

بررسی علل خوردگی سطوح داخلی تیوب های فولاد کربنی دستگاه مبدل حرارتی یک واحد پتروشیمی

میلاد قمری^۱، علی شکوهی مجد^۲، ساسان ولاشجردی فراهانی^۳، یحیی جعفریان^۴

چکیده

تیوب های دستگاه مبدل حرارتی یک واحد پتروشیمی بعد از گذشت یک سال دچار خوردگی و تخریب شده اند. بنا بر مستندات مبدل حرارتی از نوع پوسته و لوله (Tube and Shell) بوده و سیال پوسته روغن با فشار کاری ۱۱ بار و دمای °C ۲۰۰ و سیال تیوب ها بخار آب با فشار کاری ۷ بار و دمای °C ۱۷۰ می باشد. تیوب ها از جنس فولاد ساده کربنی بوده و آزمون کوانتومتری برای تعیین ترکیب شیمیایی روی آن ها انجام شد. آزمون سختی سنجی نیز به روش راکول B روی نمونه ها صورت گرفت. جهت بررسی سطوح خورده شده، تعیین ریزساختار تیوب ها و تعیین ضخامت لایه اکسیدی، آزمون متالوگرافی انجام پذیرفت. در ادامه جهت شناسایی ماهیت محصولات خوردگی آزمون تعیین ترکیب شیمیایی به روش XRD و آنالیز EDS-SEM صورت پذیرفت. بررسی رفتار خوردگی تیوب ها از طریق آزمون پلاریزاسیون در دو نوع آب شامل Process Water (بنابر مستندات این آب تحت عملیات یون زدایی و سختی زدایی قرار گرفته است) و آب حاصل از بخار در گردش در تیوب صورت گرفت و در ادامه برای بررسی دقیق تر این آب ها آزمون های آنالیز شیمیایی و pH آب انجام شد. بررسی نتایج نشان داد محصول غالب خوردگی رسوبات سیاه رنگ اکسید آهن به شکل مگنتیت بوده که با توجه به بسته بودن سیستم و کمبود اکسیژن توجیه پذیر است. مشخص شد خوردگی رخ داده بیشتر به شکل خوردگی یکنواخت و بعضاً خوردگی موضعی (حفره ای) ناشی از یون های مخرب سولفور و کلرید و همچنین خوردگی زیر رسوب (نواحی قرمز رنگ) به علت تشکیل پیل اختلاف دمشی در زیر و بالای رسوبات بوده است.

کلمات کلیدی: تیوب مبدل حرارتی، خوردگی یکنواخت، سولفور، کلرید، خوردگی حفره ای، پیل اختلاف دمشی

۱- کارشناس ارشد خوردگی، مرکز پژوهش متالورژی رازی

Corrosion@razi-center.net

۲- کارشناس خوردگی، مرکز پژوهش متالورژی رازی

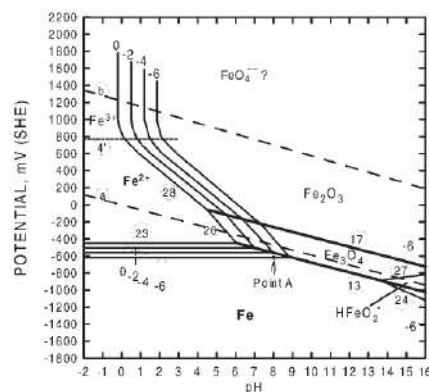
۳- مدیر گروه خوردگی و پوشش، مرکز پژوهش متالورژی رازی

۴- مدیریت عامل، مرکز پژوهش متالورژی رازی

انتقال انرژی حرارتی از یک سیال به سیالی دیگر در صنعت توسط دستگاهی به نام مبدل حرارتی صورت می گیرد.

مبدل های حرارتی از جمله تجهیزاتی هستند که به فراوانی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. متداول ترین نوع مبدل های حرارتی مورد استفاده در صنعت مبدل های حرارتی پوسته-لوله (Shell and tube) می باشند که در اثر انتقال حرارت از طریق دیواره نازک تیوب موجب کاهش یا افزایش دمای سیال داخل پوسته می گردد. در این مبدل ها، تیوب نقش اساسی بر عهده دارد و بنابراین هر گونه ایجاد خسارت در تیوب ها در اثر خوردگی یا هر آسیب دیگر می تواند موجب توقف یا اختلال در عملکرد مبدل گردد. بنابراین طراحی این نوع مبدل ها از حیث آلیاژهای به کار رفته در آن ها می تواند نقش اساسی در جلوگیری از بروز خسارت های ناشی از خوردگی را ایفا نماید [۱]. با توجه به هزینه گزافی که جهت ترمیم قسمت های خورده شده و تخریب شده به مصرف کنندگان تحمیل می شود و این نکته که خوردگی لوله های مبدل خنک کننده و لوله های آب باعث وقفه در انجام تعمیرات می گردد، کنترل خوردگی این سیستم ها در واحد های صنعتی امری ضروری و لازم است.

