

بررسی علل تخریب تیوب‌های مبدل حرارتی 2E-17131-B شرکت پتروشیمی شهید تندگویان از جنس فولاد DSS 2205

محمد جولا^{۱*}، جاوید ناصری^۲، سجاد وهابی^۳، محمد سجاد ربیعی زاده^۴، علی حقیری^۵، ستار یحیی پور^۶، سجاد کاظمی ممبینی^۷

^۱ مدیر واحد خدمات فنی و مهندسی، ^۲ و ^۳ و ^۴ کارشناس ارشد واحد خدمات فنی و مهندسی، شرکت تارینا ماندگار اروندان صنعت، اهواز، ایران
^۵ رئیس واحد بازرسی فنی، ^۶ و ^۷ کارشناس ارشد واحد بازرسی فنی، شرکت پتروشیمی شهید تندگویان، ماهشهر، ایران

* نویسنده مسئول: Mohammad.jula@gmail.com

تاریخ ارسال : ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

در این مقاله علل تخریب تیوب‌های مبدل حرارتی 2E-17131-B (کندانسور مرحله دوم واحد CTA2) شرکت پتروشیمی شهید تندگویان از جنس فولاد DSS 2205 بررسی شده است. برای دستیابی به این هدف بازرسی چشمی، آنالیز شیمیایی، بررسی‌های ریزساختاری و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی سیکلی انجام گرفت. بازرسی چشمی تیوب‌های تخریب شده نشان داد که حفره‌های سرتاسری (راه به در) در ضخامت تیوب در موقعیت ساعت ۶ وجود داشت که موجب نشتی و از مدار خارج شدن تجهیز شده بود. بررسی سابقه کاری مشخص نمود که واحد تولید دو توقف ۲۴ الی ۴۸ ساعته را تجربه نموده است. لذا به نظر می‌رسد که در این بازه زمانی، سیال داغ اولیه روی سطح داخلی تیوب به فاز کندانس تبدیل و در قسمت پایینی (ساعت ۶) تیوب‌ها جمع شده است. آزمون اسپکترومتری نشری و فلورسانس پرتو ایکس پرتابل تصدیق نمود که ترکیب شیمیایی فولاد DSS 2205 مورد بررسی، با استانداردها و دیتاشیت‌های مربوطه تطابق دارد. بررسی به کمک میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی نشان داد که ریزساختار فلز تیوب با ریزساختار نوعی فولادهای زنگ‌نزن دوفازی هم‌خوانی دارد. همچنین تغییرات ریزساختاری حین سرویس رخ نداده و مقاومت به حفره‌دار شدن از طریق تشکیل فازهای ثانویه مضر کاهش نیافته است. آنالیز شیمیایی محصولات خوردگی درون حفره حاکی از غنی بودن آن‌ها از عنصر بروم بود. در نتیجه می‌توان یون برومید را عامل اصلی حفره‌دار شدن تیوب‌ها در نظر گرفت. بر اساس نتایج آزمون پلاریزاسیون سیکلی، مقاومت به خوردگی حفره‌ای فولاد DSS 2205 در محیط حاوی برومید ضعیف‌تر از کلرید بود و این آلیاژ برای استفاده به عنوان تیوب مبدل حرارتی 2E-17131-B مناسب نیست.

کلیدواژه: بررسی علل تخریب، تیوب مبدل حرارتی، فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۲۲۰۵، خوردگی حفره‌ای، آنیون‌های خوردنده برومید، شرکت پتروشیمی شهید تندگویان

Case Study

Failure Analysis of Shahid Tondgooyan Petrochemical Company 2E-17131-B Heat Exchanger Tubes Made of DSS 2205 Steel

M. Jula ^{1*}, J. Nasser ², S. Vahabi ³, M. S. Rabie Zadeh ⁴, A. Haghir ⁵, S. Yahyapoor ⁶, S. Kazemi Mombeyni ⁷

¹ Director of Technical and Engineering Services Unit, ^{2,3,4} senior experts of technical and engineering services unit, Tariana Mandage Arundan Sanat Company, Ahvaz, Iran

⁵ Head of Technical Inspection Unit, ^{6,7} senior expert of technical inspection unit, Shahid Tandgooyan Petrochemical Company, Mahshahr, Iran

* **Corresponding Author:** Mohammad.jula@gmail.com

Submission: 2022, 03, 11 **Acceptance:** 2022, 06, 10

Abstract

In this paper, the failure analysis of 2E-17131-B heat exchanger tubes (second stage condenser of the CTA2 unit) of Shahid Tondgooyan Petrochemical Company made of DSS 2205 steel has been studied. To reach the aim, visual inspection, chemical analyses, microstructural studies and cyclic polarization tests were carried out. Visual inspection of failure tubes showed that through-thickness pitting in 6 o'clock position caused the leakage and shutdown of the production line. Review of the manufacturing history revealed that there were two hold-ups for 24-48 hours. As a result, the hot current fluid lost its velocity and heat during this period, followed by condensing and accumulating the fluid on the bottom of the tube. Optical emission spectroscopy and portable X-ray fluorescence confirmed the chemical composition of the studied DSS 2205 steel based on relevant standards and data sheets. Microstructural investigations of the tube material revealed the typical microstructure of the duplex stainless steels. In addition, no microstructural changes were observed in the tubes after the service so that the pitting resistant was not weakened by a detrimental secondary phase formation. According to energy dispersive spectroscopy results, the corrosion products in the pits were rich in bromine. Therefore aggressive bromide anions ascertained as the main cause of the pitting corrosion. Given the obtained results of cyclic potentiodynamic polarization tests, the pitting resistance of DSS 2205 in the media containing bromide was lower than that of in chloride media, concluding that this steel is not appropriate for using as a 2E-17131-B heat exchanger tube material.

Keywords: Failure analysis, Heat exchanger tubes, 2205 Duplex stainless steel, Pitting corrosion, Aggressive bromide anions, Shahid Tondgooyan Petrochemical Company.

۱- مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن دو فاز دوفازی به‌منظور بهبود هم‌زمان استحکام و مقاومت به خوردگی‌های حفره‌ای، یکنواخت و ترک‌خوردگی تنش به همراه استحکام خستگی، شکل‌پذیری خوب، جوش‌پذیری عالی و همچنین چقرمگی مناسب در دمای پایین نسبت به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۰، طراحی و کاربردی شده‌اند. این فولادها دارای محدوده دمای کاری ۵۰- تا ۲۵۰ درجه سلسیوس می‌باشند و در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، شیمیایی، هسته‌ای، محیط‌های دریایی و صنایع غذایی کاربرد دارند. فولادهای زنگ‌نزن دوفازی دارای ریزساختاری شامل فازهای فریت و آستنیت با نسبت تقریباً برابر می‌باشند. خواص به‌دست آمده در اثر توازن این دو فاز، بستگی به سرعت انجماد در فرایندهای ریخته‌گری یا جوشکاری ذوبی، عملیات حرارتی و ترکیب اولیه فولاد دارد [۱ و ۲].

