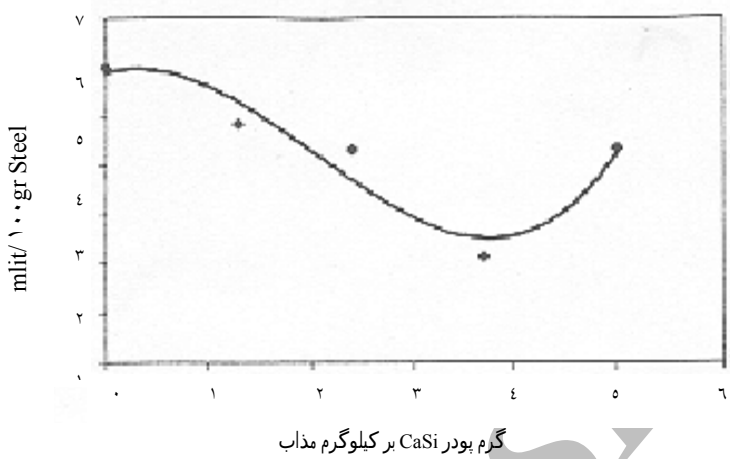


شكل٥: آناليزEDS ازآخالهاي موجود در فولادAPIX٥٢

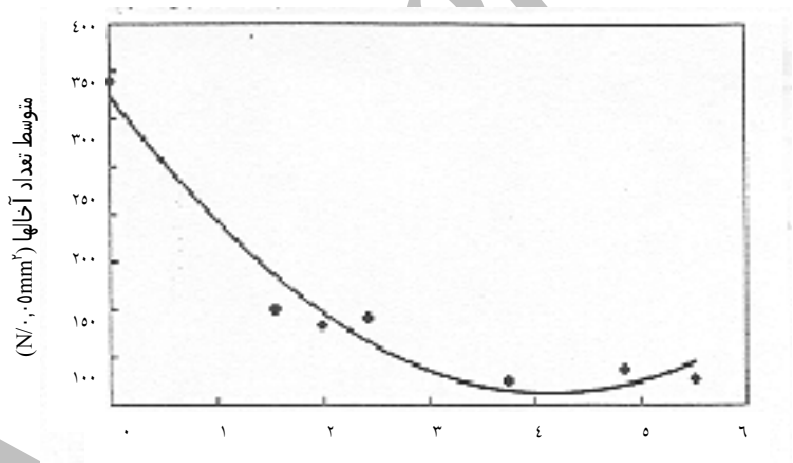
الف: قبل از افزودن پودر CaSi به مذاب، ب- پس از افزودن٣/٧ گرم پودر CaSi به ازاي هر كيلوگرم مذاب



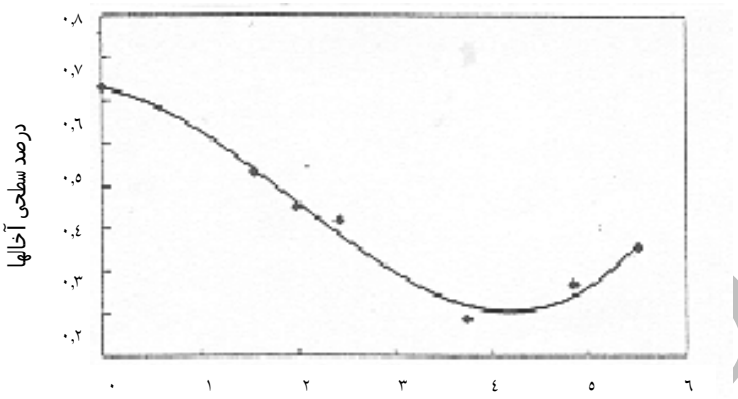
شكل٦: تغييرات ميزان هيدرژن نفوذپذير به ميزان پودر CaSi افزوده شده به مذاب، پس از ٩٦ ساعت غوطه‌وري در محلول استاندارد NACE با غلظت ٠/٠٠١ مولار از يون تيوسولفات



