

اثر پرلیت و عناصر آلیاژی در بررسی ترک خوردگی ناشی از هیدروژن و آنالیز تخریب فولادهای API 5L X60

محمد معتمدی تهرانی^{۱*}، زهرا سادات مظلوم طبائی^۲، مصطفی کتابچی^۳، علی کلاکی^۴

^{۱*} کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ دکترای مهندسی مواد و متالورژی، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۴ دکترای مهندسی مواد و متالورژی، شرکت مهندسی توسعه و نفت، بازرسی و حفاظت فنی

* نویسنده مسئول: m.motameditehrani@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

حمل و نقل نفت و گاز ترش اغلب شامل استفاده از لوله های فولادی تصفیه شده خاص است که معمولاً به عنوان فولاد تمیز شناخته می شود. این لوله ها برای مقاومت به خوردگی سیالات حاوی گاز سولفید هیدروژن (H_2S)، دی اکسید کربن و رطوبت طراحی شده اند که این محیط می تواند منجر به ترش شدن نفت و چالش های خوردگی بعدی شود. چنین شرایطی ممکن است باعث ترک ناشی از هیدروژن، شکستگی و ظهور تاول های هیدروژنی در فولاد شود که یک پارچگی ساختاری خط لوله را به خطر می اندازد. برای حمل و نقل نفت ترش، لوله های API به دلیل سازگاری و عملکرد بسیار خوب، انتخاب شده اند. این تحقیق روی لوله های API 5L X60 TMCP (Thermo-mechanical control process) متمرکز شد. این مطالعه با هدف ارزیابی تاثیر ترکیب شیمیایی و ریزساختار لوله بر مقاومت آن در برابر ترک ناشی از هیدروژن انجام شد. برای این منظور، آزمایش های HIC روی بیش از سی صد نمونه از شماره ذوب های مختلف انجام شد. نتایج نشان داد که ارتباط قابل توجهی بین افزایش میزان پرلیت و حساسیت مواد به ترک ناشی از هیدروژن وجود دارد. این تحقیق طیف خاصی از ترکیب شیمیایی و میزان پرلیت را شناسایی کرد که به طور موثر در برابر HIC مقاومت می کند. این یافته ها در افزایش سطح حفاظت از خط لوله فولادی در برابر عیوب مرتبط با هیدروژن و در نتیجه افزایش طول عمر در شرایط محیطی مؤثر هستند.

کلیدواژه: ترک خوردگی ناشی از هیدروژن (HIC)، خوردگی نفت و گاز ترش، فولاد API 5L X60 TMCP، آنالیز تخریب.

Effect of Pearlite and Alloying Elements on The HIC Corrosion and Failure Analysis of API 5L X60 Steel

M. MotamediTehrani^{*1}, Z. Mazloom Tabaee², M. Ketabchi³, A. Kalaki⁴

^{*1}Master of Science (M.S.c.) in Materials and Metallurgical Engineering, Department of Material and Metallurgy, Faculty of materials and metallurgical , Amirkabir University of Technology

²Master of Science (M.S.c.) in Materials and Metallurgical Engineering, Department of Material and Metallurgy, Faculty of materials and metallurgical , Amirkabir University of Technology

³Ph.D. in Material and Metallurgy Engineering , Department of material and Metallurgy, Faculty of materials and metallurgical, Amirkabir University of Technology

⁴Ph.D in Material and Metallurgy Engineering, Head of Technical and Corrosion Protection, Iranian Central Oil Fields

* Corresponding Author: *m.motameditehrani@aut.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2025, 03, 19

Abstract

Transporting corrosive fluids in the oil and gas industry typically necessitates the use of specialized refined steel pipes known as clean steel. These pipes are customized to withstand the corrosive effects of fluids containing hydrogen sulfide (H₂S) gas, carbon dioxide, and moisture, which can result in the souring of oil and subsequent corrosion issues. The presence of hydrogen-induced cracking (HIC), fractures, and hydrogen blisters in the steel poses a threat to the structural integrity of the pipeline. In the realm of oil transportation, API pipes are favored for their proven compatibility and performance. The current study delves into API 5L X60 TMCP (Thermo-mechanical control process) pipes, specifically chosen for their appropriateness in experimental and evaluative investigations. The chemical composition of these API 5L X60 TMCP pipes aligns with acceptable limits. The primary objective is to evaluate how the chemical composition and microstructure of the pipe material influence its resistance to corrosion. Consequently, a series of HIC tests were carried out on more than three hundred samples obtained from different heat numbers. The outcomes demonstrated a significant association between the rise in pearlite content and the material's vulnerability to corrosion. The research pinpointed a specific range of chemical composition and pearlite content that effectively shields against HIC. These discoveries play a crucial role in fortifying steel pipelines against hydrogen-related flaws, thereby enhancing their durability and dependability in challenging environments.

Keywords: HIC corrosion, sour service, API 5L X60, hydrogen-induced cracking, failure analysis

۱- مقدمه

یکی از راه‌های انتقال نفت و گاز از میادین و چاه‌ها به صنایع زیردستی یا مخازن نگهداری، استفاده از لوله‌های انتقال نفت و گاز است. در قرن بیستم یک جهش قابل توجه در تولید فولاد، استفاده از نیویم به عنوان تقویت کننده در فولادهای نورد گرم کربن-منگنز (C-Mn) و معرفی نورد کنترل شده و فرآیند کنترل شده ترمومکانیکی (TMCP) بوده است [۱ و ۲]. این فولادهای میکروآلیاژی حاوی نیویم برای اولین بار در سال ۱۹۵۸ به صورت تجاری تولید شدند [۳]. این امر باعث به وجود آمدن دوران فولادهای کم آلیاژ با استحکام بالا (HSLA) و فولادهای میکروآلیاژی شده است که دارای ترکیب درصد وزنی کم، از عناصر اصلی میکروآلیاژی هستند. برخی از این عناصر عبارت‌اند از: نیویم، وانادیم و تیتانیوم. برای چندین دهه، تحقیقات در مورد فولادهای میکروآلیاژی بر افزایش استحکام، چقرمگی و مقاومت آن‌ها در برابر شرایط محیطی و شرایط کاری متمرکز بوده است [۱ و ۲]. این پژوهش به منظور مشخص کردن یک دامنه ایمن و بهینه از عناصر شیمیایی مطابق استاندارد، جهت ساخت فولادهای API 5L X60 بوده است.

فولادهای API

تاکنون، مطالعات مختلف چندین رویکرد را برای بهبود مقاومت در برابر شکست فولادها ذکر کرده‌اند. که شامل روش‌هایی مانند میکروآلیاژسازی و گوگردزدایی، TMCP، نوع و کنترل مورفولوژی، بهبود ریزساختار، به حداقل رساندن جدایش یافتگی و مقادیر سختی کم‌تر در منطقه جدایش یافتگی و کنترل بافت کریستالوگرافی می‌باشد [۴]. استانداردهای بین‌المللی توسط مؤسسه نفت آمریکا (API) خطوط لوله فولاد کربنی را که برای انتقال نفت و گاز استفاده می‌شود، تحت استاندارد API 5L طبقه‌بندی می‌کنند. گریدهای خطوط لوله API 5L از یک سیستم درجه‌بندی پیروی می‌کنند که در آن شماره شناسایی آن‌ها با حداقل تنش تسلیم مورد نیاز برای آن گرید در کیلوگرم پوند بر اینچ مربع (ksi) مطابقت دارد. نمونه‌های قابل توجه این خطوط لوله API 5L شامل گریدهای

X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70, X80, X100 و X120 است [۵ و ۶].

