

بررسی عوامل متالورژیکی شکنندگی هیدروژنی و سولفیدی در لوله‌های حمل نفت و گاز

نوشته: مهدی طاهری

دانشیار گروه مهندسی متالورژی، دانشکده فنی

چکیده:

حساسیت فولادهای حمل نفت و گاز به شکنندگی هیدروژنی و سولفیدی، به عوامل متالورژیکی متعددی بستگی دارند. شکل و نوع آخال^۱، به‌ویژه سولفورمنگنز، ساختارهای میکروسکوپی که در اثر عملیات مختلف حرارتی حاصل می‌شوند، مقدار گوگرد فولاد، درجه رطوبت گاز، میزان سولفورزدایی گاز و نیز نوع عناصر آلیاژی در فولاد به کار رفته، مانند: مس، نیکل و کرم بر شکنندگی هیدروژنی و سولفیدی اثر بسزایی دارند. وجود مولیبدن در حدود ۰/۱ درصد بر شکنندگی فولادهای مس‌دار اثری زیان‌بخش دارد. در این مقاله با تحلیل نتایج موجود و ارزیابی دیدگاه‌های مختلف، مسئله شکنندگی هیدروژنی در لوله‌های حمل نفت و گاز بررسی شده است.

۱- مقدمه:

در لوله‌های حمل نفت و گاز دو نوع ترک پدید می‌آید:

اول، ترک حاصل از خورد هیدروژن در فولادها که به نام‌های HIF^۲، HPC^۳ و SWC^۴ خوانده می‌شود. این نوع ترک در بسیاری از انواع فولادها و بدون نیاز به تنش خارجی می‌تواند پدید آید. باید توجه داشت که هیدروژن عنصری است که بالاترین سرعت نفوذ را در فولاد دارد. اغلب ترک‌های هیدروژنی در امتداد آخال‌های طویل شده

بررسی مسئله ایجاد ترک در مخازن و لوله‌های حمل نفت و گاز که در اثر هیدروژن و یا هیدروژن سولفور حاصل می‌شود، برای تعیین مناسبترین شرایط متالورژیکی خصوصاً در چاه‌هایی که عیدر و کربورهای ترش (حاوی هیدروژن سولفور) دارند، از اهمیتی ویژه برخوردار است.

۱ - Inclusion

۲ - Hydrogen Induced Fracture

۳ - Hydrogen Pressure Cracking

۴ - Step Wise Cracking

۲ - ترکهای سولفیدی در فولادهای کم آلیاژی فولاد ۴۱۳۰

ترکهای سولفیدی در این فولادها روی چند ساختمان میکروسکوپی بررسی شده است. این فولادها برای افزایش پایداری در برابر ترک سولفیدی (SSCC) تهیه شده اند و مقاومت مکانیکی آنها در حدود ۶۲۰ تا ۷۶۰ Mpa است. این فولادها را گاهی فولادهای SS^۲ می نامند.

آزمایشها بر روی نمونه های استوانه ای به طول ۱ اینچ و قطر $\frac{1}{4}$ اینچ که از دیواره لوله تهیه شده اند، انجام گرفته است. نمونه ها در محلول استاندارد با ترکیب ۵/۰ میلی لیتر اسیداستیک و ۵ درصد کلرور سدیم که در دمای محیط از H₂S اشباع شده است، تحت تنشهای متفاوت قرار گرفته اند. آغاز ترک خوردگی تنش سولفیدی (SSCC) برای هر نمونه، مطابق تنش ماکزیمی در نظر گرفته می شود که تحت آن تنش هیچگونه ترکی پس از ۷۲۰ ساعت (۳۰ روز) رخ نداده باشد. در طول این مدت عمل هوازدایی^۳ مطابق دستورالعمل استاندارد انجام گرفته است.

نتایج به دست آمده نشان می دهد که در سطح شکست نمونه ها، اشکال دایره ای مسطحی وجود داشته است. همین مناظر را در فولادهای کم مقاومت در اثر شکنندگی از SSCC و نیز در اثر شکست هیدروژنی Watkins و همکاران^(۸) و نیز Craig^(۹) در مقاله های خود ذکر کرده اند.

"Craig نتیجه گرفته است که وجود آخال های مرکب با این نواحی دایره ای ارتباط مستقیم دارد. و بنابر هردو مقاله این نواحی دایره ای از ترکهای داخلی ناشی شده اند. همچنین در آزمایشهای انجام شده، ترکها ظاهراً موازی با آخال های طویل شده (در امتداد نورد) و نیز موازی امتداد نیروهای وارده، بوجود آمده اند. این آخالها از نوع MnS و احتمالاً FeS بوده اند.

جالب است که شروع ترکهای داخلی در آخال های سولفور در مورد فولادهایی که سولفورهای کروی اولیه داشته اند، دیده نشده است. با این حال در مورد آخال های سولفیدی طویل،

جوانه می زنند و به سهولت در طول آخال های مذکور رشد می کنند و در نتیجه ترکهای حاصل در محصولات نورد شده عموماً " موازی امتداد نورد است.