ریزساختار فولادهای زنگ‌نزن دوفازی شامل دو فاز فریت و آستنیت است. بنابراین در زمینه مقاومت در برابر خوردگی هر کدام باید وزن خودش را داشته باشد. آلیاژهای اولیه که فاقد نیتروژن بودند، عموماً فاز فریت آن‌ها محتوای کروم و مولیبدن بیشتری نسبت به فاز آستنیت داشت؛ لذا فاز فریت دارای مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به فاز آستنیت بود. با افزودن نیتروژن به آلیاژها، به دلیل محتوای بیشتر فاز آستنیت نسبت به فریت، مقاومت به خوردگی آستنیت نیز افزایش یافت. خواص مورد علاقه فولادهای دوفازی ناشی از مقدار زیاد کروم و مولیبدن در ترکیب شیمیایی آنها است. ب علاوه، نیکل و نیتروژن دو عنصر اصلی دیگر این آلیاژها هستند. چنین ترکیب شیمیایی تضمین‌کننده مقاومت به خوردگی حفره‌ای، خوردگی شیاری، ترک خوردگی تنش و استحکام بالا در دمای محیط می‌باشد. فولادهای زنگ‌نزن دوفازی در بسیاری از محیط‌های با خوردگی قابل توجه، مزیت‌های مهمی نسبت به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی دارند. این محیط‌ها شامل اسید سولفوریک، اسید هیدروکلرید، هیدروکسید سدیم، اسید

فسفریک و اسیدهای آلی می‌باشند. این عملکرد به موقعیت‌هایی که خوردگی به واسطه حضور آلاینده‌ها افزایش می‌یابد نیز توسعه یافته است [۳ و ۴].

بررسی علل تخریب به‌صورت ارزیابی خصوصیات و علل عدم موفقیت تجهیزات یا قطعات در نظر گرفته می‌شود. این مسئله در اغلب موارد شامل در نظرگیری شواهد فیزیکی^۱، استفاده از ابزار محاسباتی و به‌کارگیری اصول علمی و مهندسی می‌شود. بررسی علل تخریب، معمولاً مشخصه‌یابی دلایل شکست با هدف کلی جلوگیری از تکرار آن در آینده است. با این وجود، ارزیابی شواهد فیزیکی به‌تنهایی امکان دستیابی به این مقصود را فراهم نمی‌کند. بنابراین دامنه یک بررسی علل تخریب موفق باید علاوه بر شواهد فیزیکی دربردارنده تشخیص و اصلاح علل ریشه‌ای^۲ نیز باشد. علت ریشه‌ای می‌تواند شامل انحراف از طراحی، عدم کیفیت مواد و قطعات، خطای انسانی و سایر موارد نظیر این باشد [۵].

واحدهای تولید ترفتالیک اسید شامل دو مرحله‌ی اصلی اکسیداسیون^۳ و خالص‌سازی^۴ هستند. در مرحله‌ی اول پارازایلین با استفاده از هوای غنی از اکسیژن و در حضور استیک اسید و کاتالیست‌ها اکسید می‌شود. کاتالیست‌ها شامل Br^- ، Cr^{2+} و Mn^{2+} هستند. Br^- به‌عنوان شروع‌کننده‌ی واکنش و Cr^{2+} و Mn^{2+} به‌عنوان پیش‌برنده‌ی واکنش عمل می‌کنند. خروجی از مرحله‌ی اکسیداسیون به دلیل محصولات جانبی زیاد، Crude Terephthalic Acid (CTA) نامیده می‌شود. در مرحله‌ی دوم CTA از طریق هیدروژناسیون^۵ و حذف 4-Carboxyl Benzaldehyde خالص‌سازی شده و Purified Terephthalic Acid (PTA) تولید می‌گردد. واکنش اکسیداسیون گرمازا است. گرمای حاصل از واکنش منجر به تبخیر بخشی از آب و استیک اسید درون راکتور می‌گردد. آب و استیک اسید تبخیر شده به همراه گازهای موجود در محفظه (عمدتاً N_2) از بالای راکتور خارج می‌شوند [۶ و ۷]. در واحد تولید CTA2 شرکت پتروشیمی

- 1 - Failure analysis
- 2 - Physical evidence
- 3 - Root cause
- 4 - Oxidation
- 5 - Purification
- 6 - Hydrogenation

شهید تندگویان، در بالا دست راکتور چهار کندانسور قرار دارند که وظیفه‌ی آنها کندانس و بازیابی آب و استیک اسید تبخیر شده است. مراحل کندانس به گونه‌ای تنظیم شده که کندانس خروجی پس از هر مرحله از جزء سبک‌تر غنی می‌شود؛ به طوری که کندانس خروجی از کندانسور چهارم غنی از آب می‌باشد. در انتهای این کندانسور تقریباً تمام آب و استیک اسید تبخیر شده به صورت کندانس در خواهد آمد.

کندانسور مورد بررسی در این پژوهش با کد 2E-17131-B، دومین کندانسور در بالا دست راکتور در واحد تولید CTA2 شرکت پتروشیمی شهید تندگویان می‌باشد. به دلیل خرابی تیوب‌های اصلی کندانسور از جنس تیتانیوم گرید ۲ و عدم دسترسی سریع به این آلیاژ، تیوب‌های کندانسور مورد بحث به طور موقت برای دوره زمانی حدود ۶ تا ۱۲ ماه با تیوب‌های از جنس فولاد SAF2205 تعویض شدند. متأسفانه تیوب‌های جدید پیش از طی شدن عمر کاری طراحی و تنها پس از حدود ۳۰ روز، دچار خرابی شدند (لازم به ذکر است که مبدل حرارتی با شرایط اولیه طراحی توسط شرکت‌های داخلی ساخته و به جای مبدل معیوب نصب شد. با پیشنهاد و اعمال مواردی جهت افزایش قابلیت اطمینان مجموعه توسط اداره بازرسی فنی شرکت، در حال حاضر واحد مورد بحث با حداکثر ظرفیت مشغول بهره‌برداری می‌باشد). لذا در این پژوهش به بررسی علل تخریب تیوب‌های مبدل حرارتی 2E-17131-B شرکت پتروشیمی شهید تندگویان از جنس فولاد DSS 2205 پرداخته شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

کندانسور مورد بررسی در این پژوهش، مبدل حرارتی با کد 2E-17131-B، دومین کندانسور در بالا دست راکتور در خط تولید CTA2 شرکت پتروشیمی شهید تندگویان است. پارامترهای طراحی، بهره‌برداری و آنالیز سیال سمت تیوب به ترتیب در جدول ۱ و جدول ۲ آورده شده است.