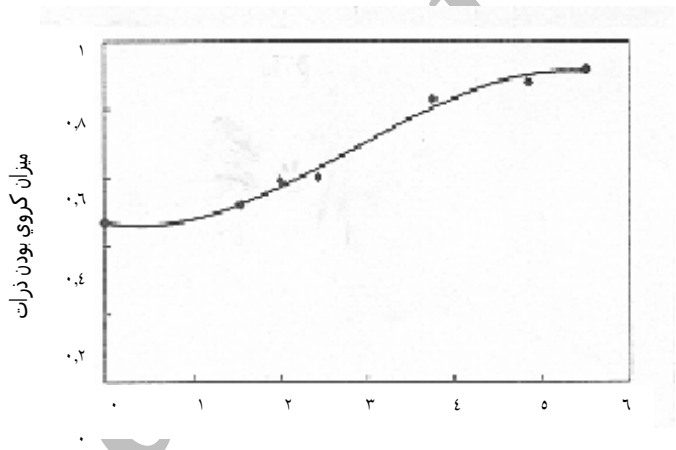
شکل۷: تغییرات میزان هیدرژن نفوذپذیر به میزان پودر CaSi افزوده شده به مذاب، پس از ۹٦ ساعت غوطه‌وري در محلول ترش استاندارد



شکل۸: نحوه تغییرات متوسط تعداد آخالها برحسب میزان CaSi افزوده شده به مذاب



شکل۹: نحوه تغییرات مقدار در صد نسبت سطحي آخالها برحسب میزان CaSi افزوده شده به مذاب



شکل۱۰: تأثیر مقادیر مختلف تزریق سیم CaSi برروي کروي بودن شکل ذرات

در شکل هشت نحوه تغییرات متوسط تعداد آخالها با میزان کلسیم افزوده شده به مذاب نشان داده شده است.کاهش متوسط تعداد آخالها با افزایش میزان تزریق پودر CaSi تا حدود ٤ گرم به ازاي هر کیلوگرم مذاب و افزایش این پارامتر در مقادیر بیشتر افزوده شده از پودر کلسیم در این نمودار مشاهده مي‌شود. ارتباط بین‌متوسط درصد سطحي آخالها با میزان کلسیم اضافه‌شده به

مذاب در نمودار شکل نه آورده شده است. در اینجا نیز رفتاري مشابه با نمودار قبل مشاهده مي‌شود. شکل ده میزان متوسط کروي بودن ذرات را در نمونه‌هاي مختلف نشان مي‌دهد. رفتار منحني نشان مي‌دهد که با افزایش میزان تزریق کلسیم به مذاب مقدارعددي معیار کروي‌بودن ذرات افزایش پیدا کرده است و در نهایت به مقدار ۰/۹۲ رسیده است.

بحث

نمودارهاي پوربه براي سیستمهاي دوتایي H_2O-H_2S و H_2O-$S_2O_3^{2-}$ به ترتیب در اشکال یازده و دوازده نشان داده شده‌اند. در هر دو مورد با توجه به pH محلول استاندارد NACE (۲/۶-۲/۸) گاز H_2S از محدوده پایداري نسبتا وسیعي برخوردار است. در محلولهاي اسیدي شامل گاز H_2S طبق عقیده بالمر (۱۵) واکنش کلي‌کاتدي به صورت زیر است:

$$H_2S + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2HS^- \qquad ۱$$

این واکنش با نفوذ H_2S در محلول و ولتاژ اضافي H_2 محدود مي‌شود. واکنش ۱ یك واکنش در مرحله‌ایست‌که مراحل آن به صورت زیر است:

$$H_2S + e^- \xrightarrow{rds\,1} H^o + HS^- \qquad ۲ \text{ (rds=rate determined step)}$$

$$H_2S + H^o + e^- \longrightarrow H_2 + HS^- \qquad ۳$$

این مکانیزم نشان مي‌دهد که پس از جذب سطحي اولیه H_2S بر روي سطح فلز مستقیما به هیدروژن اتمي و یون بي‌سولفید احیا مي‌شود. در ولتاژهاي اضافي کاتدي بیشتر یون HS^- تجزیه مي‌شود. واکنش تجزیه این یون به صورت زیر است:

$$2HS^- + 2e^- \longrightarrow H + 2S^{2-} \qquad ٤$$

این واکنش نیز دو مرحله‌ایست که مراحل آن عبارتند از:

$$HS^- + e^- \xrightarrow{rds} H^o + S^{2-} \qquad ٥$$

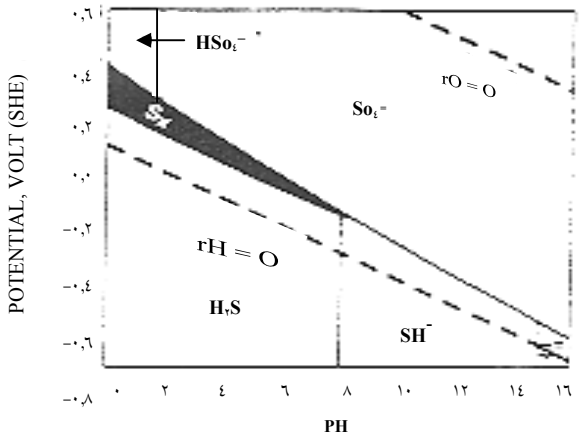
$$HS^- + H^o + e^- \longrightarrow H_2 + S^{2-} \qquad ٦$$

واکنش آندي در مورد فولاد در محلول ترش همان واکنش انحلال آهن فلزي و تبدیل آن به یون آهن است.این واکنش طي مراحل زیر صورت مي‌گیرد:

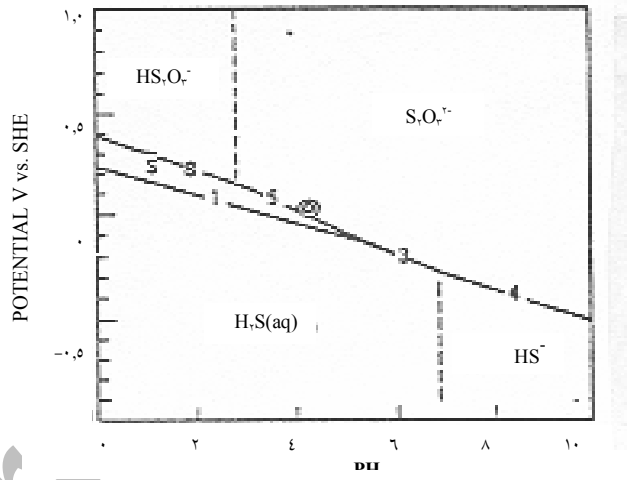
$$Fe + HS^- \longrightarrow FeHS^- \qquad ۷$$

$$FeHS^-_{ads} \longrightarrow FeHS^+ + 2e^- \qquad ۸$$

$$FeHS^+ \longrightarrow Fe^{2+} + HS^- \qquad ۹$$



شكل۱۱: دياگرام پتانسيلpH سيستم H_2O-H_2S (۱٤)



شكل۱۲: دياگرام پتانسيلpH براي سيستم S_2O_3-H_2O (۱۱)

در مورد محلول تيوسولفات با PH كمتر از ۵ اولين قدم تجزيه يون تيوسولفات و تشكيل گوگرد عنصري است. در اين زمينه دو واكنش ارايه شده است (۸):

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \longrightarrow S + HSO_3^-$$

۱۰

$$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \longrightarrow 2S + 3H_2O$$ ۱۱

گوگرد عنصري آزاد شده مي‌تواند طي يك واكنش احيايي باعث توليد گاز H_2S شود. اين واكنش به صورت زيراست:

$$S + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2S$$ ۱۲

البته احتمال انجام واكنش زير نيز به عنوان واكنش توليد گاز H_2S از نظر برخي از محققين وجود دارد (۸):

$$4S + 4H_2O \longrightarrow 3H_2S + HSO_4^- + H^+$$ ۱۳

H_2S آزاد شده مي‌تواند در مراحل بعدي طي واكنش‌هاي ۲ تا ٦ منجر به آزاد شدن هيدروژن اتمي شده كه به داخل فولاد نفوذ كرده و در فصل مشترك آخال با زمينه تجمع مي‌كند و خسارات بعدي را ببار مي‌آورد.