دوم، ترک خوردگی تنش سولفیدی یا "SSEC or SSC"

که در فولادهای پر مقاومت و مخصوصاً "در نقاطی از فولاد که تنش باقیمانده دارد، و نیز در نواحی با سختی بالا، در مجاورت جوشها و در مجاورت آخال های غیر فلزی می تواند رخ دهد، هر چند که وجود این عوامل، خود تأثیر هیدروژن را در ایجاد ترک تشدید می کند.

همچنین مشاهده شده است که ایجاد ترکهای داخلی مربوط به خوردگی تنش سولفیدی در فولادهایی که غالباً "برای استفاده از نفت و گاز ترش به کار می روند، بیشتر اوقات به ناهمگنی در ساختمان میکروسکوپی وابسته است. در سالهای اخیر تولید مخازن نگهداری هیدروکربورهای ترش به میزان چشمگیری افزوده شده است. وجود H₂S می تواند باعث ایجاد ترک در لوله های پر مقاومت به کار رفته در جاهای هیدروکربوری ترش شود. نشت شدید نفت یا گاز که گاه نیز منجر به انفجارهای شدید شده^{۱ و ۲}، خصوصاً "به علت ترکهایی است که در یک محیط دارای H₂S مرطوب در داخل لوله ها پدید می آید. در بعضی از آزمایشهایی که T. Ohki و همکاران^۳ و نیز A. Ikeda و همکاران^۴ برای بررسی اثر زیان بخش هیدروژن سولفور انجام داده اند، غلظت آن در سطح بالایی انتخاب شده ولی در آزمایشهای Ciaraldi^(۵) رابطه مستقیمی بین تنش شروع (SSCC) و غلظت سولفور برای فولادهای تجارتي دیده نشده است. این امر شاید به دلیل تأثیر مسلط عوامل دیگر بر مقاومت در برابر ترک باشد. بطور کلی وجود هر دو نوع ترک در لوله های حمل نفت و گاز و مخازن آن گزارش شده^{۶ و ۷} و برای کاهش اثر تخریبی هیدروژن و هیدروژن سولفور در لوله های حمل نفت و گاز، بررسیهای جالبی انجام شده است.

۱ - Sulfide Stress Corrosion Cracking

۲ - Sulfide Service

۳ - Deaeration

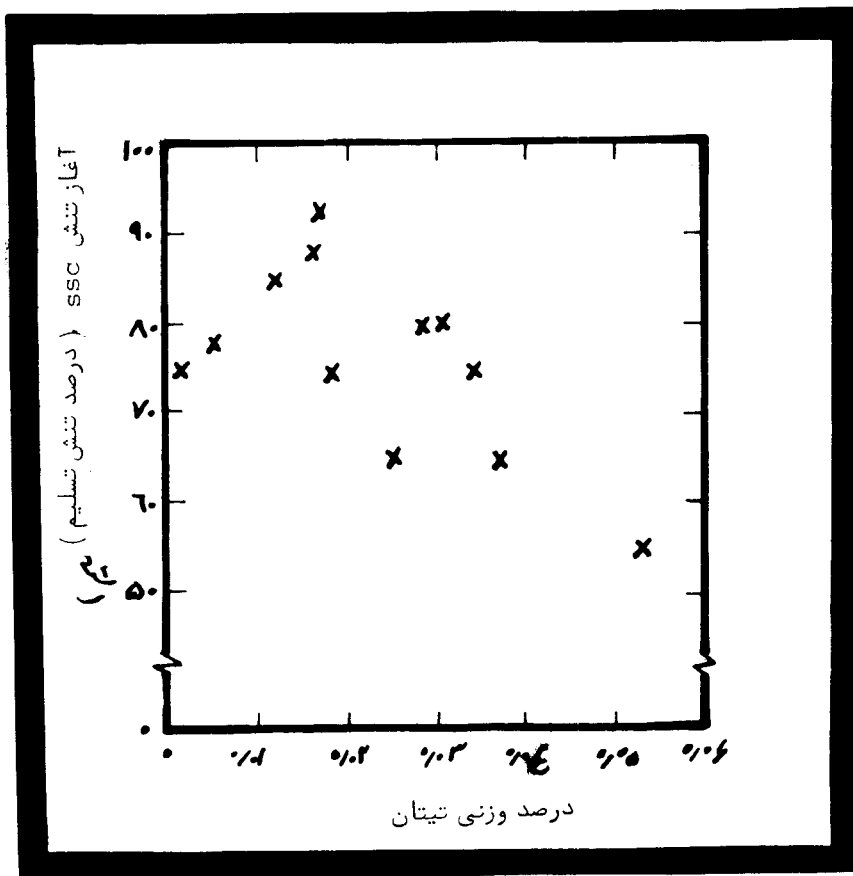
اما آزمایشهای دیگری که Ciarañdi (۵) روی فولادهای معین با درصدهای مختلف تیتان انجام داده، تأثیر مقدار تیتان بر روی تنش شروع ترک SSC، پراکندگی قابل توجهی را نشان می دهند (شکل ۱).

برای ریزکردن دانه های فولاد و اکسید زدایی فولادها، از تیتان استفاده می شود. اغلب در فولادهای حاوی بر از تیتان استفاده می کنند، تا در اثر ترکیب شدن با ازت، از تشکیل نیتروژن بزرگ که موجب کاهش بزرگ مؤثر در فولادها می شود، جلوگیری کند. با وجود این، نتایج بررسیها نشان می دهد که در فولادهای مخصوص حمل نفت و گاز ترش، مقدار تیتان باید محدود باشد.