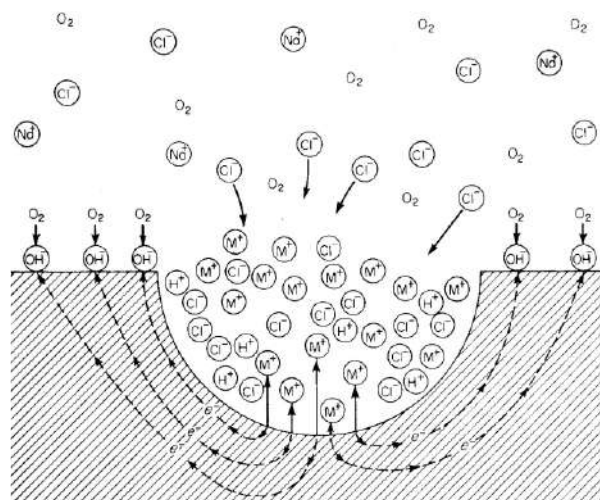
خوردگی یکنواخت معمول ترین و متداول ترین نوع خوردگی است. معمولاً به وسیله یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی به طور یکنواخت در سرتاسر سطحی که در تماس با محلول خورنده قرار دارد، مشخص می شود. فلز نازک و نازک تر شده و نهایتاً از بین می رود یا تجهیزات مورد نظر منهدم می شوند [۲]. متداول ترین و ارزان ترین سیال که جهت کاهش دما در مبدل ها مورد استفاده قرار می گیرد آب و ارزانه ترین آلیاژ مورد استفاده فولاد کربنی می باشد. بنابراین شیمی آب یا به عبارتی ترکیب شیمیایی آن از حیث مقدار pH، دما، میزان اکسیژن محلول، سختی، هدایت، قلیائیت و مقدار یون هایی مانند نیترات، سولفات و کلراید نقشی اساسی در ایجاد یا تسریع خوردگی داشته و می تواند در میزان عمر مفید تیوب ها در مبدل ها اثرگذار باشد. از دیگر پارامترهای اثرگذار بر میزان خوردگی می توان به مقدار pH سیال و غلظت مواد آلوده کننده مضر محلول در آن اشاره نمود [۱]. در شکل ۱ دیگرام پوربه آهن / آب در دمای °C ۲۵ را نشان می دهد.



شکل ۱- دیگرام پوربه سیستم آهن / آب. اعداد داخل دایره نشان دهنده مرز فازهایی است که توسط پوربه تعریف شده اند. اعداد ۰ تا ۶- مربوط به اکتیویته یون های آبی به صورت 10^0 تا 10^{-6} می باشد [۳].

از مهم ترین انواع دیگر خوردگی در مبدل ها می توان به خوردگی حفره ای و شیاری اشاره نمود که خوردگی شیاری به طور معمول در انتهای تیوب ها و در محل اتصال تیوب به تیوب شیت اتفاق می افتد در حالیکه در خوردگی حفره ای فرایند خوردگی به صورت موضعی و در مناطقی بر روی تیوب آغاز گردیده و به تدریج گسترش می یابد تا اینکه با کاهش ضخامت متریال به صورت موضعی در نهایت به سوراخ شدگی و نشستی سیال از درون تیوب می انجامد [۱]. حفره دار شدن نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن فلز می شود. این سوراخ ها ممکن است قطرهای مختلفی داشته باشند ولی در اکثر موارد قطر آن ها کوچک است. حفره ها گاهی مجزا بوده و گاهی آنقدر نزدیک هم هستند که سطح زبری به وجود می آورند [۲].