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی تیوب کندانسور با کد 2E-17131-B از جنس فولاد زنگ نزن SAF 2205 از دو روش آزمون اسپکترومتری نشری طبق استاندارد ASTM A751 [۸] و فلورسانس پرتو ایکس^۱ پرتابل استفاده شد. به منظور بررسی علل تخریب تیوب کندانسور با کد 2E-17131-B از جنس فولاد زنگ نزن SAF 2205، نمونه‌هایی از تیوب نو و تخریب شده تهیه شد. برای بررسی میکروسکوپی و ماکروسکوپی تیوب‌های مستعمل و پیش از سرویس، سطح مقطع نمونه‌ها پس از برش، با استفاده از سنباده‌های شماره ۶۰ تا ۵۰۰۰ پرداخت شدند. پولیش نهایی به ترتیب توسط محلول آلومینا با مش ۱ و ۰/۳ میکرومتر انجام شد. ریزساختار نمونه‌ها ابتدا به وسیله میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور ارزیابی دقیق‌تر ریزساختار و محصولات خوردگی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FESEM) مدل MIRA3 TESCAN روبشی مجهز به طیف‌سنجی تفکیک انرژی^۳ (EDS) استفاده شد.

به منظور بررسی تاثیر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن SAF 2205، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی سیکلی در یک لیتر محلول ۵۰ درصد حجمی استیک اسید و آب مقطر حاوی ۰/۱ مولار KBr یا KCl در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. آزمون مطابق با استاندارد ASTM G5-04 [۹] به وسیله دستگاه AutoLab (مدل Aut84091)، با نرخ روبش ۶۰۰ میلی‌ولت بر ساعت و با استفاده از الکترود مرجع Ag/AgCl صورت گرفت. محدوده روبش برای آزمون پلاریزاسیون سیکلی از ۱۵۰ میلی‌ولت کمتر از پتانسیل مدار باز تا جریان خوردگی حدود یک میلی‌آمپر بود. پس از رسیدن به این جریان جهت روبش معکوس (کاهش پتانسیل اعمالی) گردید. به منظور تثبیت پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها به مدت یک ساعت پیش از آزمون در محیط مورد نظر قرار گرفتند.

1 - X-Ray Fluorescence

2 - Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

3 - Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

جدول ۱ - پارامترهای طراحی و بهره‌برداری کندانسور 2E-17131-B

	Shellside	Tubeside
Design Pressure (barg)	۵/۴	۱۸/۶
Operating Pressure (barg)	۳/۴	۱۳/۵
Design Temperature (°C)	۱۶۰	۲۰۰
Operating Temperature (°C) in/out	۱۴۷	۱۵۰-۱۸۲

جدول ۲ - آنالیز سیال ورودی/خروجی سمت تیوب کندانسور 2E-1731B

Flow (mol %)	MA	H2O	HAC	BA	CO	CO2	O2	N2	Br
Fluid Circulated									
Inlet (vapor)	۰/۷	۲۸/۶	۲۸/۳	<۰/۱	۰/۲	۰/۶	۱/۸	۳۹/۸	<۰/۱
Outlet (vapor)	۰/۸	۱۸/۷	۱۱/۵	<۰/۱	۰/۳	۰/۹	۲/۹	۶۴/۹	<۰/۱
Outlet (Condense)	۰/۶	۴۴/۴	۵۴/۸	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	۰/۲	-

۳- نتایج و بحث

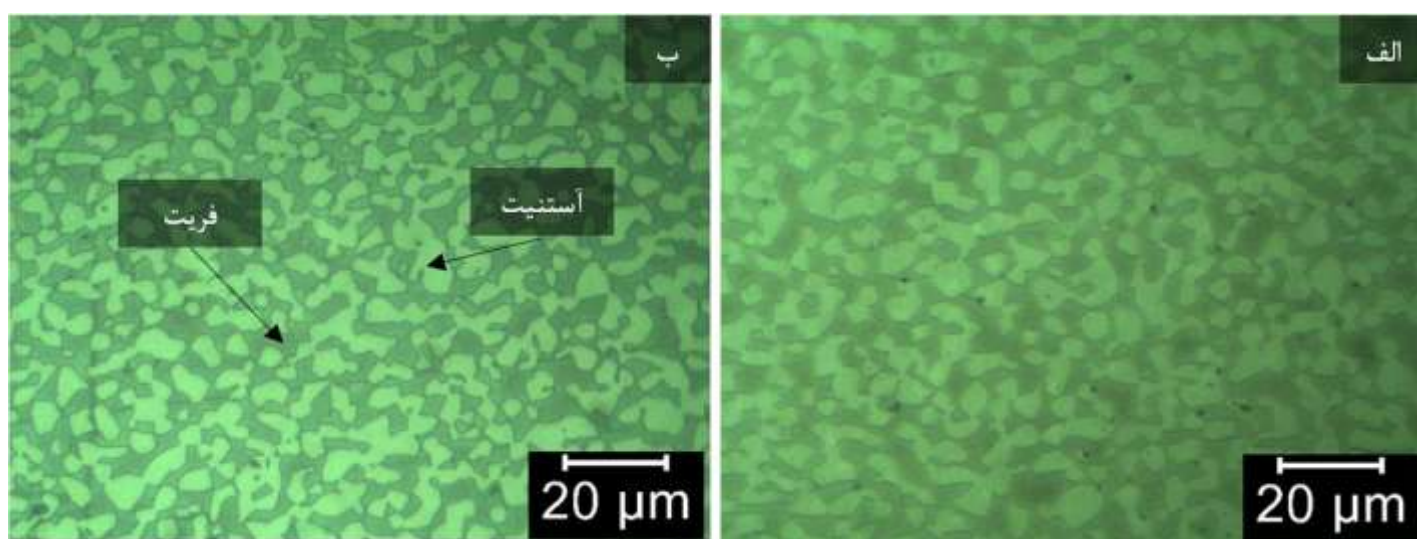
آنالیز ترکیب شیمیایی آلیاژ تیوب با استفاده از روش فلورسانس پرتو ایکس پرتابل و آزمون اسپکرومتری نشری انجام شد. نتایج این آزمون‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج تصدیق می‌کند که ترکیب شیمیایی آلیاژ تیوب مطابق با استاندارد و دیتاشیت‌های مربوطه است و عدم هم‌خوانی در ترکیب شیمیایی وجود ندارد.