نفت و گاز ترش

برخی از چاه‌ها به دلیل وجود گاز H_2S و گاز کربن دی‌اکسید به همراه آب باعث اسیدی شدن یا ترش شدن گاز یا نفت می‌شوند. اغلب در شرایطی مانند، میزان pH سیال چند فازی، این خطوط لوله را در معرض محیط‌های خشن و یا خورنده قرار می‌دهد که منجر به تخریب و شکست می‌شود [۷ و ۸]. نفت خام ترش به نفتی گفته می‌شود که شامل ناخالصی‌های سولفیدی باشد. میزان گوگرد آن بیش از ۰٫۵ درصد، یا فشار H_2S بیش تر از ۰٫۳ کیلوپاسکال باشد در این صورت سرویس گاز ترش محسوب می‌شود [۹]. حضور گاز H_2S و کربن دی‌اکسید در نفت به صورت محلول در آب باعث ترش شدن نفت و کاهش PH محلول می‌شود. وجود رطوبت و آب در نفت ترش بسیار اهمیت دارد؛ زیرا، رطوبت و آب می‌تواند منجر به تفکیک یونی گاز H_2S در محلول شود. از این رو شرایط مناسب جهت نفوذ هیدروژن در فولاد فراهم می‌شود [۱۰ و ۱۱].

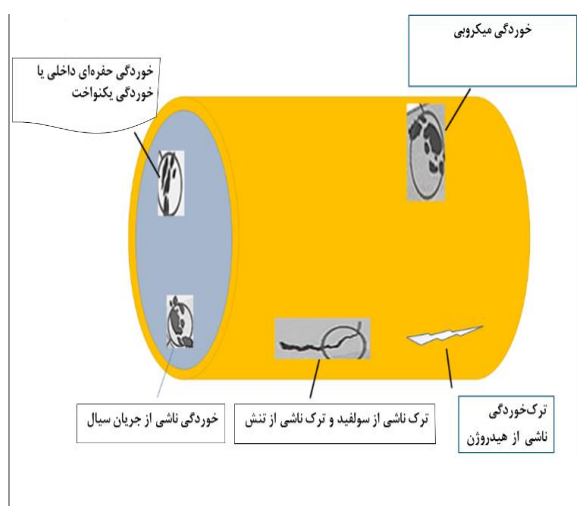
اثر هیدروژن در فولاد خط لوله

فولادهای خطوط لوله به دلیل ادغام شدن خواصی همچون استحکام بالا، چقرمگی و جوش‌پذیری به طور گسترده در سیستم‌های انتقال نفت و گاز استفاده می‌شوند. خطوط لوله در حال سرویس، می‌توانند در معرض محیط‌های دارای هیدروژن قرار گیرند، که جذب هیدروژن به فولاد را تسهیل می‌کند و باعث تردی هیدروژنی می‌شود. تردی هیدروژنی در فولادها اغلب با کاهش خواص مکانیکی فولادها و همچنین، ایجاد ترک‌ها و تاول‌های داخلی روی سطح ظاهر می‌شود [۷ و ۱۲]. اولین گزارش‌های HIC در خطوط لوله به خرابی خطوط لوله انتقال در اواسط قرن بیستم (دهه ۱۹۴۰ - ۱۹۶۰) مرتبط است. ترک خوردگی ناشی از هیدروژن و تاول‌زدگی در طول تجزیه و تحلیل شکست این خطوط لوله که در معرض محیط ترش یا محیط‌های تولید هیدروژن قرار داشتند، مشاهده شد. آسیب

¹High-Strength Low-Alloy Steel²American Petroleum Institute

هیدروژن نه تنها خواص مکانیکی فولاد را بیش از نصف کاهش می دهد، بلکه باعث کاهش خواص فیزیکی داخلی و خارجی نیز می شود. [۱۳].

چندین مکانیزم ترک ناشی از محیط وجود دارد که باعث شکست خط لوله می شود، مهم ترین آن ها عبارتند از ترک خوردگی ناشی از تنش (SCC)^۱، ترک خوردگی خستگی ناشی از خوردگی (CFC)^۲ و ترک ناشی از هیدروژن (HIC)^۳. شماتیک از برخی مکانیزم های رایج شکست خط لوله در شکل ۱. نشان داده شده است [۱۴]. همچنین، ترک هیدروژنی از دیدگاه استاندارد NACE^۴ به BLISTER CRACKING, SOHC^۵, SWC^۶, HIC, SZC^۷, SSC^۸,^۹ دسته بندی می شود [۹].



شکل ۱. مکانیزم های رایج شکست خط لوله [۱۵].

نفوذ هیدروژن در فولاد

تعریف ترک خوردگی ناشی از هیدروژن طبق ASM^۹ به این شرح است: ترک خوردن فولادهای کم و متوسط استحکام در

شرایط عدم وجود تنش، با نیروی محرکه^{۱۰} فشار گاز هیدروژن باعث این ترک خوردگی می شود [۹]. صرف نظر از منبع هیدروژن، وجود هیدروژن در اطراف دیواره داخلی یا خارجی فولاد باعث انتشار هیدروژن اتمی در فولاد می شود.

اعتقاد بر این است که ورود هیدروژن به فولاد، مراحل ۱. جذب فیزیکی هیدروژن در سطح فولاد، ۲. جذب شیمیایی و تفکیک هیدروژن، ۳. جذب هیدروژن اتمی و ۴. نفوذ و به دام انداختن اتم های هیدروژن در داخل فولاد را دنبال می کند [۱ و ۱۳].

پس از تولید هیدروژن از واکنش خورنده روی سطح فولاد، هیدروژن تقریباً بلافاصله به سطح فولاد جذب می شود. در این جا، پیوندهای ضعیف و اندروالس بین ماده جاذب و سطح فولاد (جاذب) ایجاد می شود و این یک فرآیند برگشت پذیر است. به دلیل انتقال الکترون مرتبط با فرآیند خوردگی، یک جذب شیمیایی (واکنش) بین مولکول های هیدروژن و سطح فولاد رخ می دهد که منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی و تجزیه مولکول های هیدروژن به هیدروژن اتمی می شود [۱].

هیدروژن اتمی در ساختار کریستالی فولاد جذب می شود و منجر به نفوذ و به دام افتادن درون فولاد می شود. همچنین، هیدروژن اتمی در فولاد تمایل دارد به مناطق تنش جذب شود، که به آن نفوذ تنش محور گویند و باعث تسهیل بدام انداختن و تجمع هیدروژن می شود. شکل ۲ یک تصویر شماتیک از واکنش های خوردگی بین فولاد خط لوله و یک محیط ترش، و جذب متعاقب آن هیدروژن اتمی در فولاد را نشان می دهد. شکل ۳ مراحل مربوط به ورود هیدروژن در فولادها را نشان می دهد [۱۳ و ۱۶ و ۱۷].