نتايج آناليز عنصري EDS نشان داد كه آخالهاي موجود در نمونه‌هاي مورد آزمايش از نوع آخالهاي اكسيدي هستند شكل چهار. به دليل كم بودن ميزان گوگرد فولاد مقدار ناخالصيهاي سولفيدي در حد بسيار كم هستند. جنس آخالهاي موجود در فولاد مذكور به دليل اكسيژن‌زدايي با آلومينيم، اكسيد آلومينيم مي‌باشد. تصوير (٤ الف) تجمع ذرات ريز آلومينا و تشكيل مجموعه‌ها و خوشه‌هاي آلومينايي كه از مشخصات اين آخالهاست را نشان مي‌دهد. تصوير ميكروسكوپي شكل (٤ ب) نشان مي‌دهد كه اين ذرات داراي اشكال غيرهندسي بوده و در فصل مشترك با زمينه فولادي داراي گوشه‌هاي تيز هستند. اين‌گونه ناخالصيها اكثرا از نظر اندازه كوچك و در محدود ۰/۵ تا ۵ ميكرون قرار دارند. نحوه تشكيل اين آخالها به اين صورت است كه در ابتدا ذرات ريز Al_2O_3 جوانه‌زني كرده و يك رشد ابتدايي خواهند داشت، سپس با گذشت زمان دندريتها و خوشه‌هاي آلومينايي‌تشكيل مي‌شوند و در نهايت با يكي‌شدن ذرات ريز ذرات درشت آلومينا در صورت كافي بودن زمان مي‌توانند، تشكيل گردند. اعمال كار گرم نيز باعث مي‌شود كه ذرات ناخالصي به صورت زنجيره‌اي در كنار يكديگر قرارگرفته و آخالهاي رشته‌اي طويل را ايجاد كنند. عمليات تزريق پودر كلسيم كه با استفاده از تزريق سيم حاوي پودر CaSi به مذاب صورت گرفته است باعث ايجاد آخالهايي از جنس آلومينات كلسيم به جاي آخالهاي‌آلومينايي در فولاد مي‌شود. اين موضوع در شكل (۵ ب) كه آناليز EDS انجام شده از نمونه آخال موجود در فولاد پس از

عمليات افزودن پودر CaSi به ميزان ۳/۷ گرم به ازاي هر كيلوگرم مذاب است، مشاهده مي‌گردد. در واقع حضور پيك كلسيم در كنار پيك آلومينيم و اكسيژن مبين اين مطلب است. با اضافه كردن سيم‌هاي حاوي CaSi به مذاب، به تدريج خوشه‌هاي آلومينايي از بين رفته و آخالهاي تقريباً كروي شكل با اندازه يكنواخت جايگزين آنها مي‌شوند (اشكال ٤ ب و ج). همچنين افزودن CaSi به مذاب موجب كاهش تعداد متوسط آخالها در سطح مي‌شود. البته اين كاهش در مورد فولاد مورد آزمايش تا حد ٤ گرم پودر به ازاي يك كيلوگرم مذاب است. بيش از اين مقدار دوباره تعداد آخالها افزايش مي‌يابد. همين تغييرات در مورد درصد سطحي آخالها نيز مشاهده شده است. افزودن پودر CaSi منجر به افزايش متوسط اندازه آخالها و ميزان كروي شدن آخالهامي‌شود (اشكال ۸ تا ۱۰). مجموعه تأثيرات فوق حاصل از انجام عمليات تزريق كلسيم به مذاب باعث شده‌است كه تغييرات ميزان هيدروژن نفوذپذير نسبت به ميزان پودر CaSi افزوده شده به مذاب در شرايط واقعي (محلول ترش استاندارد) و محلول جايگزين (محلول تيوسولفات) به صورت منحني‌هاي نشان داده شده در شكل‌هاي شش و هفت باشد.