شکل ۱ ریزساختار تیوب کندانسور مذکور از جنس فولاد DSS 2205 قبل و بعد از سرویس را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ریزساختار در هر دو حالت فقط شامل فریت (فاز تیره) و آستنیت (فاز روشن) است و تغییر ریزساختار حین سرویس رخ نداده است. فاز سیگما در فولادهای زنگ‌نزن با مقدار کروم ۲۰ تا ۷۰ درصد، می‌تواند تشکیل شود. با تشکیل فاز سیگما در مرز دانه آستنیت/ فریت، نواحی اطراف از کروم فقیر می‌شود. در فولادهایی که مقدار کروم و مولیبدن

در ترکیب شیمیایی زیاد است، فاز چلی (Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀) نیز به همراه فاز سیگما تشکیل خواهد شد [۱۰ و ۱۱]. فولادهای زنگ‌نزن دوفازی برای کاربردهای بالای ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد مناسب نیستند زیرا در دماهای بالاتر فازهای سیگما و چلی تشکیل می‌شود. در نتیجه با تهی شدن زمینه از کروم مقاومت به حفره‌دار شدن کاهش می‌یابد. در برخی موارد با انحراف شرایط بهره‌برداری از طراحی اولیه، آلیاژ دچار بیش‌گرمایش می‌گردد. حداکثر دمای کاری طراحی برای تیوب‌های کندانسور مورد بحث ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است (جدول ۱). از طرفی اشاره شد که با توجه به شکل ۱، تغییرات ریزساختاری و تشکیل فازهای ثانویه در تیوب پس از قرارگیری در سرویس مشاهده نشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که مستندی بر انحراف از شرایط طراحی در این زمینه وجود ندارد و نشتی و خرابی تیوب ناشی از تغییر فاز و تشکیل فازهای ثانویه مضر نظیر فازهای سیگما و چلی حین سرویس نبوده است.

جدول ۳ - نتایج آزمون اسپکرومتری نشری، فلورسانس پرتو ایکس پرتابل و محدوده استاندارد برای ترکیب شیمیایی DSS 2205 (بر حسب درصد وزنی)

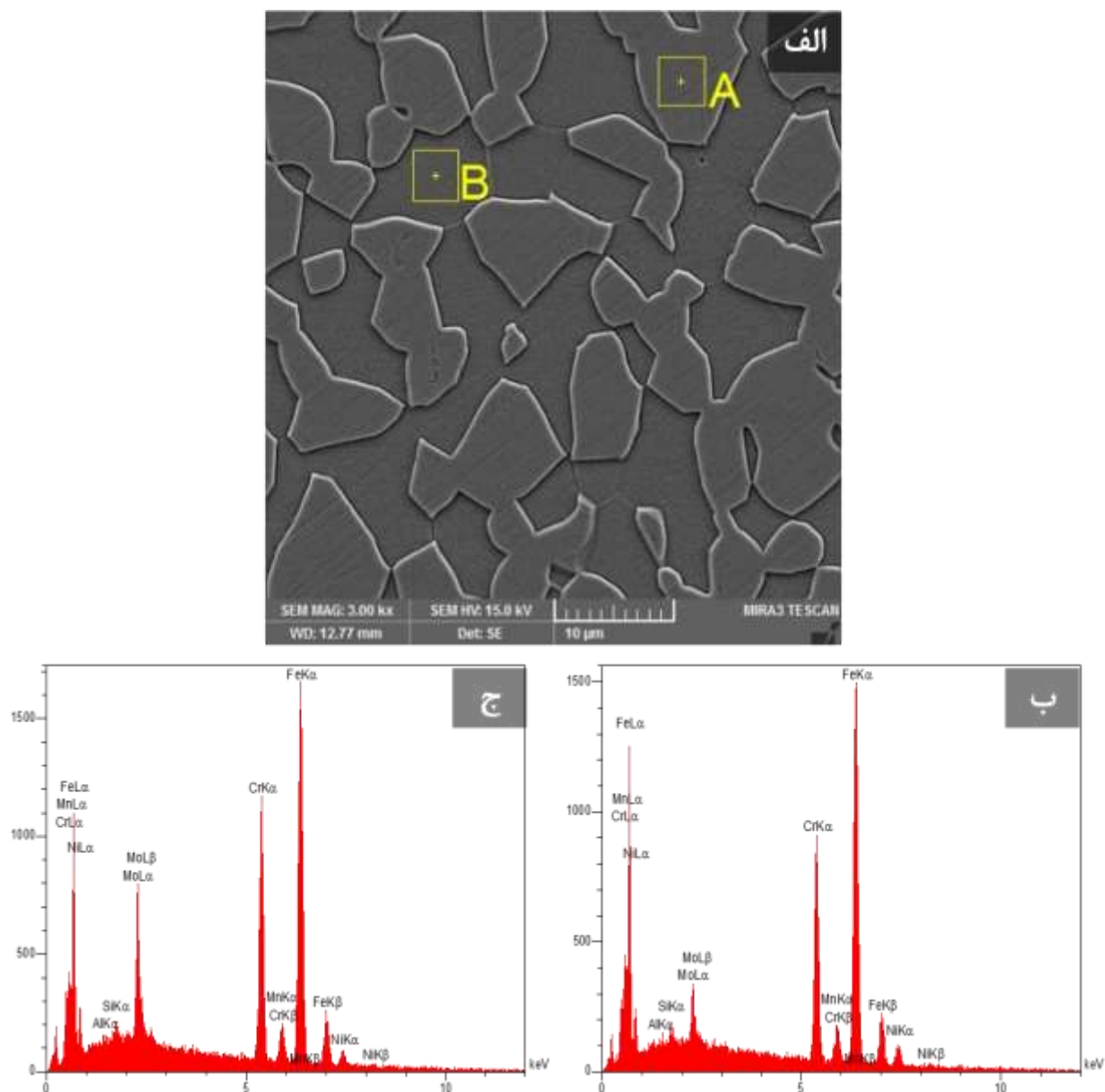
عنصر (%wt)	Fe	Ni	C	Cr	Mo	Mn	Cu	V	S
اسپکرومتری نشری	Bal.	۵/۱۴	۰/۰۲	۲۲/۴	۳/۲۹	۱/۲۸	۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۰۰۴
فلورسانس پرتو ایکس	Bal.	۵/۱۶	-	۲۱/۹۵	۳/۳۴	۱/۱۸	۰/۱۱	۰/۰۹	-
محدوده استاندارد	Bal.	۶/۵ - ۴/۵	۰/۰۳ <	۲۳-۲۱	۳/۵ - ۲/۵	۲ <	-	-	۰/۰۱۵ <



شکل ۱ - ریزساختار تیوب کندانسور از جنس فولاد زنگ نزن ۲۲۰۵ (الف) پیش از سرویس (ب) پس از سرویس