¹Stress corrosion cracking

²corrosion fatigue cracking

³Hydrogen-Induced Cracking

⁴National Association of Corrosion Engineers

⁵Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking

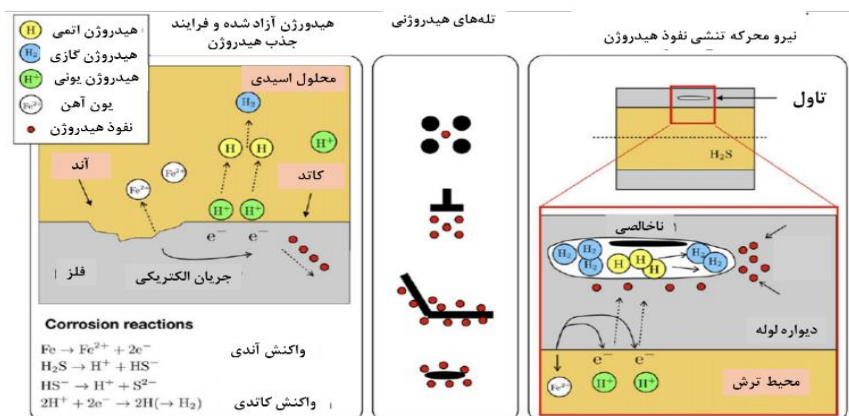
⁶Stepwise Cracking

⁷Soft Zone Cracking

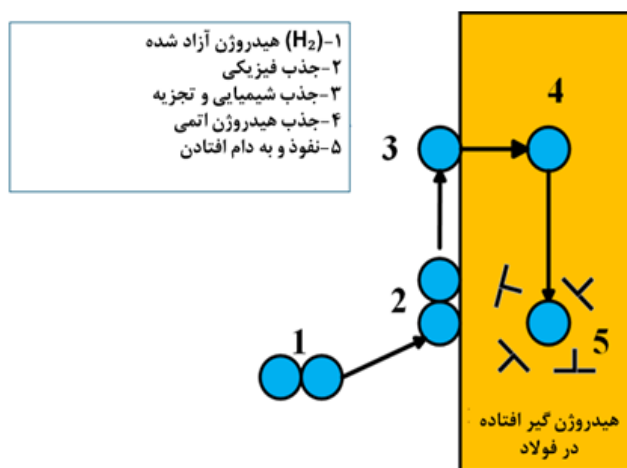
⁸Sulfide Stress Cracking

⁹American Society for Metals

¹⁰ driving force



شکل ۲. واکنش‌های هیدروژن، جذب هیدروژن، مکان‌های به دام انداختن و نفوذ ناشی از تنش در فولاد لوله [۱۶].



شکل ۳. مراحل ورود هیدروژن به فولاد خط لوله [۱].

تله‌ها و دام‌های هیدروژنی در لوله

از آنجایی که در آهن (Fe) و آلیاژهای آن مکان‌های بین‌نشین، همچون تتراهدرال و اکتاهدرال، به اندازه کافی بزرگ وجود دارد، اتم‌های هیدروژن جذب شده می‌توانند از طریق فولاد به عیوب مختلف مانند آخال‌ها، نابجایی‌ها، مرزدانه‌ها، حفره‌ها، رسوبات، ذرات فاز دوم نفوذ کنند (سمتیت). اتم‌های هیدروژن تمایل دارند به سمت این نقص‌ها جذب شوند. این عیوب ریزساختاری به عنوان مکان‌های به دام انداختن هیدروژن یا تله‌های هیدروژنی نامیده می‌شوند و مانع انتقال هیدروژن از طریق زمینه فولادی می‌شوند [۱۸ و ۱۹]. تله‌های هیدروژنی با توجه به انرژی‌های پیوندی و قابلیت نگهداری هیدروژن به طور گسترده به عنوان تله‌های برگشت‌پذیر یا غیرقابل برگشت طبقه‌بندی می‌شوند [۲۰].

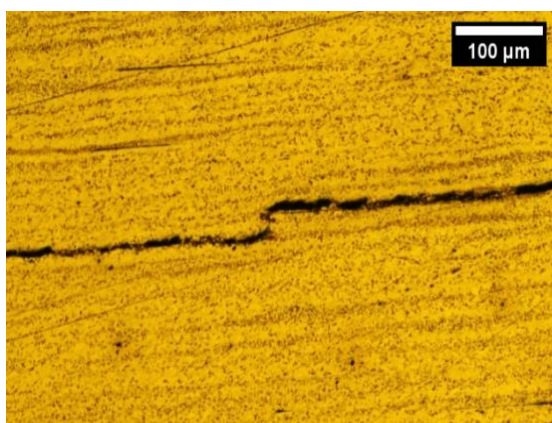
تله‌های برگشت‌پذیر مکان‌های به دام انداختن هیدروژن هستند که به طور موقت هیدروژن را ذخیره می‌کنند و انرژی اتصال کم‌تر از حدود ۳۵-۶۰ کیلوژول برمول دارند. تله‌های برگشت‌پذیر بیش‌تر شامل مرزدانه‌ها و نابجایی‌ها هستند. برعکس، تله‌های برگشت‌ناپذیر هیدروژن را برای مدت طولانی تری ذخیره می‌کنند و معمولاً انرژی اتصال بالاتری دارند. نمونه‌هایی از تله‌های برگشت‌ناپذیر، آخال‌ها و رسوب‌ها هستند [۲۰].

اکثر محققان گزارش کرده‌اند که تله‌های برگشت‌پذیر نقش حیاتی در تأثیرگذاری بر نفوذ هیدروژن و حساسیت HIC در فولادها دارند [۲۱ و ۲۲]. اعتقاد بر این است که حساسیت فولادها به HIC با افزایش چگالی تله‌های برگشت‌پذیر افزایش می‌یابد [۲۳ و ۲۴].

همچنین، آزمایش HIC نیز طبق همین استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۸].

مطالعه ریزساختار

مطالعه ریزساختار بر اساس استاندارد ASTM E112 و ASTM E45 صورت پذیرفت. همچنین، درصد پرلیت با استفاده از نرم افزار image ج مورد مطالعه قرار گرفت [۲۹ و ۳۰]. نمونه‌ها بعد از آزمایش HIC، جهت تشخیص محل ترک مورد آزمایش آلتراسونیک قرار گرفتند و بعد از آن، مانند شکل ۵، از محل ترک برش خورده و زیر میکروسکپ نوری مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۵. مقطع ترک ایجاد شده در فولاد بر اثر آزمایش HIC بعد از انجام تست آلتراسونیک و متالوگرافی.

همچنین، پراکندگی یک نواخت تله‌های برگشت‌ناپذیر نیز گزارش شده است که با متعادل کردن اثر مضر تله‌های برگشت‌پذیر، منجر به کاهش حساسیت به تردی هیدروژنی می‌شود. بنابراین، افزایش تراکم تله‌های برگشت‌ناپذیر بی‌ضرر، در کاهش آسیب‌های ناشی از هیدروژن مفید خواهد بود [۲۵].