در روشهای نوین تولید فولاد که مقدار ازت را در مذاب کم می کنند، مصرف مقدار تیتان می تواند کمتر باشد. آزمایشات متالوگرافی در فولادهای کم آلیاژ برای بررسی مقاومت SSC، نشان داده است که تشکیل ترکهای داخلی ثانویه خیلی متداول است. این نتیجه تأیید می کند که ترکها اساساً مطابق مکانیزم شکنندگی هیدروژنی رخ می دهند.

تنش شروع SSC برای فولادهای کم آلیاژ و ۴۱۳۰ همیشه از ۸۰ درصد نقطه تسلیم آنها کمتر بوده است و نتیجه گیری شده که کاهش مقدار آخال های طویل باعث افزایش مقاومت به SSC می شود. اما آخال های اکسیدی در نمونه ها عموماً به ابعاد میکرون هستند، و پراکندگی خوبی در زمینه فولاد دارند و از ترکیبات مختلف Nb, Fe, Si, Ca, Al غنی هستند. ترکهای داخلی به این آخال ها وابسته نبوده اند با این حال در مواردی وجود ترک در داخل ذرات دیگر موجود در فولاد نیز مشاهده شده، که این ذرات، از تیتان و ازت غنی به نوبت هستند. مسه ترکها در داخل این ذرات، عموماً عمود بر امتداد نیروهای وارده بوده است.

در بعضی از این فولادها نیز دیده شده است که ترکها به ذرات نیتروژن تیتان وابسته بوده اند. با این حال نمی توان ادعا کرد که نقش نیتروژن تیتان بر ترک تنش سولفیدی (SSC) کاملاً روشن شده باشد. هر چند که گزارشهای "Waid and Ault" (۱۰) نیز اثر مضر تیتان را وقتی که بیش از ۱۷/۰ درصد در فولاد موجود باشد، تأیید می کند



شکل (۱) اثر مقدار تیتان کلی موجود در فولاد بر تنش شروع ترک در فولاد

وانگهی مناطق مسطح دایره‌ای که در اثر شروع ترک و توسعه ترکهای داخلی بوجود آمده‌اند ، اغلب قسمت اعظم سطح شکست اصلی را دربر می‌گیرند . این مشاهدات نشان می‌دهند که باوجود ویژگی تهاجمی حفره‌ای محلول ترش استانه‌دار ، حساسیت به ترک بعضی از فولادها بیشتر در اثر ایجاد ترکهای داخلی است ، نه در اثر ترکهایی که از حفره‌های سطحی شروع می‌شوند .

در بسیاری از این آزمایشها ، ترکهای داخلی ثانویه ، در نمونه‌های SSC با ناهمگنی ساختمان میکروسکوپی و به‌ویژه وجود آخال‌های غیر فلزی همراه بوده است . گرچه تصور می‌شود که به‌طور کلی آخال‌ها نقش مؤثری در روند شکنندگی هیدروژنی فولادها دارند ، ولی در اغلب مقاله‌های جدید در زمینه SSC ، توجه بیشتر به تأثیر شکل آخال‌های سولفیدی معطوف شده است . در بعضی از اظهار نظرهایی که برای تأیید اثر شکل آخال‌ها به عمل آمده (۵-۳) برای این نکته توجه شده است که نسبت امتداد آخال‌های طویل شده ، به امتداد تنش وارده ، در حساسیت فولاد به ترک تنش سولفیدی (SSC) تأثیر دارد (۵).

" Ciaraidi (۵) متوجه شده است که در موقعی که آخال‌های طویل شده با تنش وارده موازی باشند ، این تأثیر به حداقل می‌رسد . در بررسی‌های دیگری که در آنها امتداد آخال‌های طویل شده بر امتداد نیروی وارد شده عمود بوده ، مشاهده شده است که شکنندگی فولاد به شکل آخال‌های سولفیدی حساس تر است . در این حالت آخال‌های طویل سولفیدی با صفحه انتشار ترک SSC موازی بوده است .

همه این نتایج نشان می‌دهند که گوگرد زدایی و کاهش تعداد آخال‌های MnS در جریان تولید این فولادها در حد وسیعی بر افزایش مقاومت فولادهای حمل محصولات نفت و گاز ترش ، در برابر خودگی تنش سولفیدی مؤثر است . به علت تجمع منگنز در فولادهای به کار رفته در حمل نفت و گاز ترش که به‌طور موضعی سختی را بالا می‌برد ، به نظر می‌آید که محدود کردن مقدار منگنز در تهیه این فولادها و نیز جلوگیری از تجمع منگنز در هنگام انجماد ، احتمالاً می‌تواند حساسیت فولاد را به ایجاد ترک در لوله‌های حمل نفت و گاز ترش کم کند . روش ریخته‌گری مداوم فولاد ، خصوصاً

وقتی با بهم زدن الکترومغناطیسی مذاب همراه باشد ، می‌تواند به‌ویژه در کاهش تجمع منگنز در فولاد مفید باشد . استفاده از اکسیدزدهایی مانند Si یا Al در اکسیدزدایی فولادها ، ذرات اکسید این عناصر را در فولاد باقی می‌گذارد . به کمک روش ریخته‌گری مداوم همراه با بهم زدن مذاب ، می‌توان از تجمع و نیز بزرگ شدن این آخال‌های اکسیدی که البته نقش تخریبی آنها در SSC هنوز کاملاً روشن نیست ، جلوگیری کرد . همچنین تزریق کندکننده‌ها^۱ ، سولفورزدایی یا خشک کردن گاز می‌تواند در جلوگیری از ایجاد ترک در فولادهای حمل نفت و گاز ترش تا حد زیادی مؤثر باشد .