بیشتر است. به منظور مقاومت به حفره دار شدن فولادهای زنگ‌نزن دوفازی عنصر مولیبدن به این فولادها افزوده می‌شود. حلالیت عنصر مولیبدن در فاز فریت بیشتر است. بنابراین مقدار این عنصر در این فاز نسبت به آستنیت بیشتر و در نتیجه مقاومت به حفره دار شدن فاز فریت از فاز آستنیت بیشتر می‌شود. به منظور افزایش مقاومت به حفره دار شدن فاز آستنیت و کاهش اختلاف مقاومت به خوردگی بین دو فاز فریت و آستنیت عنصر نیتروژن به فولاد افزوده می‌شود [۱۳ و ۱۴]. این عنصر پایدارکننده فاز آستنیت است و از طرفی باعث افزایش مقاومت به حفره دار شدن این فاز می‌گردد و اختلاف مقاومت به حفره دار شدن فاز آستنیت و فریت را در فولاد زنگ‌نزن دوفازی کاهش می‌دهد [۱۵].

شکل ۲ - الف تصویر الکترون ثانویه ریزساختار تیوب از جنس فولاد DSS 2205 را در بزرگنمایی بالا نمایش می‌دهد. برای بررسی ریزجدایش عناصر آلیاژی در فازهای فریت و آستنیت، آنالیز EDS به عمل آمد و طیف مربوط به هر نقطه در شکل ۲ - ب و ج نشان داده شده است. جدول ۴ نتایج آنالیز عنصری از فازهای آستنیت و فریت را ارائه می‌دهد. مشاهده می‌گردد که مقدار کروم و نیکل در فازهای فریت و آستنیت متفاوت است. محتوای عناصر نیکل، مگنیز که پایدارکننده فاز آستنیت هستند در فاز آستنیت (نقطه A) بیشتر از فاز فریت (نقطه B) هستند. در حالی که مقدار عناصر سلیم و مولیبدن (عناصر پایدارکننده فریت) در فاز فریت (نقطه B) بیشتر است. مطابق جدول ۴، مقدار عنصر مولیبدن، در فاز فریت از آستنیت



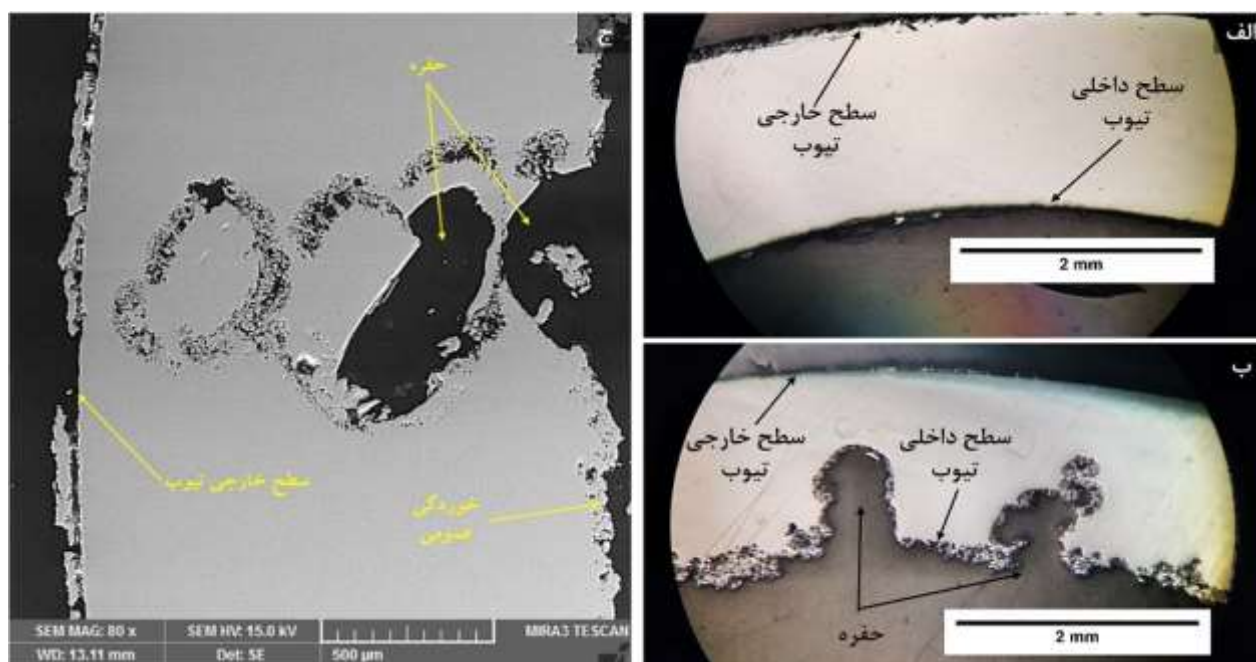
شکل ۲ - نتایج FESEM مجهز به EDS؛ الف) تصویر الکترون ثانویه از ریزساختار فولاد DSS2205، ب) آنالیز EDS ناحیه A (فاز آستنیت)، ج) آنالیز EDS ناحیه B (فاز فریت).

جدول ۴ - نتایج EDS نواحی A و B مشخص شده در شکل ۲ - الف

عنصر	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Si
ناحیه A	Bal.	۵/۹۹	۲۰/۵۷	۶/۰۸	۱/۲۸	۰/۳۶
ناحیه B	Bal.	۳/۷۲	۲۲/۴۸	۱۴/۴۸	۰/۵۶	۰/۴۹

نتایج بازرسی چشمی تیوب‌های تخریب شده نشان داد که حفره‌های سرتاسری (راه به در) در کف تیوب (موقعیت ساعت ۶)، به شکل سوراخ ایجاد شده که این امر موجب نشستی و از مدار خارج شدن تجهیز شده بود. مقطع عرضی مناطق اطراف نیز نشان‌دهنده حفره‌های دیگر بود که در سرتاسر ضخامت گسترده نشده بودند (شکل ۳-ب). حفره در سطح داخلی تیوب آغاز شده و به درون ضخامت رشد کرده است. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی از سطح مقطع تیوب در شرایط قبل و پس از قرارگیری در سرویس را نشان می‌دهد. شکل ۳-الف نشان می‌دهد که هیچ‌گونه عیبی در سطوح داخلی و خارجی تیوب پیش از قرارگیری در سرویس وجود نداشته است. با توجه به شکل ۳-ب و ج مشاهده می‌گردد که برخلاف سطح داخلی که دچار خوردگی شده است، در سطح بیرونی تیوب آثاری از حفره و خوردگی عمومی نیست. محصولات خوردگی