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش بیش از سی صد ورق فولادی API 5L X60 از ذوب‌های مختلف مورد ارزیابی آنالیز شیمیایی، آنالیز خواص مکانیکی و بررسی HIC قرار گرفته است. در این بخش به آنالیز شیمیایی فولاد و نحوه نمونه‌گیری، جهت انجام آزمایشات HIC پرداخته شده است.

آنالیز شیمیایی

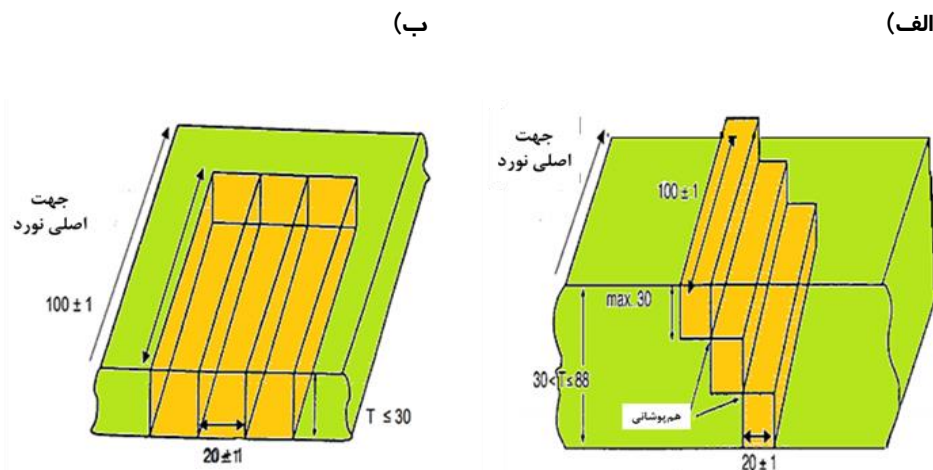
آنالیز شیمیایی طبق استاندارد API 5L مشخص شده است [۲۶]. همچنین، آنالیز کوانتومتری ۴ نمونه از فولاد API 5L X60 در جدول ۱. گزارش شده است. آنالیز کوانتومتری طبق استاندارد ASTM E415 صورت گرفته است [۲۷].

جهت نمونه‌گیری از ورق فولادی برای آزمایش HIC

نحوه نمونه‌گیری از ورق‌های API 5L X60 در شکل ۴ نمایش داده شده است. نمونه‌گیری بعد از فرآیند نورد انجام شده و مطابق استاندارد NACE TM0284 صورت پذیرفته است.

جدول ۱. چهار نمونه آنالیز کوانتومتری ورق X60 API

C (wt.%)	Mn (wt.%)	Si (wt.%)	P (wt.%)	S (wt.%)	Cr (wt.%)	Mo (wt.%)	Ni (wt.%)	V (wt.%)	
۰/۰۵۶	۱	۰/۲۶۵	۰/۰۰۶	۰/۰۰۱	۰/۰۱	۰/۰۸۶	۰/۰۵۷	۰/۰۲۳	نمونه ۱
۰/۰۵۸	۱/۱۴۵	۰/۲۸	۰/۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۱۴	۰/۰۹۹	۰/۰۹	۰/۰۲۹	نمونه ۲
۰/۰۴۸	۱/۱۹	۰/۲۸	۰/۰۱۱	۰/۰۰۱۳	۰/۰۱۱	۰/۰۸۴	۰/۰۸۹	۰/۰۳	نمونه ۳
۰/۰۳۶	۱/۱۵	۰/۲۶۵	۰/۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۱۴	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۳۱	نمونه ۴
Cu (wt.%)	Al (wt.%)	Nb (wt.%)	Ti (wt.%)	Ca (ppm)	B (ppm)	O (ppm)	H (ppm)	N (ppm)	
۰/۰۶۲	۰/۰۲۶	۰/۰۳۷	۰/۰۱۴۵	۱۷	۱	۲۲	۰/۶	۵۵	نمونه ۱
۰/۰۷۶	۰/۰۳۲	۰/۰۴۶۵	۰/۰۱۹۱	۲۴	۱	۱۷	۰/۷	۴۷	نمونه ۲
۰/۰۸۱	۰/۰۳۲	۰/۰۴۰۵	۰/۰۱۷۵	۲۳	۱	۲۱	۱	۵۳	نمونه ۳
۰/۰۷۶	۰/۰۳۳	۰/۰۳۸۵	۰/۰۱۷۵	۱۸	۱	۱۳	۰/۷	۳۷	نمونه ۴



شکل ۸. نحوه نمونه گیری از ورق الف) از ضخامت ۳۰ تا ۸۸ میلی متر ب) ناضخامت ۳۰ میلی متر [۲۸].

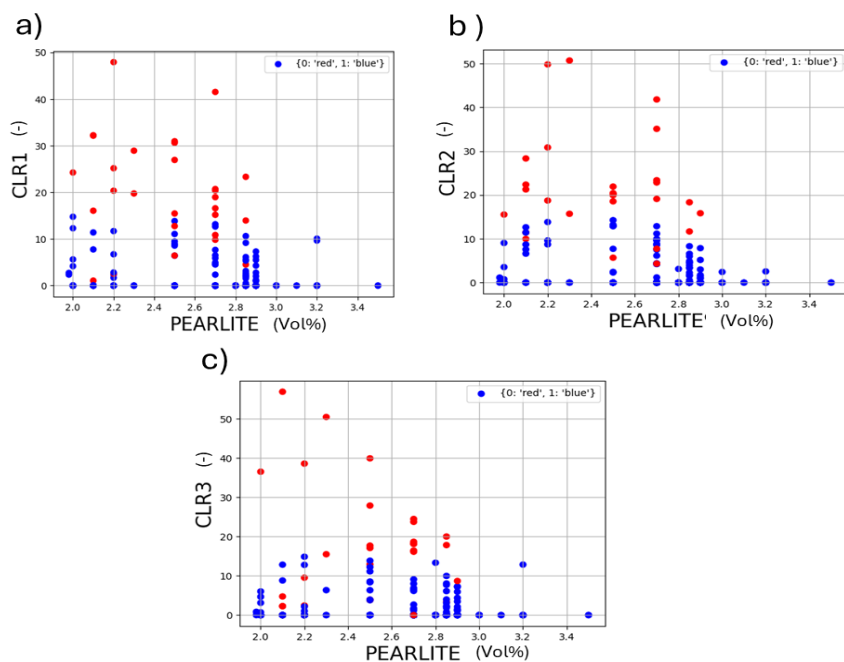
۳- نتایج و بحث

با توجه به آزمایش های انجام شده و بررسی های صورت گرفته، رابطه جالبی میان میزان پرلیت و میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن وجود داشت. برخلاف تصور برخی از مقالات، مشاهده شد که از ۲/۸ درصد پرلیت به بالا ترک خوردگی ناشی از هیدروژن به میزان قابل توجهی کاهش پیدا می کند و حتی نزدیک به صفر می رسد. این دست آورد بسیار مهم در فرآیند ساخت اهمیت دارد؛ زیرا، مشاهده شد با افزایش درصد پرلیت خواص مکانیکی فولاد نیز بهبود پیدا کرده و فولاد از استحکام بالاتری برخوردار است. همچنین، پروسه ساخت فولاد در فولادسازی نیز می تواند راحت تر صورت گیرد.