۳- عوامل متالورژیکی کنترل کننده ترک هیدروژنی :

در مطالعه عوامل مؤثر در کاهش حساسیت فولادهای حمل نفت و گاز ، تأثیر مقدار گوگرد ، آخال‌های فلزی ، تجمع عناصر آلیاژی و نوع ساختمانهای میکروسکوپی بررسی شده است . البته در این بررسی ، مصالح اصلی مطالعه شده و بخش جوشکاری شده بررسی نشده است .

ترکیب شیمیایی ورق یا لوله فولادی مورد مطالعه در حدود زیر بوده است :

Nb	C
۰/۰۰۰۵ - ۰/۰۷	۰/۰۵ - ۰/۲
Ti	Si
۰/۰۰۰۳ - ۰/۰۱۸	۰/۰۳ - ۰/۳
Ni	Mn
۰/۰۱ - ۰/۲۲	۱ - ۱/۵
Cr	S
۰/۰۰۵ - ۰/۶۳	۰/۰۰۲ - ۰/۰۳
Cu	P
۰/۰۰۰۶ - ۰/۵، ۱/۴	۰/۰۰۸ - ۰/۰۵
Ca	Al
۰/۰۰۰۲ - ۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۸ - ۰/۰۶۶
Ca/s	V
۰/۵ - ۲/۱۶	۰/۰۰۵ - ۰/۱۷

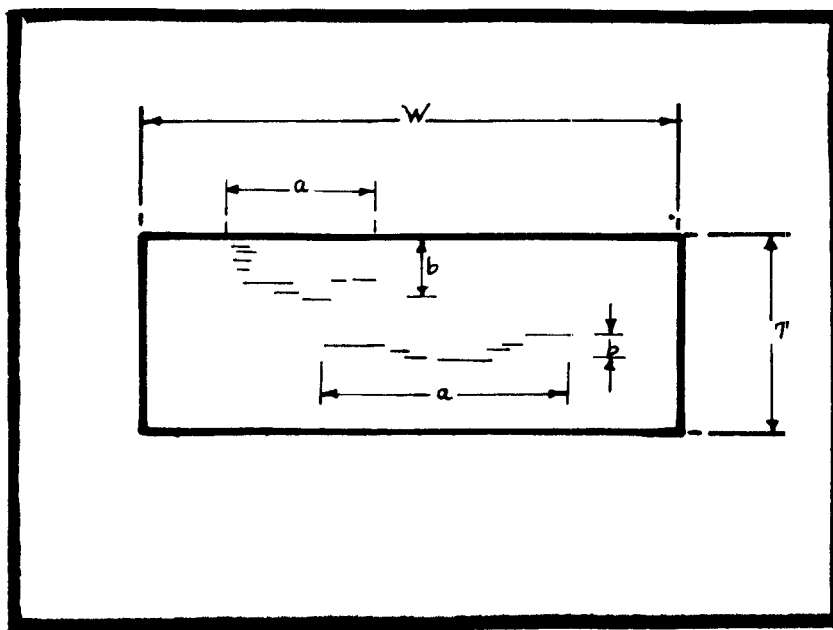
سپس از هر نمونه سه مقطع انتخاب و پس از عملیات آماده کردن متالوگرافی، در هر یک از نمونه‌ها، طول ترک، ضخامت ترک، و حساسیت به ترک مطالعه شده است. شکل (۲) روش مطالعه، عوامل بررسی شده را نشان می‌دهد.

پیش از تهیه مقاطع، بعضی از نمونه‌ها با استفاده از روش اولتراسون روبیدنی برای ارزیابی میزان ترکهای هیدروژنی آزمایش شده‌اند. نتایج به صورت لکه‌هایی در سطح ظاهر شده‌اند که در حقیقت میزان گستردگی ترکها را نشان می‌دهند. این نتایج با درصد سطح پوشیده شده از ترکها در روی سطح تصویر بیان شده است. مقاطع، پیش از حکاکی شدن و پس از آن مطالعه

قطعات در حالت‌های متفاوتی بررسی شده‌اند: در حالت نورد شده، آب داده و بازگشت شده، نرمالیزه، نیمه کشته و نورد گرم شده، نرمالیزه و بازگشت شده.

سپس نمونه‌هایی از آنها به ابعاد $12 \times 20 \times 40$ میلیمتر در محلول استاندارد MR-01-75 و یا در یک محلول دیگر به نام BP به مدت ۹۶ ساعت نهاده شده است. ترکیب محلولها به قرار زیر است:

الف - ترکیب محلول استاندارد MR-01-75، شامل محلول ۵/۵ درصد اسید استیک و ۵ درصد نمک طعام اشباع شده از H_2S و با pH ی برابر ۳/۵ تا ۳/۸ بوده است. ب - ترکیب محلول BP شامل آب درپای مصنوعی اشباع شده از H_2S و با PH ی برابر ۵/۱ - تا ۵/۳ بوده است.