عمومی موجود بر سطح می‌توانند سبب ایجاد خوردگی شیاری به‌عنوان نوعی از خوردگی موضعی شود و ایجاد و گسترش حفره را تسریع نمایند. بر اساس سوابق کاری واحد تولید، پیش از نشستی و خرابی تیوب‌ها مجموعه دوبار به مدت ۲۴ الی ۴۸ ساعت متوقف شده است. در این حالت دمای درون تیوب کاهش یافته و بخار درون تیوب‌ها کندانس شده و کف تیوب‌ها تجمع کرده است. احتمالاً غلظت مواد خورنده مانند استیک اسید و یون برومید در فاز کندانس کف تیوب افزایش یافته است. به‌نظر می‌رسد جوانه‌زنی حفره در این مرحله رخ داده است. قابل توجه است که محیط اسید استیک در حالت خالص مشکلی برای فولادهای زنگ‌نزن دوفازی نیست ولی در حضور ناخالصی‌هایی مانند یون‌های هالید، نظیر کلرید و برومید، می‌تواند موجب خوردگی فولادهای زنگ‌نزن، به‌ویژه خوردگی موضعی، شود.



شکل ۳ - تصاویر سطح مقطع تیوب. الف) تصویر میکروسکوپ نوری قبل از سرویس، ب) تخریب شده ج) تصویر FESEM پس از خوردگی

شرایط طراحی در هنگام بهره‌برداری باشد. در واقع به طور معمول مقداری یون کلرید به صورت ناخالصی در مواد اولیه وجود دارد. با توجه به مقدار ناچیز آن در محصولات خوردگی نسبت به یون برومید، نمی‌توان براساس این مستندات ادعا نمود که انحراف قابل توجه و معناداری نسبت به شرایط طراحی رخ داده است.

شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای فولاد DSS 2205 در محیط حاوی ۰/۱ مولار KCl و KBr را نشان می‌دهد. نتایج آزمون خوردگی نشان داد که پتانسیل شکست (E_b) در محیط KCl ۰/۹۹ ولت و پتانسیل روئین شدن مجدد E_{rp} ۱/۱۳ ولت است. با توجه به مقدار پتانسیل شکست، نمی‌توان آن را معادل پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن (E_{pit}) در نظر گرفت. پتانسیل روئین شدن مجدد بیشتر از پتانسیل حفره‌دار شدن نیز قابل توجیه نیست. لذا با توجه به نتایج به دست آمده، فولاد DSS 2205 در شرایط آزمون حساس به خوردگی حفره‌ای نیست. این در حالی است که در محیط KBr پتانسیل شکست ۰/۶۹ ولت است و روئین شدن مجدد رخ نداده است. بنابراین با توجه به نتایج می‌توان پتانسیل شکست را معادل پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن در نظر گرفت. بنابراین فولاد DSS 2205 در این محیط دچار خوردگی حفره‌ای می‌شود و با توجه به عدم روئین شدن مجدد حین معکوس شدن جهت روبش، می‌توان حساسیت به این نوع خوردگی را زیاد توصیف نمود. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که دمای بحرانی حفره‌دار شدن (CPT) برای فولاد DSS 2205 در چنین محیطی کمتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد است درحالی‌که فاز کندانس تشکیل شده در کف تیوب که پیش‌تر به آن اشاره شد، احتمالاً دارای دمایی بیش از این مقدار است. بنابراین، این آلیاژ انتخاب مناسبی برای کارکرد به عنوان تیوب کندانسور 2E-17131-B شرکت پتروشیمی شهید تندگویان نیست.

شکل ۴- الف تصویر FESEM انتهای یک حفره در نواحی خورده شده را نشان می‌دهد. با توجه به آنالیزهای ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی که به وسیله FESEM مجهز به EDS انجام شده است (شکل ۴- ب و ج)، مشخص است که مقدار کمی یون کلرید در محصولات خوردگی وجود دارد. با توجه به نتایج EDS (جدول ۵) ملاحظه می‌شود که مقدار عناصر مولیبدن، نیکل و آهن درون حفره نسبت به بیرون حفره کاهش یافته است، این امر نشان می‌دهد که این عناصر درون محلول حاوی برومید حل شده‌اند. با توجه به این امر، به نظر می‌رسد که وجود عنصر مولیبدن در محیط برومید تاثیر چندانی در مقاومت به حفره‌دار شدن فولاد مورد نظر نداشته است.

هم چنین با توجه به طیف EDS عناصر مختلف (شکل ۴- ج) مشاهده می‌شود که نواحی خورده شده از عناصر آلیاژی مانند کروم، نیکل، مولیبدن و منگنز تهی شده و در این نواحی عنصر بروم مشاهده شده است که ناشی از وقوع خوردگی توسط یون‌های این عنصر می‌باشد. بر اساس مراجع خوردگی یون کلرید خورنده‌تر از برومید است و عدد معادل مقاومت به حفره‌دار شدن ($PREN$) آلیاژهای مختلف بر اساس محیط‌های حاوی کلر توسعه یافته است. با این حال پژوهش‌هایی وجود دارد که گزارش کرده‌اند برای آلیاژهای حاوی مقادیر قابل توجه مولیبدن، یون برومید خورنده‌تر از کلرید است [۱۶ و ۱۷]. بنابراین، می‌توان توقف در سیستم (افزایش غلظت محلول حاوی برومید در کف تیوب، ناشی از سکون سیال) را به عنوان یکی از عوامل تسریع ایجاد و رشد حفره‌ها در نظر گرفت.

اشاره شد که با توجه به آنالیز EDS، مشخص شده است که در ناحیه خورده شده مقداری عنصر کلر وجود دارد. با توجه به عدم حضور یون کلرید در آنالیز سیال‌های ورودی و خروجی بر اساس دیتاشیت‌های شرکت طراح (جدول ۲)، این مقدار یون کلرید می‌تواند ناشی از انحراف جزئی از