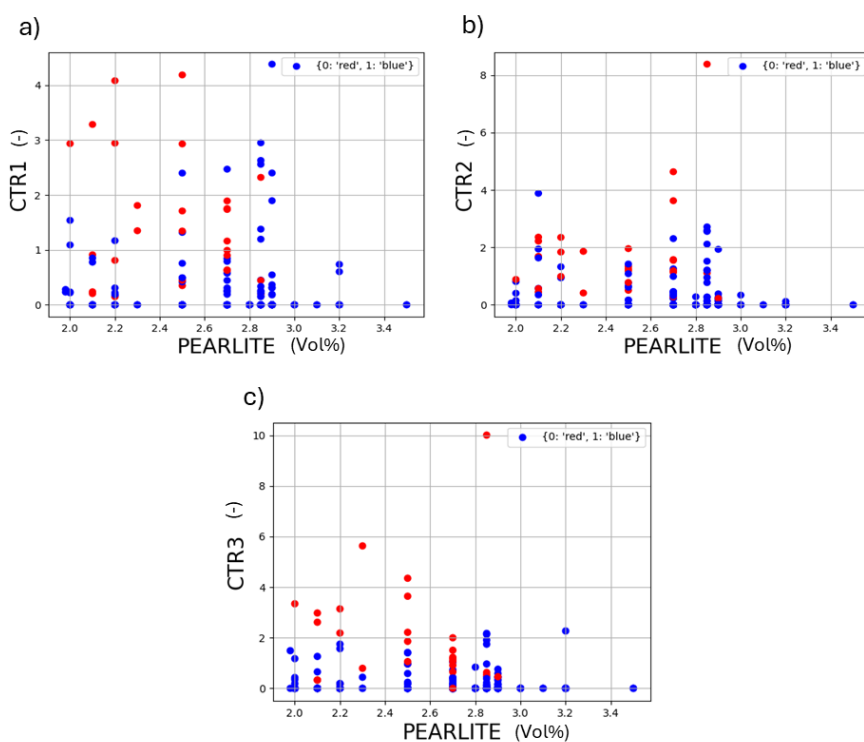
نمودار پرلیت و آزمایش HIC

در این پژوهش طبق استاندارد NACE [۲۸] سه معیار CLR, CTR و CSR مورد بررسی قرار گرفته است که به ترتیب نرخ ضخامت ترک، نرخ طول ترک و نرخ حساسیت ترک است. نمودارهای پرلیت و آزمایش HIC بر این اساس گزارش شده اند. در تمامی نمودارها نقاط قرمز بیانگر پاس نشدن

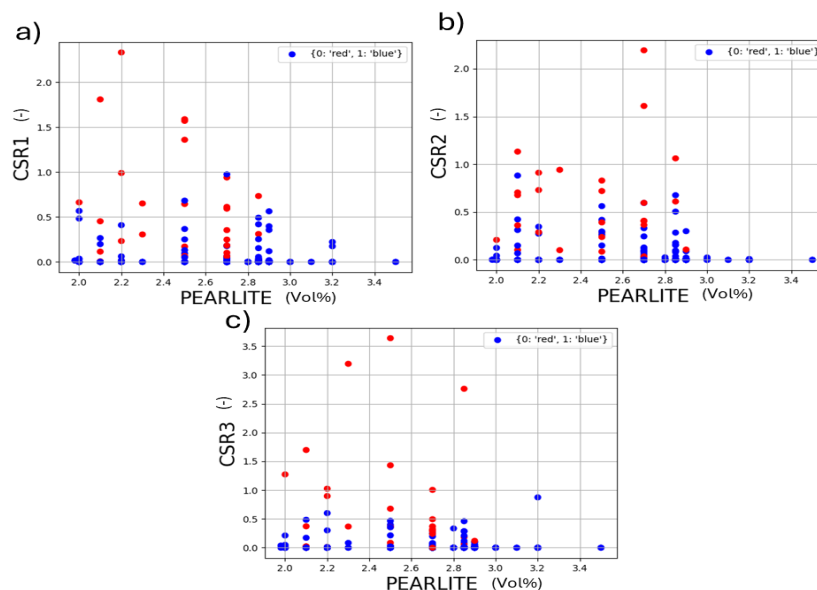
آزمایش ترک خوردگی ناشی از هیدروژن و نقاط آبی نشان از پاس شدن است. در برخی نمودارها ممکن است داده های نمایش داده شده روی هم افتاده باشند و هم پوشانی داشته باشند. در شکل ۶، CLR1 نشان دهنده نرخ طول ترک است که در آزمایش HIC مورد بررسی قرار گرفته است. طبق استاندارد NACE [۲۸] عدد نتیجه آزمایش HIC بزرگ تر از ۱۵ برای CLR1، نمونه آزمایش مردود است. در این شکل به وضوح مشخص است که با افزایش میزان پرلیت میزان CLR1 کاهش پیدا می کند و از ۲/۹ درصد به بعد دیگر هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نمی شود. در نتیجه توصیه می شود درصد پرلیت بین ۲/۹ تا ۳/۵ درصد نگهداشته شود. این امر برخلاف تصور برخی صنعتگران و محققین است، در صورتی که پرلیت نوعی دام برای به دام انداختن هیدروژن است و این امر به کاهش ترک خوردگی ناشی از هیدروژن کمک شگرفی خواهد کرد [۹]. در نمودارهای شکل ۶، شکل ۷ و شکل ۸ مشاهده می شود در درصد پرلیت های ۲/۲ تا ۲/۷ بیشترین میزان HIC رخ داده است.



شکل ۶. نمودار درصد پرلیت و CLR.



شکل ۷. درصد پرلیت و CTR.



شکل ۸. درصد پرلیت و CSR.

در شکل زیر ناحیه امن با خطوط قرمز نمایش داده شده است.

مگنز و سیلیسیم

در شکل ۱۰ الف) تمامی درصدهای پرلیت، در سیلیسیم بیش تر از ۰/۲۸۵ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. همچنین، برای تمامی درصدهای سیلیسیم تا سقف ۰/۳۴۵ درصد، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.

در شکل ۱۰ ناحیه امن با خطوط قرمز نمایش داده شده است. در درصدهای پایین سیلیسیم نیز خوردگی نداشتیم ولی به دلیل کاهش کربن معادل در اثر کاهش میزان سیلیسیم و به دنبال آن کاهش میزان پرلیت، پیشنهاد می گردد از درصدهای بالای سیلیسیم استفاده شود.

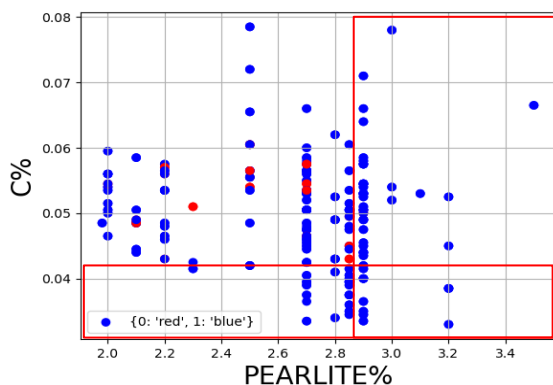
در شکل ۱۰ ب) تمامی درصدهای پرلیت، در مگنز بیش تر از ۱/۱ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در مگنز بیش تر از ۱/۲ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. همچنین، برای تمامی درصدهای مگنز تا سقف ۱/۴۵ درصد، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. در شکل زیر ناحیه امن با خطوط قرمز نمایش داده شده است.