شکل (۲)

اندازه‌گیری نسبت‌ها در مقاطع مورد مطالعه

(روش پیشنهادی (۱۱) Brown and Jones)

$$\frac{\sum a}{\sum W} \times 100 = (\text{CLR}) \text{ نسبت طول ترک}$$

$$\frac{\sum b}{\sum T} \times 100 = (\text{CTR}) \text{ نسبت ضخامت ترک}$$

$$\frac{\sum a \times \sum b}{\sum W \times \sum T} \times 100 = (\text{SSR}) \text{ نسبت حساسیت به ترک}$$

میکروسکپی شده‌اند تا ساختهای میکروسکپی کنترل‌کننده جوانه‌زنی و رشد ترکها بررسی شود. به علاوه تعدادی از مقاطع توسط تجزیه‌کننده میکروپرپ بررسی شده‌اند تا تجمع کربن و منگنز نیز ارزیابی شود.

نتایج حاصل نشان می‌دهد که پارامترهای CSR, CTR, CLR و درصد مساحت اشغال شده توسط ترکها برای نمونه‌هایی که در دو نوع محلول مختلف نگهداری شده‌اند در حدود زیر نوسان داشته است:

محلول BP	محلول استاندارد	
۰-۵۴/۷	۰/۱-۱۰۰	C L R
۰-۱۷/۸	۰/۱-۳۰	C T R
۰-۱۴/۸	۰/۰۰۱-۲۸/۳	C S R
۰-۲۴/۸	۰-۲۶/۲	A%

در عین حال این فولاد، نسبت به سایر فولادهای آزمایش شده دارای بالاترین مقدار گوگرد بوده است.

بررسی‌های Moore، warga (۶) نیز برای این امر تأکید دارد که بهبود مقاومت فولادهای نیم‌کشته در برابر شکنندگی هیدروژنی اساساً در حضور سولفورهای عدسی شکل منگنز (نوع I) بوده است. آخال‌های طویل سولفور منگنز و انواع دیگر از آخال‌های سولفور منگنز که در فولادهای کاملاً کشته با آلومینیوم دیده می‌شود، حساسیت به شکنندگی هیدروژنی فولاد را بالا می‌برد و مواضع ترجیحی در ایجاد ترک هیدروژنی هستند.

فولادهای کلسیم‌دار، در مقایسه با دیگر فولادهای نورد شده، حساسیت کمتری نسبت به شکنندگی هیدروژنی نشان داده‌اند. به نظر می‌رسد که استفاده از این‌گونه فولادها روش بسیار موثری در بهبود مقاومت به ترک هیدروژنی است. سه نوع فولاد کلسیم‌دار، دارای ترکیب اسمی مشابه بوده‌اند. تنها مقدار کلسیم و در نتیجه نسبت $\frac{Ca}{S}$ آنها متفاوت بوده است. آزمایش نشان داده است که افزایش $\frac{Ca}{S}$ در فاصله ۰/۰۶۵ - ۰/۰۰۲ با افزایش مقاومت در برابر شکنندگی هیدروژنی همراه بوده است.

نتایج به دست آمده توسط Tanaka و همکاران (۱۹) نیز با این نتیجه سازگار است و نشان می‌دهد که تلفیق بهینه‌ای

روند کلی تغییرات این پارامترها در برابر درصد سولفور موجود برای تمام فولادها به یک صورت بوده است. با افزایش مقدار درصد سولفور از یک حد معین، ناگهان شیب تغییرات عوض می‌شود و همگی تقریباً با زاویه ۴۵ درجه صعود می‌کنند. اما حداقل درصد سولفور برای فولادهای مختلف، متفاوت بوده است.

۱-۳- تأثیر آخال‌ها و سولفورهای موجود:

به نظر می‌رسد که حساسیت به ترک توسط آخال‌های طویل منگنز از همه آخال‌های دیگر بیشتر است. در عین حال ابرهای خوشه مانند ذرات اکسید آلومینیوم اغلب در کنار ترکها دیده شده است. این عامل اغلب در فاصله $\frac{1}{3}$ ضخامت از دیواره فولاد ریخته‌ای مشاهده شده است. بطور کلی تأثیر محلول استاندارد در ایجاد ترکها بیش از تأثیر محلول BP، بوده است.

۲-۳- اثر اکسیدزدایی و کنترل شکل آخال‌ها:

تنها فولاد نیم‌کشته در مقایسه با فولادهای کاملاً کشته حساسیت کمی نسبت به شکنندگی هیدروژنی نشان داده است.

بین نسبت S و $\frac{Ca}{S}$ در افزایش مقاومت در برابر شکنندگی هیدروژنی وجود دارد .

بنابراین بررسی فولادهای کار شده با فلزات خاکی کمیاب به اندازه فولادهای کار شده با کلسیم ، در برابر شکنندگی هیدروژنی مقاوم نبوده اند و احتمالاً " علت این امر ناکافی بودن گوگرد زدایی بوده است . در این حالت ترکها در روی خوشه های آخال دیده شده اند .