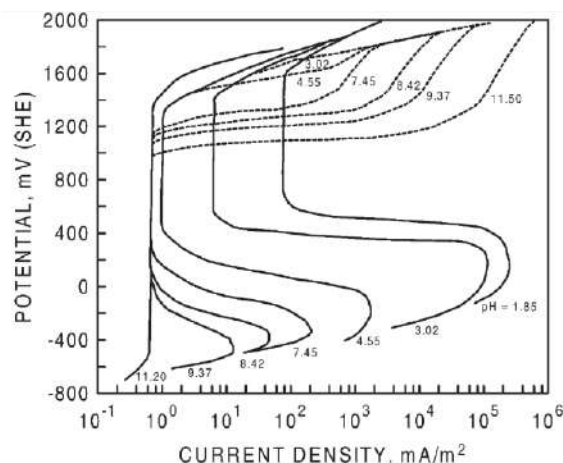
حفره دار شدن در اثر یک واکنش آندی منحصر به فرد است. این نوع خوردگی اتوکاتالیتیک است. یعنی واکنش های خوردگی در داخل حفره شرایطی را به وجود می آورند که محرک ادامه خودشان هستند. این مطلب در شکل ۲ نشان داده شده است. در این جا فلز M به وسیله محلول نمک طعام اکسیژن دار در معرض حفره دار شدن قرار دارد. انحلال سریع فلز در داخل حفره واقع شده در حالیکه احیاء اکسیژن روی سطح مجاور انجام می شود. این واکنش خوردگی خود محرک و خود تکثیر می باشد. انحلال سریع فلز در داخل حفره باعث ایجاد بار مثبت اضافی در این ناحیه می شود که در نتیجه برای برقراری تعادل الکتریکی یون های کلر به داخل حفره مهاجرت می کنند. بدین ترتیب داخل حفره غلظت بالای MCl ایجاد می شود و در نتیجه هیدرولیز، غلظت بالای H^+ به وجود می آید. یون های هیدروژن و کلر باعث تسریع انحلال اکثر فلزات و آلیاژها می گردند و شتاب واکنش با گذشت زمان زیادتر می شود. چون قابلیت انحلال اکسیژن در محلول های غلیظ تقریباً صفر است، هیچ گونه احیاء اکسیژن در داخل حفره صورت نمی گیرد. واکنش کاتدی احیاء اکسیژن روی سطح خارجی مجاور حفره باعث حفاظت آن سطوح در مقابل خوردگی می شود. به عبارتی حفره ها بقیه سطح فلز را حفاظت کاتدی می کنند [۲].



شکل ۲ - فرایندهای اتوکاتالیتیک در داخل یک حفره [۲]

خوردگی حفره ای فولادهای کربنی

در شکل ۳ رفتار اکتیو - پسیو آهن به صورت تابعی از pH نشان داده شده است. در pHهای کمتر از ۹، i_{crit} به مقدار کافی بزرگ است و خوردگی عموماً در محدوده پتانسیل اکتیو منحنی پلاریزاسیون رخ می دهد. در pH کمتر از ۴-۳، سطح عاری از محصولات خوردگی است و خوردگی عمدتاً به دلیل احیای یون هیدروژن رخ می دهد. در اسیدهای معدنی قوی، در صورتی که بازدارنده استفاده نشود (معمولاً بازدارنده های اسید شویی) خوردگی عمدتاً به شکل حفره های نامنظم و عمیق می باشد. در مقادیر pH بیش از ۹، در صورتی که آنیون های مخرب فیلم پسیو از قبیل یون های کلراید وجود نداشته باشند، فولادها به راحتی پسیو می شوند. در pHهای متوسط، تشکیل محصولات خوردگی موجب تغییر سرعت خوردگی می شود که سرعت خوردگی در این حالت تحت تاثیر دستیابی اکسیژن حل شده به سطح فلز، آنیون های مخرب، خواص حفاظتی محصولات خوردگی مزبور و بازدارنده ها می باشد. در این محدوده pH میانی، شرایط متعددی می تواند موجب خوردگی موضعی و عموماً خوردگی حفره ای شود که البته ظاهر سطح در این فولادها کاملاً با آلیاژهای پسیو شده ی قوی همچون فولادهای زنگ نزن متفاوت می باشد [۳].



شکل ۳- منحنی های پلاریزاسیون آندی برای انحلال آهن (منحنی های خط پر) و دانسیته جریان کل آهن به اضافه تصاعد اکسیژن (منحنی های خط چین) در حالت پایدار بعد از ۱ ساعت در محلول هوازدایی شده $0.15 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ [۳].

اکثر انهدام های ناشی حفره دار شدن در اثر کلریدها و یون های حاوی کلر می باشند. کلریدها به مقادیر مختلف در اکثر آب ها و محلول های آبی وجود دارند [۲]. در خوردگی شیاری و حفره ای ترسیب محصولات خوردگی بر روی دیواره تیوب ها در شدت خوردگی به وقوع پیوسته اثرگذار می باشد. این رسوبات باعث بیش گرم شدن نقطه ای، حبس سیال در زیر رسوبات یا محدودیت جریان سیال از بین تیوب ها در درون پوسته می شوند که در این شرایط آسیب و از کار افتادگی مبدل در اثر خوردگی محتمل خواهد بود [۱].