در مورد فولاد استفاده شده در اين تحقيق آخالهاي آلومينايي به صورت مراكز تمركز تنش در زمينه عمل‌مي‌كنند و اين تأثير در مورد آخالهاي نوك تيز تشديد مي‌شود. از طرف ديگر آخالهاي آلومينايي در حين عمليات كارگرم تغيير شكل نمي‌دهند. اين امر باعث مي‌شود كه به عنوان منبعي براي نواقص بعدي عمل كنند (١٦). ايجاد تمركز تنش در ساختار توسط اين آخالها باعث مي‌شود كه حد حلاليت همچنين ميزان نفوذپذيري هيدروژن در شبكه افزايش يابد. در منطقه تنش سه بعدي انرژي هيدروژن بين نشين كمتر است. اين امر باعث جاري‌شدن هيدروژن به سمت اين ناحيه و افزايش قابليت انحلال مي‌شود. ميزان شارژ هيدروژن نفوذ كرده با مؤلفه‌هاي سه‌بعدي تنش متناسب است (٤). با مراجعه به شكل‌هاي شش و هفت مشاهده مي‌شود كه با كاهش ميزان آخالها و همچنين كروي شدن آنها تا حد ٤گرم پودر CaSi افزوده شده به ازاي هر كيلوگرم مذاب، ميزان هيدروژن نفوذپذير كه تلفيقي از هيدروژن حل‌شده در شبكه و هيدروژن محبوس در محلهاي به دام افتادن برگشت‌پذير مي‌باشد، كاهش پيدا كرده است. بيش از اين مقدار افزودن پودر CaSi، دوباره ميزان هيدروژن نفوذپذير را افزايش مي‌دهد. اين موضوع را ميتوان به افزايش مجدد تعداد آخالها و متعاقب آن افزايش تأثير آنها بر حد حلاليت شبكه نسبت داد.

نکته جالب توجه تشابه قابل ملاحظه دو نمودار مذکور است که دال بر شباهت تغییرات هیدروژن نفوذپذیر در محلول ترش استاندارد و محلول تیوسولفات است.

در خصوص کاهش آهنگ خوردگي با افزايش ميزان پودر CaSi افزوده شده به مذاب پس از انجام آزمون‌غوطه‌وري در محلول ترش استاندارد (نمودار شکل سه)، لازم به ذکر است که بطوركلي ناخالصي‌هاي غيرفلزي نسبت به زمينه فولادي نجيب‌تر هستند. به بيان ديگر حضور آخال در زمينه فولاد در تماس با الكتروليت مي‌تواند منجر به تشكيل پيل‌هاي موضعي گردد كه با توجه به نجيب‌تر بودن آخال نسبت به زمينه فلزي، ناخالصي نقش كاتد و زمينه نقش آند را بازي مي‌كند. بدين‌ترتيب ميزان كاهش وزن فولاد نسبت به حالتي كه اصلاً ناخالصي غيرفلزي در آن وجود نداشته باشد بيشتر مي‌شود. افزايش تعداد و درصد سطحي آخالها مي‌تواند موجب افزايش تعداد پيلهاي موضعي برروي سطح و همچنين تشديد تأثير آنها شود.

نتيجه‌گيري

با توجه به مطالب بيان شده و نتايج بدست آمده از آزمونهاي به عمل آمده به عنوان جمع‌بندي كلي مي‌توان به موارد زير اشاره كرد:

۱- در فولادهاي آرام شده با آلومينيم، توزيع آخالهاي آلومينايي در ساختار فولاد به صورت تجمعي از ذرات ريز Al_2O_3 (خوشه‌اي شكل) است، كه مورفولوژي آنها غير هندسي و داراي گوشه‌هاي تيز و زاويه‌دار است.

۲- معمولاً اندازه هريك از ذرات Al_2O_3 در خوشه‌هاي آلومينايي در محدوده ۵-۰/۵ μm قرار دارد. اين در حالي است كه در برخي از موارد اندازه كل يك مجموعه خوشه‌اي شكل آلومينايي به ميليمتر هم مي‌رسد.

۳- در شرايط فولادسازي تشكيل فازهاي آلومينات كلسيم مذاب سبب از بين رفتن آخالهاي خوشه‌اي شكل‌آلومينايي و ايجاد آخالهاي كروي شكل آلومينات كلسيم مي‌گردد.

٤- كاهش تعداد و درصد سطحي آخالها و افزايش ميزان كروي‌شدن آنها طي عمليات تزريق كلسيم به مذاب در حين توليد فولاد، موجب كاهش ميزان هيدروژن نفوذپذير و آهنگ خوردگي فولاد در محيطهاي شامل‌گاز H_2S مي‌شود. البته اين كاهش تا حدود ٤ گرم پودر CaSi افزوده‌شده

به ازاي هر كيلوگرم مذاب قابل دسترسي است و بيش از اين مقدار دوباره ميزان هيدروژن نفوذپذير افزايش مي‌يابد.