عده های دیگر (۱۲) نتیجه گرفته اند که اگر مقدار مناسبی فلزات خاکی کمیاب اضافه شود ، عمل کردن ، روی فولاد با فلزات خاکی کمیاب در حد وسیعی برکروی کردن آخال ها مؤثر است و در نتیجه موجب افزایش مقاومت در برابر شکنندگی هیدروژنی فولاد می شود .

۳-۳- اثر عملیات حرارتی - مکانیکی :

حساسیت در برابر شکنندگی هیدروژنی برای فولادهایی با ساختمان آب داده مارتنزیتی با ترکیب شیمیایی خاص - توسط Sakomoto and Hanada (۱۳) بررسی شده است . ضریب نفوذ هیدروژن در ساختمان مارتنزیتی آب داده کمترین مقدار را دارد ولی با بازگشت دادن آن تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد ، به یک مینیمم می رسد و وقتی دمای بازگشت به تدریج تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد می رسد ، مجدداً یک ماکزیمم نشان می دهد . در مطالعات Brown and Jones (۱۱) درباره اثر عملیات حرارتی نرمالیزاسیون یا آب دهی و بازگشت فولاد بر شکنندگی هیدروژنی فولاد ، این نتیجه به دست آمده است که این فولادها در مقایسه با فولادهایی که در دمای معین نورد شده اند ، مقاومت قابل توجهی در برابر شکنندگی هیدروژنی فولاد نشان داده اند .

باید دانست که بالا بودن دمای نورد موجب شده است تا شکل آخال های MnS کمتر کشیده شوند و در نتیجه شروع ترک هیدروژنی مشکل تر شود . وانگهی آب دهی و بازگشت فولاد موجب ایجاد ساختمان میکروسکوپی یکنواخت تری می شود و انتشار ترک هیدروژنی را مشکل تر می کند .

۴-۳- اثر ساختارهای میکروسکوپی و عناصر آلیاژی :

بررسیهای به عمل آمده در مورد نقش پرلیت و آخالها در شکار هیدروژن در فولادهای کربن دار ، نشان می دهد که هیدروژن در فولاد نفوذ کرده و تله های وابسته به پرلیت را اشباع می کند . مطالعه متالوگرافی در فولادهای ورق با ترکیب شیمیایی بررسی شده در بند ۳ ، نشان می دهد که ترک خوردگی تمایل دارد در طول نیغه های پرلیتی انتشار یابد . مطالعات Frick and Slesar (۱۴) معلوم می دارد که ساختارهای نواری در فولاد لوله های حمل نفت و گاز ، اساساً حاصل تجمع دندریتی منگنز و فسفر بوده است . لذا در شرایط تولید ، افزایش مقدار منگنز ، موجب ایجاد ساختارهای میکروسکوپی با نوارهای بیشتری می شود و انتشار شکنندگی هیدروژنی را تسهیل می کند .

مطالعات Brown and Jones (۱۱) در بعضی از فولادهایی که به طریق ریخته گری مداوم تهیه شده اند ، نشان می دهد که شکنندگی قابل توجهی در فاصله $\frac{1}{4}$ از دیواره قطعه و در منطقه ای که ساختار مارتنزیت ، بنیت دارد ، دیده شده است . در همین فاصله ، تجزیه شیمیایی با میکروپروپ ، نشان می دهد که مقدار منگنز تا ۰.۵ درصد و مقدار کربن تا ۰.۴ درصد ، در بخش نوارهای دارای تجمع (نوارهای سگرگاسیون) افزایش یافته است .

علاوه بر اثر منگنز که شرح آن گذشت ، تأثیر عناصر آلیاژی دیگر نیز بر مقاومت در برابر شکنندگی هیدروژنی بررسی شده است .

در فولادهای حمل نفت و گاز ، تأثیر عناصر آلیاژی به ویژه مس و نیکل نیز مطالعه شده است . شکل ۳ و شکل ۴ اثر مقدار بسیار کم مس (۰.۲ تا ۰.۳ درصد) را بر روی مقاومت در برابر خوردگی و شکنندگی هیدروژنی فولاد در محلول BP ، نشان می دهند . Nishimura (۱۵) و همکاران در بررسی خود نشان داده اند که فیلم سطحی محافظ ، عامل کاهش سرعت خوردگی است . معیناً ، مطالعات Nakasugi و همکاران (۱۶) معلوم کرده است که در محلول استانداردی ، با PH بین ۵/۳ تا ۳/۸ ، در مقایسه با محلول BP ی با PH بین ۵/۱ تا ۵/۳ ، وجود مس در فولاد ، نتوانسته است در جلوگیری از شکنندگی هیدروژنی مؤثر باشد . در این حالت ، احتمالاً "