پرلیت و عناصر آلیاژی

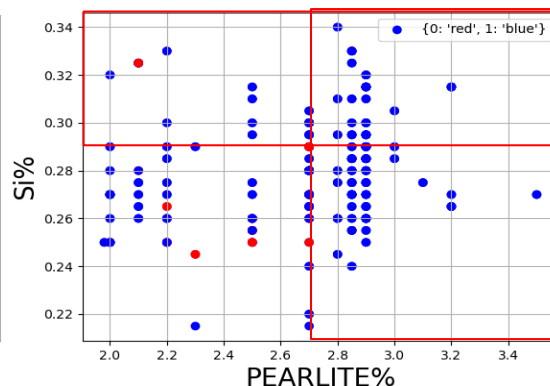
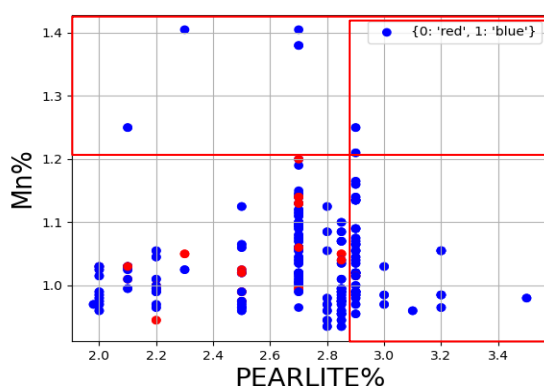
نمودارهای پرلیت و عناصر فسفر، مولیبدن، نیکل و وانادیم که بیش ترین همبستگی را با پرلیت دارد. با توجه به همبستگی بالای میان پارامترهای HIC در این پژوهش جهت نمایش پارامترهای خوردگی فقط از یکی از اینها که همان CLR1 است استفاده شده و این پارامتر به عنوان نماینده تمامی آزمایش ها در نظر گرفته شد. هدف از این بخش استخراج محدود مجاز درصد عناصر جهت تولید این لوله ها بدون ایجاد HIC است. این بررسی طبق بررسی های آمایشگاهی انجام شده و در بازه مورد قبول استاندارد API است. در این پژوهش نمودارهای آورده شده بر حسب درصد پرلیت و درصد عنصری است. از این رو هم می توان درصد و محدود عناصر در محیط ایمن را محاسبه کرد هم می توان به اثر عناصر بر ایجاد پرلیت در تولید این فولاد پی برد.

کربن

در شکل ۹ تمامی درصدهای پرلیت، در کربن کم تر از ۰/۰۴۷ درصد حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در کربن کم تر از ۰/۰۴۲ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. همچنین، برای تمامی درصدهای کربن تا سقف ۰/۰۸ درصد، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.



شکل ۹. محدود درصد کربن با درصد پرلیت.



شکل ۱۰. محدود درصد سیلیسیم با درصد پرلیت.

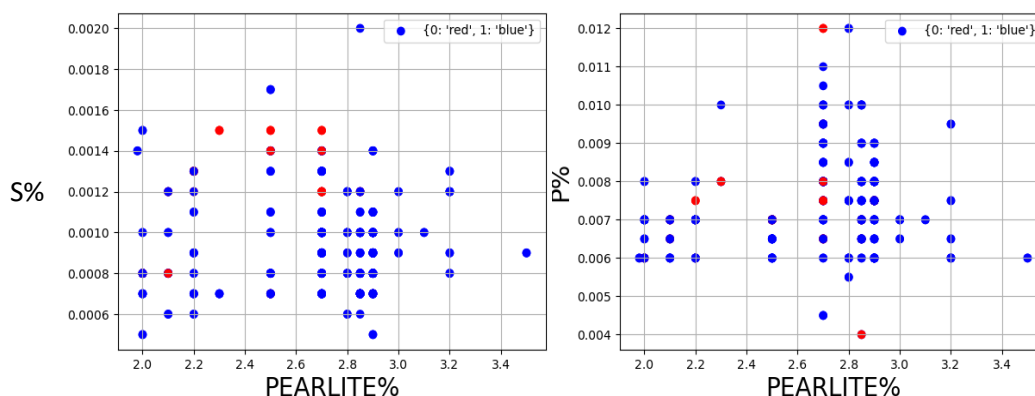
کروم، مولیبدن

در شکل ۱۲ الف) برای تمامی درصدهای پرلیت، در مولیبدن نمی توان یک محدود مشخص را نشان داد، اما بهترین حالت ممکن از ۰/۰۸ درصد تا ۰/۰۸۷ درصد است. همچنین، برای تمامی درصدهای مولیبدن تا سقف ۰/۱۱ درصد، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.

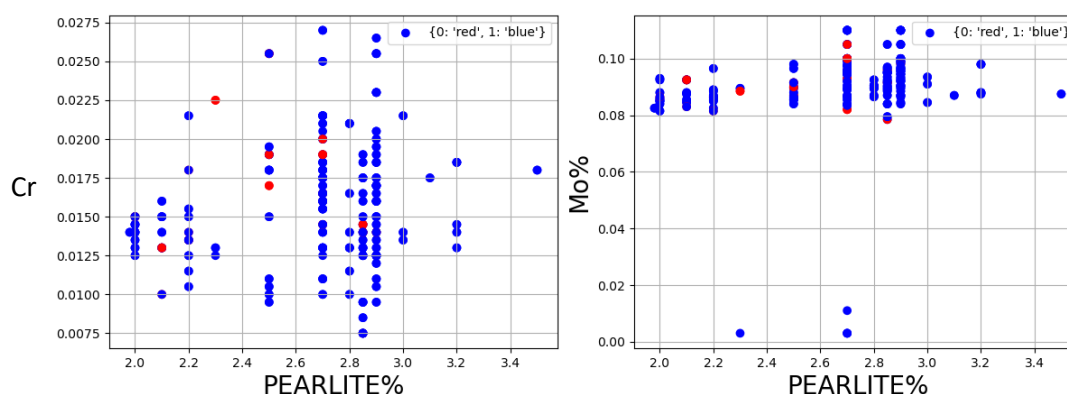
در شکل ۱۲ ب) برای تمامی درصدهای پرلیت، در کروم کم تر از ۰/۰۱۵۰ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در کروم کم تر از ۰/۰۱۲۷ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. همچنین، برای تمامی درصدهای کروم، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.

فسفر و گوگرد

در شکل ۱۱ الف) تمامی درصدهای پرلیت، در فسفر کم تر از ۰/۰۰۷ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. همچنین، برای تمامی درصدهای فسفر تا سقف ۰/۰۱۲ درصد، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. می توان گفت پایین نگهداشتن میزان فسفر در ترک خوردگی ناشی از هیدروژن موثر است. در شکل ۱۱ ب) برای تمامی درصدهای پرلیت، در گوگرد کم تر از ۰/۰۰۱۲ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. همچنین، برای تمامی درصدهای گوگرد تا سقف ۰/۰۰۲۰ درصد، پرلیت های بیش تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. می توان گفت پایین نگهداشتن میزان گوگرد در ترک خوردگی ناشی از هیدروژن موثر است.