۵- يون تيوسولفات مي‌تواند جايگزين نسبتاً مناسبي براي گاز H_2S جهت انجام آزمايشهاي مربوط به بررسي‌رفتار خوردگي و مقاومت فولاد در برابر صدمات هيدروژني در محلول ترش باشد.

تشكر و قدرداني

لازم است از مسئولين محترم آزمايشگاهها و كارگاههاي دانشكده مهندسي مواد دانشگاه صنعتي اصفهان، از مسئولين محترم كارخانه‌هاي لوله‌سازي اهواز و مجتمع فولادمباركه به دليل همكاري صميمانه با اين پروژه تشكر و قدرداني گردد.

منابع

۱- م. ج. فونتانا، مهندسي خوردگي، ترجمه الف، ساعتچي، انتشارات جهاد دانشگاهي واحد صنعتي اصفهان، ويرايش سوم، ۱۳۷٤.

۱.R. Kiessling, "Non-Metallic Inclusions in Steel", Metals Society, London, Part I-IV, ۱۹۷۸

۲. R.V. Vainola, L. E. K. Holappa, and P. H. J. Karvonen, "Modern Steelmaking Technology for Special Steels", Journal of Materials Processing Technology, No. ۵۳, pp. ٤۵۳-٤٦۵, ۱۹۹۵.

۳. M. Olette and C.Gatellier, "Effect of Additions of Calcium, Magnesium, or Rare Earth Elements on the Cleanness of Steels", pp. ۱٦۵-۱۷۳, Balaton fured, ۱۹۸۱.

٤.P. F. Timmins, "Solutions to Hydrogen Attack in Steels" ASM International, USA, ۱۹۹۷.

۵. A. J. R. Rees, "Problems with Pressure Vessles in sour Gas Service", Materials Performance, Vol. ۱٦, July ۱۹۷۷.

٦.J. A. Clowel, "Failures in Sour Gas Environments", metals Handbook, Vol. ۱۱, Ed. ۵, pp. ۲۹۸-۳۰۳, ۱۹۹۵.

۷.NACE International Standard Test Method, "Test Method Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking", NACE TM-۰۲-۸٤, ۱۹۸٤.

۸. S. Tsujikawa, A. Miasaka, Veda, S. Ando, T.Shibata, T.Haruna, M.Katuhira, Y.Yamane, T. Aoki, and T.Yamada, "Alternative for Evaluating Sour Gas

Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys", Corrosion, Vol. ٤٦, No. ٥, pp. ٤٠٩-٤١٩ May ١٩٩٥.
٩. L. Luyckx, "Mechanism of Inclusion Separation in Carbon Steel Ladles", Ladle Treatment of Carbon Steel Mc Master Symposium, pp. ٥-٢٢, Ontario Canada, ١٩٧٩.
١٠. D. Wilcox, B. Dore, D. Mc David, and D. Greer, "UTHSCSA Image Tool", The University of Texas, Health Science Center in San Antonio, Copy Right ١٩٩٥-١٩٩٧.
١١. NACE International Standard Test Method, "Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking", NACE ٠٢٨٤-٩٦.
١٢. R. W. Revie, V. S. Sastri, G. R. Hoeg, R. R. Ramsingh, D. K. Mak, and M. T. Shehata, "Hydrogen-Induced Cracking of Line Pipe Steels, Part ١-Threshold Hydrogen Concentration and pH", Corrosion, Vol. ٤٩, No. ١, pp. ١٧-٢٣, January ١٩٩٣.
١٤. R. D. Kane, R. J. Horvath, M. S. Cayard, "Wet H_2S Cracking of Carbon Steels and Weldments", NACE International, ١٩٩٦.
١٥. H. Huang, and W. J. O. Shaw, "Electrochemical Aspects of Cold Work Effect on Corrosion of Mild Steel in Sour Gas Environments", Corrosion, Vol. ٤٨, No. ١١. pp. ٩٣١-٩٣٩, Nov. ١٩٩٢.
١٦. G. R. Bashforth, "The Manufacture of Iron and Steel", London, Vol. ٢, ١٩٦٤.