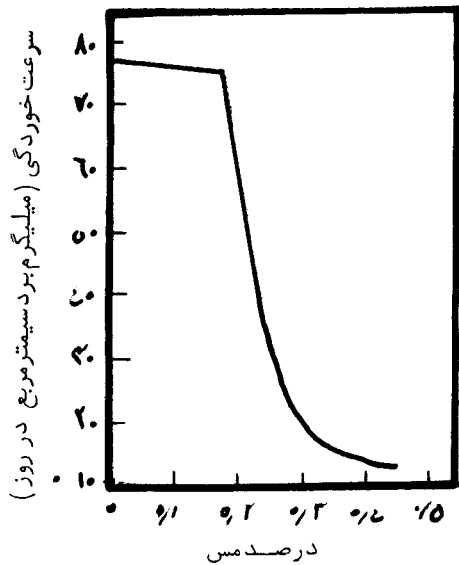
خلاصه نتایج:

چکیده بحث و بررسی نتایج حاصل را می توان به صورت زیر بیان کرد:

الف - شکل آخال های MnS بر مقاومت فولاد در برابر شکنندگی هیدروژنی اثر داشته است. در لوله های فولادی حمل نفت و گاز، آخال های کروی حساسیت کمتر و آخال های طویل حساسیت بیشتری در برابر شکنندگی هیدروژنی نشان داده اند. ب - بطور کلی، ترکیب های داخلی به آخال های، اکسیدی وابسته بوده اند ولی با این حال مسئله باید با دقت بیشتری در جزئیات بررسی شود. در مورد ذراتی مانند نیترو تیتان

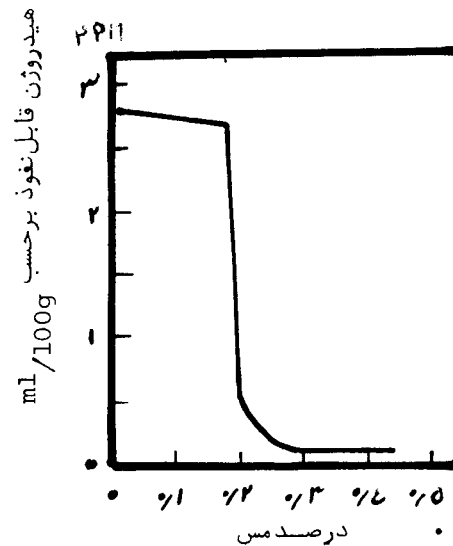
پایین بودن PH، از تشکیل فیلم محافظ جلوگیری می کند. افزایش مقدار کم نیکل و کرم نیز بهبود مقاومت در برابر شکنندگی هیدروژنی فولاد را در محلول نشان می دهد (۱۷ و ۱۲).

در حالی که Nakasugi و همکاران (۱۶) گزارش می دهند که وجود حدود ۰/۲ درصد نیکل موجب افزایش مقاومت فولادی با ۰/۳ درصد مس در برابر شکنندگی هیدروژنی می شود ولی با این حال در گزارش Parini and DeVito (۱۲) به کم شدن اثر مفید مس توسط نیکل اشاره شده است. همچنین درباره اثر زیان آور حدود ۰/۱ درصد مولیبدن در فولادهای مس دار نیز بحث شده است (۱۷).



شکل (۴)

اثر مقدار مس بر سرعت خوردگی
(Nishimura et al. ۱۵)



شکل (۳)

اثر مس بر مقدار هیدروژن قابل نفوذ
(Nishimura et al. ۱۵)

وجود این مقدار مولیبدن، سرعت خوردگی و نیز هیدروژن قابل نفوذ را در فولاد مس دار افزایش می دهد و در عین حال وجود مولیبدن، قابلیت انحلال هیدروژن را در فلز تانتالیم پائین می آورد.

نیز لازم است، نقش این ذرات در ترک سولفیدی (SSCC)، بیشتر بررسی شود.

پ - در بعضی موارد مناطق مسطح دایره ای در سطح شکست دیده شده و ارتباط آن با آخال های MnS و Al_2O_3 گزارش شده است.

ت - فولادهای کاملاً "کشته"، در مقایسه با فولادهای نیم کشته حساسیت بیشتری در برابر شکنندگی هیدروژنی داشته اند.

پ - از نفوذ هیدروژن به داخل فولاد جلوگیری شود .
 در نتیجه ، اولاً " باید مقدار گوگرد در فولاد از ۰/۰۰۵ درصد تجاوز نکند و حتی برای گازهای خیلی ترش از این مقدار هم کمتر باشد و با استفاده از کلسیم یا فلزات خاکی کمیاب ، شکل آخال ها اصلاح شود .
 ثانياً " با ایجاد ساختار میکروسکپی پکتواخت تر ، می توان از توسعه ترکهای هیدروژنی جلوگیری کرد . مثلاً " با استفاده از عملیات حرارتی آب دهی و بازگشت و یا نرمالیزاسیون و بازگشت می توان این نظر را تأمین کرد .
 روشهای نوین ریخته گری برای کاهش تجمع (سگر کاسیون) و به ویژه بهم زدن الکترومغناطیسی مذاب ، در ریخته گری مداوم فولادها ، می تواند موجب کاهش تجمع در خط مرکزی (وسط قطعه) شود .
 ثالثاً " با اینکه تأثیر وجود بعضی عناصر آلیاژی در جلوگیری از نفوذ هیدروژن تأکید شده است ، ولی تحقیقات درباره اثر قطعی این عناصر بر نفوذ هیدروژن هنوز کامل نیست و نمی توان بیش از حد بر آن تکیه کرد . در عین حال ، مقدار ناچیزی مس ، نیکل یا کرم ، ممکن است در پاره ای شرایط اثر محافظت کننده داشته باشد ، ولی وجود مقدار کمی مولیبدن می تواند تأثیر عناصر مذکور ، به ویژه مس را ، در جلوگیری از شکنندگی هیدروژنی فولادها مورد مطالعه ، کاهش دهد .