شکل ۱۱. محدود درصد فسفر و گوگرد با درصد پرلیت.

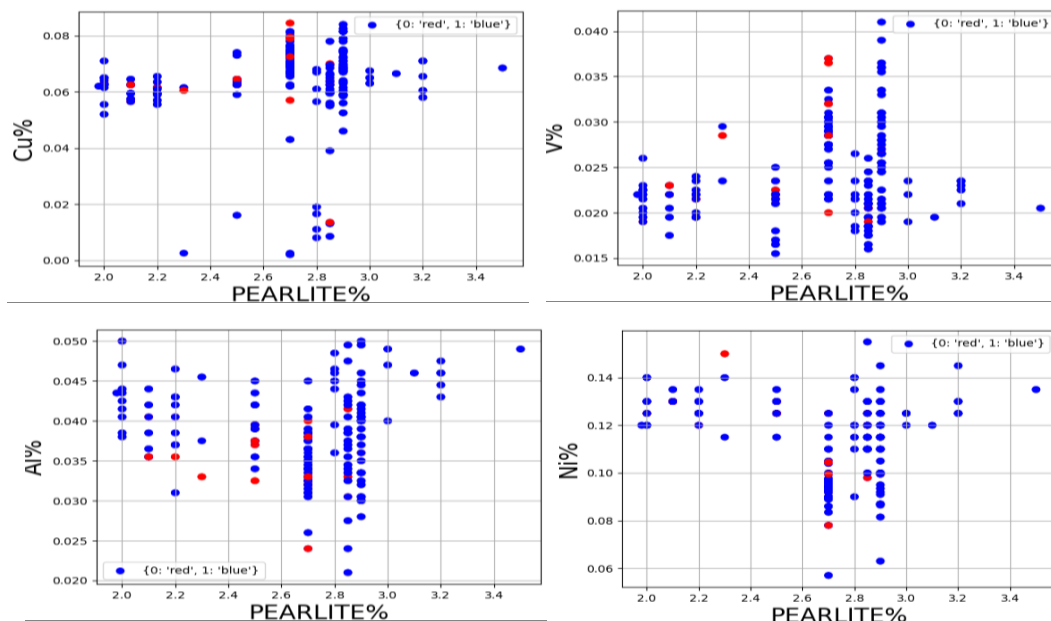


شکل ۱۲. محدود درصد کروم و مولیبدن با درصد پرلیت.

در شکل ۱۳ برای تمامی درصدهای پرلیت، در نیکل بیش‌تر از ۰/۱۱ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در نیکل بین ۰/۱۱ تا ۰/۱۴ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. همچنین، برای تمامی درصدهای نیکل، پرلیت‌های بیش‌تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. در شکل ۱۳ برای تمامی درصدهای پرلیت، در آلومینیم بیش‌تر از ۰/۰۴ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در آلومینیم بیش‌تر از ۰/۰۴۳ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. همچنین، برای تمامی درصدهای آلومینیم، پرلیت‌های بیش‌تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.

وانادیم، مس، آلومینیم، نیکل

در شکل ۱۳ برای تمامی درصدهای پرلیت، در وانادیم کم‌تر از ۰/۰۲۳ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در وانادیم کم‌تر از ۰/۰۱۸ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد چرا که کم‌ترین میزان تله برگشت‌پذیر ایجاد شده است. همچنین، برای تمامی درصدهای وانادیم، پرلیت‌های بیش‌تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد چرا که تله‌های برگشت‌ناپذیر افزایش پیدا کرده است. برای تمامی عناصر دیگر نیز این موضوع صادق است. در شکل ۱۳ برای تمامی درصدهای پرلیت، در مس کم‌تر از ۰/۰۶ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. همچنین، برای تمامی درصدهای مس، پرلیت‌های بیش‌تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.



شکل ۱۳. محدود درصد وانادیم، مس و آلومینیم با درصد پرلیت.

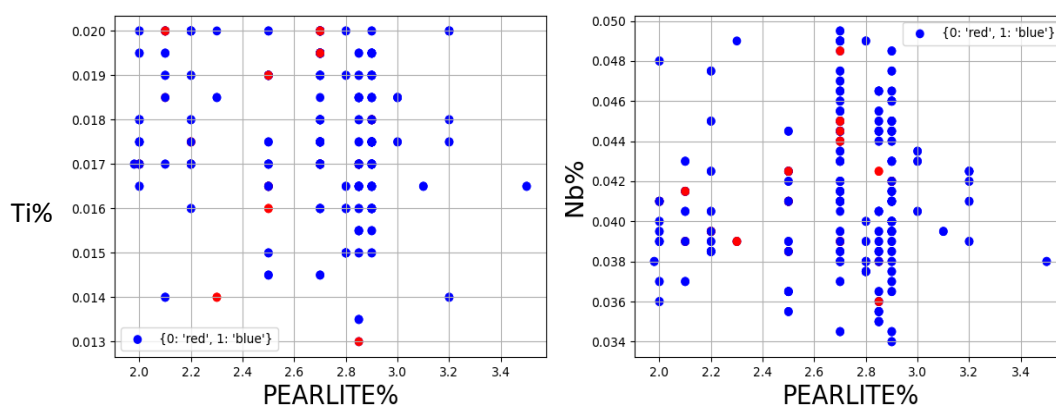
نیوبیم، تیتانیوم

درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد. همچنین، برای تمامی درصدهای تیتانیوم، پرلیت‌های بیش‌تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.

داده‌های جدول‌بندی‌شده در جدول ۲ به طور دقیق محدوده توصیه شده برای تولید فولاد API 5L X60 TMCP را مشخص می‌کند. این تجزیه و تحلیل بر اساس داده‌های استخراج شده از نمودارها انجام شد.

در شکل ۱۴ الف) تمامی درصدهای پرلیت، در نیوبیم کم‌تر از ۰/۰۴۱ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. همچنین، برای تمامی درصدهای نیوبیم، پرلیت‌های بیش‌تر از ۲/۸۵ درصد هیچ ترک خوردگی ناشی از هیدروژن مشاهده نشد.

در شکل ۱۴ ب) تمامی درصدهای پرلیت، در تیتانیوم بین ۰/۰۱۴ تا ۰/۰۱۹ درصد، حداقل میزان ترک خوردگی ناشی از هیدروژن نشان داده شده است. در تیتانیوم بین ۰/۰۱۶ تا ۰/۰۱۹



شکل ۱۴. نمایش محدود درصد نیوبیم و تیتانیوم با درصد پرلیت.