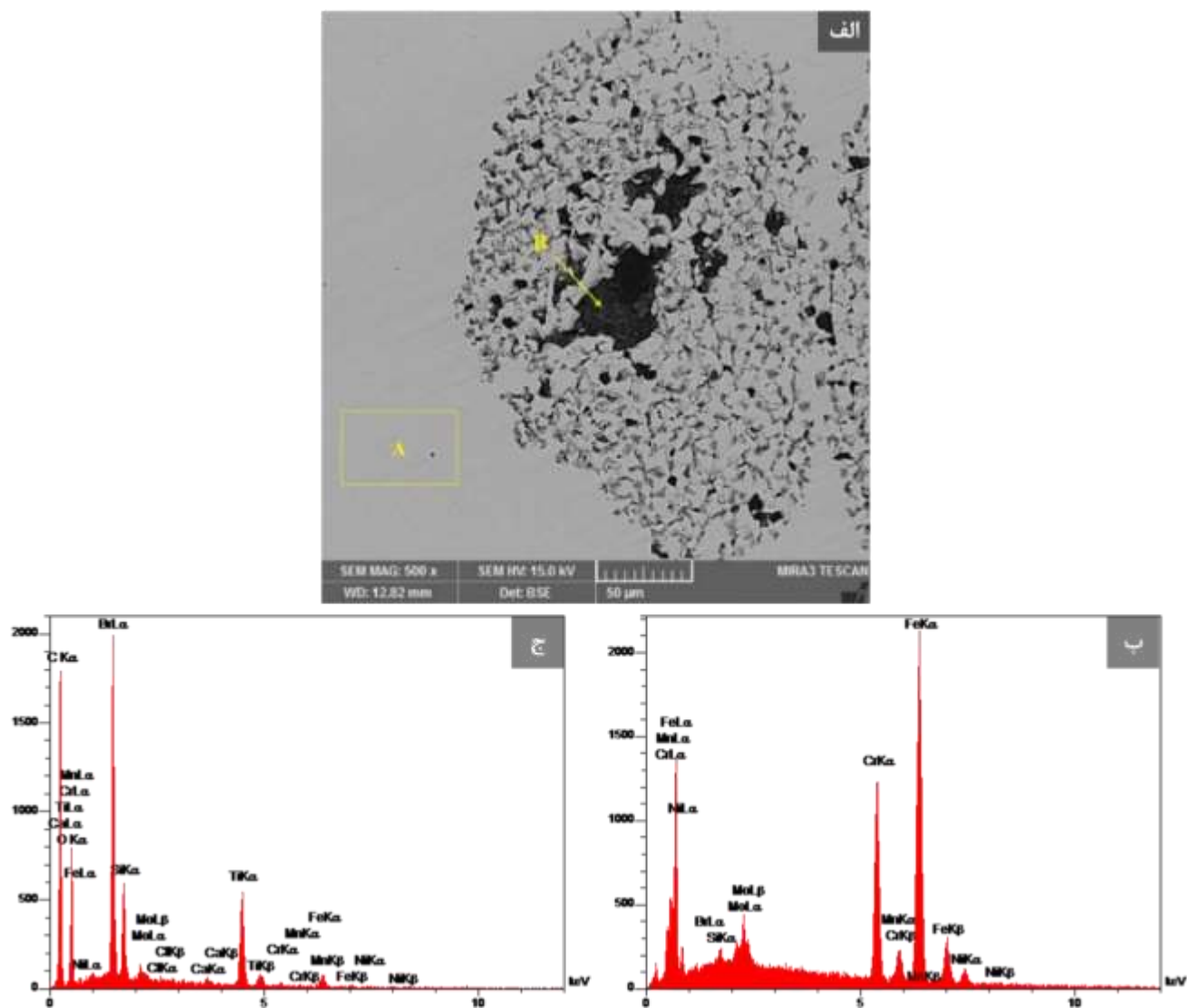
1 - Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)

2 - Breakdown potential

3 - Repassivation potential

4 - critical pitting potential

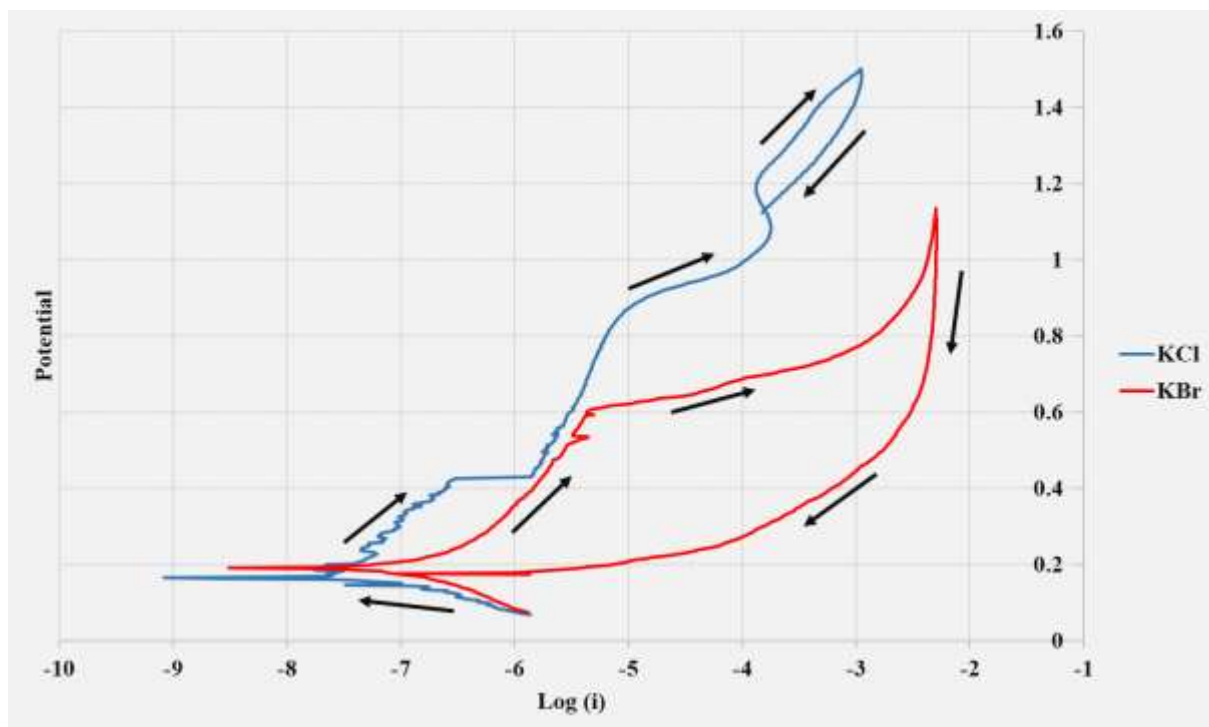
5 - Critical Pitting Temperature (CPT)



شکل ۴ - نتایج FESEM مجهز به EDS برای نواحی انتهایی حفره؛ الف) تصویر الکترون برگشتی نواحی خورده شده، ب) آنالیز EDS ناحیه A، ج) آنالیز EDS نقطه B

جدول ۵ - نتایج آنالیز EDS برای نقاط A و B مربوط به شکل ۳

عنصر	Fe	Ni	Cr	Mo	Br	Cl
ناحیه A	۶۶/۰۹	۴/۵۷	۲۲/۰۶	۵/۹۶	۰	۰
نقطه B	۲/۳۳	۰/۱۹	۰/۳۶	۰/۹۱	۱۳/۸۵	۰/۲۱



شکل ۵ - منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکی در دمای ۴۰ درجه

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی علل تخریب تیوب کندانسور 2E-17131-B واحد تولید CTA2 شرکت پتروشیمی شهید تندگویان از جنس فولاد DSS 2205 پرداخته شد و نتایج آن به‌طور خلاصه در ادامه ارائه شده است.