ث - اصلاح مؤثر شکل آخال ها توسط کلسیم و یا فلزات خاکی کمیاب ، می تواند افزایش مقاومت فولاد به شکنندگی هیدروژنی فولاد را موجب شود .
 ج - فولادهایی که تحت عملیات حرارتی آب دهی و بازگشت و یا نرمالیزاسیون و بازگشت قرار گرفته اند . نسبت به فولادهایی که تحت نور در دمای پایین قرار گرفته اند . مقاومت بیشتری در برابر شکنندگی هیدروژنی نشان داده اند .
 چ - افزودن مقدار کمی مس ، نیکل یا کرم ، می تواند در بعضی شرایط موجب بهبود مقاومت فولادهای مذکور در برابر شکنندگی هیدروژنی شود . در عین حال ، اثر زیان بخش مقدار کمی مولیبدن ، بر فولادهای مس دار نیز دیده شده است . اما این امر مطالعه بیشتری را ایجاب می کند .
 ح - تزریق کند کننده ها ، سولفورزدایی و یا خشک کردن گاز می تواند تا حد زیادی از تشکیل ترک در فولادهای حمل نفت و گاز ترش جلوگیری کند .
 و بالاخره درباره تهیه لوله های فولادی حمل نفت و گاز ترش ، توصیه می شود :
 الف - تعداد مواضع شروع ترکهای هیدروژنی کاهش یابد .
 ب - مقاومت فولاد در برابر توسعه شکنندگی هیدروژنی بالا رود .

فهرست منابع

- 1) Moore, E.M.-Warga, J.J., Report no. 44, Corrosion/76 March 22-26 (1976), Houston, Texas.
- 2) Irving, R.R., Steelmakers lanch attack on the sulfide inclusions, Iron Age, PP. 43-45, June 24, (1974).
- 3) Ohki, T. Tanimura, M. Kinoshita, K. and Tenmyo, G., Effect of Inclusions on Sulfide Stress Cracking, Stress Corrosion- New Approaches, Proceedings of the 27 th Annual Meeting, American Society for Testing and Materials, A.S.T.M. Spec. Tech. Pub. 610, Montreal, Canada, P402, 1975.
- 4) Ikeda, A. and Kowaka, N., Chemical Economy and Engineering Review, Vol. 10, No. 5&6, P15 (June 1978).
- 5) Ciaraldi, S.W., Corrosion-NACE, Vol. 4, No. 2, PP 77-81, (Feb. 1984).
- 6) Moore, E.M. and Warga, J.J. Materials Performance, Vol. 15, No. 6, P. 17, (1976).
- 7) Biefer, G.J., Materials Performance Vol. 21, No. 6, P. 19, (1982)
- 8) Watkins, M., Bluen, M.F., and Green J.B., Corrosion, Vol. 32, No. 3 P. 103, (1976).
- 9) Craig, B.D., Corrosion, Vol. 37, No. 9, P. 530, (1981).
- 10) Waid, G.M. and Ault, R.T., Corrosion 179, Preprint No. 180, Houston, Texas, P. 3, (1979).
- 11) Brown, A., and Jones, C.L., Corrosion, Vol. 14, No. 7, P. 330, (1984).
- 11) Brown, A., and Jones, C.L., Corrosion, Vol. 14, No. 7, P. 330, (1984).
- 12) Parrini, C., De Vito, A., " High Strength Microalloyed Pipe Steels Resistant to Hydrogen Induced Failures", Proc. MiCon 78: Optimization of Processing, Properties and Service Performance Through Microstructural Control, Houston Texas, April 3-5, (1978).
- 13) Sakomoto, Y. and Hanada, U., 2eme Congres International de l'hydrogene dans les Metaux, I A, Paris (6-11 June 1977).
- 14) Fric, V., Slesar, M., Kovark Materialy, Vol. 16, No. 2, P. 179 (1978).
- 15) Nishimura, T., Inagaki, H., Tanimura, M., "Hydrogen Cracking in Sour Gas Pipeline Steels "Paper No. 3E 9, 2nd International Cong. on Hydrogen in Metals, Paris, (June 6-11, 1977).
- 16) Nakasugi, H., Sumimura, S., Matsuda, H., Murata, T., Nippon Steel Technical Report, Vol. 14, No. 12, p. 66, (1979).
- 17) Lino, M., Nomura, N., Takazawa, H., Gondoh, H., Revue de Metallurgie, Vol. 76, p. 591 (1979).
- 18) Taheri, M., Memories of the Faculty of Engineering, Tehran University, Iran, No. 39, p. 60 (1978).
- 19) Tanaka, T., Ito, Y., Nakanishi, M., Kaneko, T., Komiso, Y., International Conf. Pipeline and Energy Plant Piping. Fabrication in the 80'S Calgary, (Nov. 10-13, 1980).