جدول ۲. بهینه‌ترین میزان عناصر جهت ساخت فولاد API 5L X60

عنصر	C (wt.%)	Mn (wt.%)	Si (wt.%)	P (wt.%)	S (wt.%)	Cr (wt.%)	Mo (wt.%)	Ni (wt.%)	V (wt.%)
محدود مجاز	>۰/۴۳	>۱/۲	>۰/۲۸۵	<۰/۰۰۷	<۰/۰۰۱۲	<۰/۰۱۲۷	>۰/۰۸۷ <X	>۰/۱۱ <X	<۰/۰۱۸
محدود استاندارد	۰/۱۲	۱/۶	۰/۴۵	۰/۰۲۵	۰/۰۱۵	<۰/۵۰	<۰/۵۰	<۰/۵۰	g
عنصر	Cu (wt.%)	Al (wt.%)	Nb (wt.%)	Ti (wt.%)	Ca (ppm)	O (ppm)	H (ppm)	N (ppm)	
محدود مجاز	<۰/۰۶	>۰/۰۴	<۰/۰۴۱	>۰/۰۱۶ <X	<۱۷	<۱۸	>۰/۱۷ <X	>۵۰	
محدود استاندارد	<۰/۵	-	g	g	-	-	-	-	-

تکته: $g = Nb + V + Ti \leq ۰/۱۵$ [۲۶].

۴- نتیجه گیری

- آزمایشات گسترده‌ای در آزمایشگاه برای بررسی حساسیت ترک خوردگی ناشی از هیدروژن (HIC) در لوله API 5L X60 انجام شد که نشان‌دهنده همبستگی مثبت با ترکیب شیمیایی استاندارد است. به‌طور هم‌زمان، تجزیه و تحلیل شکست انجام شد که در آن میزان بهینه پریلیت در محدوده ۲۸۵ تا ۳۰۴ درصد تعیین گردید. این محدوده از پریلیت به‌عنوان عاملی مؤثر در بهبود مقاومت در برابر HIC شناسایی شد.
- نتایج این تحقیق نشان داد که کنترل میزان پریلیت و ترکیب شیمیایی می‌تواند به افزایش مقاومت فولاد در برابر ترک خوردگی هیدروژنی کمک کند. بر همین اساس، یک ترکیب دقیق از عناصر آلیاژی، بر پایه تحلیل نمودارهای تأثیرگذاری، فرموله شد که می‌تواند بهبود چشمگیری در عملکرد فولادهای مورد استفاده در محیط‌های ترش ایجاد کند. یافته‌های این پژوهش راهنمایی ارزشمند برای صنایع نفت و گاز به‌منظور افزایش طول عمر خطوط لوله و کاهش هزینه‌های ناشی از خوردگی و خرابی خواهد بود.

تشکر و قدردانی

با سپاس فراوان از دکتر کتابچی و دکتر کلاکی که با راهنمایی‌های ارزشمندشان در تدوین این مقاله مرا همراهی کردند. حمایت و دانش ایشان نقش بسزایی در پیشبرد این پژوهش داشت.

مراجع

- [1] J. C. Villalobos, A. Del-Pozo, B. Campillo, J. Mayen, S. Serna, Microalloyed steels through history until 2018: Review of chemical composition, processing and hydrogen service, Metals, Vol. 8, No. 5, 2018, Pp. 351.
- [2] T. Baker, Microalloyed steels, Ironmaking & Steelmaking, Vol. 43, No. 4, 2016, Pp. 264-307.
- [3] A. DeArdo, Niobium in modern steels, International Materials Reviews, Vol. 48, No. 6, 2003, Pp. 371-402.
- [4] قسمتی کوچیکم، ع. مهتدی بناب، بررسی ترک‌های هیدروژنی به عنوان مهم‌ترین عامل تخریب خطوط لوله فولادی، دومین کنفرانس ملی رویکردهای نو و کاربردی در مهندسی مکانیک، ۱۳۹۶.
- [5] G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero-Garcia, Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, Corrosion Science, Vol. 43, No. 2, 2001, Pp. 325-339.
- [6] M. Mohtadi-Bonab, J. Szpunar, R. Basu, M. Eskandari, The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, No. 2, 2015, Pp. 1096-1107.

- [7] E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar, Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 31, 2018, Pp. 14584-14617.
- [8] Z. Shirband, M. R. Shishesaz, A. Ashrafi, Hydrogen degradation of steels and its related parameters: A review, *Phase Transitions*, Vol. 84, No. 11-12, 2011, Pp. 924-943.
- [9] M. L. Martin, P. Sofronis, Hydrogen-induced cracking and blistering in steels: A review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 101, 2022, Pp. 104547.
- [10] R. A. Marriott, P. Pirzadeh, J. J. Marrugo-Hernandez, S. Raval, Hydrogen sulfide formation in oil and gas, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 94, No. 4, 2016, Pp. 406-413.
- [11] M. Eskandarzade, A. Kalaki, M. Safajou-Jahankhanemlou, M. Najafi Ershadi, Material Selection Strategy for Corrosion Control in Iranian Upstream Oil and Gas Industry, *Journal of Gas Technology*, Vol. 7, No. 1, 2022, Pp. 61-69.
- [12] R. Srinivasan, T. Neeraj, Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Deformation and failure mechanisms and challenges in the oil and gas industry, *JOM*, Vol. 66, 2014, Pp. 1377-1382.
- [13] I. Chatteraj, The effect of hydrogen induced cracking on the integrity of steel components, *Sadhana*, Vol. 20, 1995, Pp. 199-211.
- [14] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Second Edition, Pretice Hall, Inc., United States of America, 1996.
- [15] T. A. Jack, Investigation of hydrogen induced cracking susceptibility of API 5L X65 pipeline steels, University of Saskatchewan, 2021.
- [16] A. Traidia, M. Alfano, G. Lubineau, S. Duval, A. Sherik, An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 21, 2012, Pp. 16214-16230.
- [17] C. Dong, Z. Liu, X. Li, Y. Cheng, Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 24, 2009, Pp. 9879-9884.
- [18] G. Pressouyre, A classification of hydrogen traps in steel, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10, 1979, Pp. 1571-1573.
- [19] V. Ramunni, T. D. P. Coelho, P. V. de Miranda, Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 435, 2006, Pp. 504-514.
- [20] K. Findley, M. O'Brien, H. Nako, Critical assessment 19: Mechanisms of hydrogen induced cracking in pipeline steels, *Materials Science and Technology*, Vol. 32, No. 1, 2016, Pp. 1-8.
- [21] D. Li, R. P. Gangloff, J. R. Scully, Hydrogen trap states in ultrahigh-strength AERMET 100 steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, 2004, Pp. 849-864.
- [22] T. Schaffner, A. Hartmaier, V. Kokotin, M. Pohl, Analysis of hydrogen diffusion and trapping in ultra-high strength steel grades, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 746, 2018, Pp. 557-566.
- [23] M. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, J. Szpunar, Texture, local misorientation, grain boundary and recrystallization fraction in pipeline steels related to hydrogen induced cracking, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 620, 2015, Pp. 97-106.
- [24] H. M. Ha, J.-H. Ai, J. R. Scully, Effects of prior cold work on hydrogen trapping and diffusion in API X-70 line pipe steel during electrochemical charging, *Corrosion*, Vol. 70, No. 2, 2014, Pp. 166-184.
- [25] G. Pressouyre, I. Bernstein, An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12, 1981, Pp. 835-844.
- [26] API 5L SEAMLESS & WELDED PIPE-API SPECIFICATION 5L, Forty-Sixth Edition, 2018.
- [27] Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry, ASTM-E415, 2018.
- [28] Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE TM0284, 2016.
- [29] Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM-E112, 2021.
- [30] Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, ASTM-E45, 2018.