- براساس مشاهدات بازرسی چشمی و ماکروگرافی مقطع تیوب‌های تخریب شده، خوردگی حفره‌ای از سمت داخلی تیوب‌ها منجر به خرابی شده بود. با توجه به توزیع حفره‌ها در سطح داخلی، خوردگی حفره‌ای صرفاً مربوط به یک نقطه خاص نبوده است.
- با مشاهده حفره‌ها در موقعیت ساعت ۶ تیوب‌ها، احتمالاً در هنگام توقف خط تولید، سیال عبوری به دلیل عدم حرکت و سرد شدن در دیواره تیوب‌ها به فاز کندانس تبدیل و در کف تیوب جمع شده است که منجر به وقوع خوردگی حفره‌ای گشته است. در صورت عدم امکان اجتناب از توقف، بهتر است در محیط‌های حاوی یون‌های خوردنده طراحی مبدل‌ها به صورت کاملاً افقی نباشد و مقداری شیب‌بندی لحاظ شود.
- تیوب‌های به کار رفته در کندانسور مورد بررسی، از لحاظ انطباق ترکیب شیمیایی و ریزساختار با فولاد DSS 2205 مشکلی نداشتند.
- با توجه به عدم تغییر ریزساختار فولاد DSS 2205 پس از قرارگیری در سرویس و از طرفی عدم یافتن مقدار قابل توجه یون کلرید در محصولات خوردگی، مستندی مبنی بر انحراف قابل ملاحظه در شرایط بهره‌برداری (دما و آنالیز سیال) نسبت به شرایط طراحی یافت نشد.
- غنی بودن محصولات خوردگی درون حفره‌ها از عنصر بروم نشان داد که یون برومید عامل اصلی ایجاد خوردگی حفره‌ای بوده است.

- منحنی‌های پلاریزاسیون سیکلی مشخص کرد که فولاد DSS 2205 در محیط حاوی برومید نسبت به کلرید، مقاومت کمتری به خوردگی حفره‌ای دارد. همچنین CPT فولاد DSS 2205 در محیط ۵۰ درصد حجمی استیک اسید حاوی ۰/۱ مولار یون برومید کمتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد است.

آشکار شدن حساسیت به حفره‌دار شدن در محیط شبیه‌ساز آزمون خوردگی و عدم روئین شدن مجدد حین معکوس شدن جهت روبش و با توجه به سایر نتایج ارائه شده در این مقاله، فولاد DSS 2205 برای استفاده به عنوان تیوب کندانسور 2E-17131-B مناسب نیست.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با درخواست شرکت پتروشیمی شهید تندگویان (کارفرما)، توسط شرکت تارینا ماندگار اروندان صنعت (پیمانکار) با نظارت و همکاری اداره بازرسی فنی کارفرما انجام شده است. بدیهی است که کلیه هزینه‌های پژوهش توسط کارفرما پرداخت شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از مدیریت ارشد شرکت پتروشیمی شهید تندگویان از جمله جناب آقایان مهندس سید رضا قاسمی شهری (مدیر عامل) و اداره بازرسی فنی بابت همراهی و اعتماد به تیم پژوهشی قدردانی به عمل آورند. ضمناً از همکاری جناب آقایان دکتر فرد آقایی و مهندس قدم دزفولی، به ترتیب رئیس اداره آزمایشگاه‌ها و کارگاه‌ها و کارشناس آزمایشگاه خوردگی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، کمال تشکر را دارد.

مراجع

- [1] S. Patra, A. Agrawal, A. Mandal, and A. S. Podder, "Characteristics and Manufacturability of Duplex Stainless Steel: A Review," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 74, no. 5, pp. 1089–1098, 2021.
- [2] J. C. M. Farrer, "The alloy tree: a guide to low-alloy steels, stainless steels, and nickel-base alloys", CRC Press, 2004
- [3] R. Francis, "Duplex Stainless Steels: The Versatile Alloys," *Corrosion*, vol. 76, no. 5, pp. 500–510, 2020.
- [4] M. F. McGuire, "Stainless steels for design engineers", ASM International, 2008
- [5] W. T. Becker, et al., "ASM handbook-Volume 11. Failure analysis and prevention", ASM International, 2002
- [6] O. Ashiru and A. Al-Refai, "Pitting Corrosion Problems of Stainless Steels in a PTA Plant," 2007.
- [7] Y. Gong, J. Cao, X.-H. Meng, and Z.-G. Yang, "Pitting corrosion on 316L pipes in terephthalic acid (TA) dryer," *Mater. Corros.*, vol. 60, no. 11, pp. 899–908, 2009.
- [8] A. S. for T. and Materials, "ASTM A-751. Standard Test Methods, Practices, and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products.," *Astm E-23*, 2011.
- [9] Astm, "ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," *Annu. B. ASTM Stand.*, 2014.
- [10] H. Sieurin and R. Sandström, "Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steel 2205," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 271–276, 2007.
- [11] D. M. Escriba, E. Materna-Morris, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Chi-Phase Precipitation in a Duplex Stainless Steel," *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 11, pp. 1214–1219, 2009.
- [12] V. van der Mee, "Welding of (Super) Duplex Stainless Steels," *Biul. Inst. Spaw.*, no. 5, 2016.
- [13] A. de Albuquerque Vicente, I. L. dos Santos, A. B. Botelho Junior, D. C. Romano Espinosa, and J. A. Soares Tenorio, "Study of the Distribution of Cr, Mo, Ni and N in Ferrite and Austenite in Duplex Stainless Steels," *Saudi J. Eng. Technol.*, vol. 05, no. 04, pp. 156–162, 2020.
- [14] J. C. Lippold and D. J. Kotecki, "Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels," John Wiley & Sons, 2005.
- [15] H. Luo, X. G. Li, C. F. Dong, and K. Xiao, "Effect of Solution Treatment on Pitting Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S90–S94, 2017.
- [16] M. Kaneko, and H. S. Isaacs. "Effects of molybdenum on the pitting of ferritic-and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions.", *Corrosion Science*, Vol. 44, no. 8, pp. 1825-1834, 2002
- [17] M. A. Kappes, "Localized corrosion and stress corrosion cracking of stainless steels in halides other than chlorides solutions: a review.", *Corrosion Reviews*, Vol. 38, no. 1, pp. 1-24, 2020