در بسیاری از مبدل های حرارتی از آب به دلیل بالا بودن ظرفیت حرارتی و در دسترس بودن به عنوان سیال واسطه انتقال حرارت استفاده می شود. یکی از رایج ترین مشکلاتی که در استفاده از آب به عنوان سیال انتقال حرارت برای مبدل های حرارتی رخ می دهد رسوب گذاری می باشد. همانطور که بیان شد

تشکیل رسوب در مبدل های حرارتی موجب پیدایش مشکلات فراوانی چون کاهش راندمان حرارتی، خوردگی و زوال، خروج از سرویس های ناخواسته، افزایش هزینه های عملیاتی، تعمیر و نگه داری می گردد. انباشتگی رسوبات و محصولات خوردگی و تجمع آن ها سبب ایجاد برآمدگی هایی شده و موجب خوردگی موضعی می شوند. در نتیجه وجود این رسوبات در روی سطح فلز، خوردگی با تشکیل پیل اختلاف غلظتی اکسیژن تشدید می گردد. در سیستمی که دچار چنین خوردگی می شود، آب بالای رسوب اکسیژن حل شده دارد، اما سطح زیر رسوب از اکسیژن خالی است. بنابراین یک پیل تشکیل می گردد که سطحی که اکسیژن دارد، کاتد و زیر رسوب آند می گردد و شرایط نسبت سطوح نامناسب (کاتد بزرگ، آند کوچک) برقرار می گردد و نتیجه آن خوردگی شدید ناحیه زیر رسوب می باشد [۴].

۲- مواد و روش تحقیق

مطالعات اولیه توسط بازرسی چشمی از سطوح داخلی تیوب ها نشان دهنده وجود رسوبات و محصولات خوردگی به رنگ سیاه و در بعضی نواحی به رنگ قرمز به شکل زیر رسوبی بود. آزمون پراش پرتو X (XRD) بر اساس استاندارد BS EN 13925-1 روی رسوبات داخلی سطح تیوب ها انجام شد.

در ادامه آزمون تعیین ترکیب شیمیایی به روش اسپکترومتری نشری و آزمون سختی سنجی به روش راکول B بر اساس استانداردهای ASTM E415-17 و ASTM E 18-16 بر روی تیوب ها انجام گرفت. بررسی ساختار میکروسکوپی تیوب ها، توسط میکروسکوپ نوری صورت گرفت. آماده سازی نمونه های متالوگرافی بر اساس استاندارد ASTM E3-14 و میکرو اچ فلزات بر اساس استاندارد ASTM E 407-15 انجام شد و تصاویر میکروسکوپ نوری بر اساس استاندارد ASTM E 883-11 تهیه گردید. ساختار میکروسکوپی تیوب توسط محلول اچانت نایتال ۲٪ ظاهر گردید.

مطالعات تکمیلی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت بررسی نوع خوردگی ایجاد شده و آنالیز EDS از رسوبات سطح داخلی تیوب ها جهت تعیین اجزا موجود در آن ها انجام شد. در ادامه به منظور بررسی پراکندگی این عناصر آنالیز نقشه ای (Map Analysis) روی نمونه صورت گرفت. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه، آزمون پلاریزاسیون در Process Water (بنابر مستندات این آب تحت عملیات یون زدایی و سختی زدایی قرار گرفته است) و آب (بخار) در گردش در تیوب مبدل بر اساس استاندارد ASTM G1-03 و ASTM G3-14 تحت شرایط نرخ روبش ۰/۵ mV/S، الکتروود مرجع کالومل اشباع (KCl-sat.) و الکتروود شمارنده پلاتین انجام پذیرفت. با توجه به اختلاف نتایج آزمون پلاریزاسیون Process Water و آب (بخار) در گردش در تیوب آزمون آنالیز شیمیایی روی آن ها صورت پذیرفت. همچنین pH آب های مذکور نیز اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

بازرسی چشمی از سطوح داخلی تیوب ها، حاکی از پوشیده شدن سطوح آن ها از رسوبات سیاه و وجود نقاط قرمز رنگ به شکل زیر رسوبی بود (شکل ۴) در این بازرسی ها با توجه به رسوبات و محصولات تشکیل

شده و مشاهده حفره ها وقوع خوردگی حفره ای در کنار خوردگی یکنواخت در سطح داخلی تیوب ها احتمال داده شد (شکل ۵).



شکل ۴- محصولات خوردگی سیاه رنگ به همراه نقاط قرمز بیشتر زیر رسوبی



شکل ۵- خوردگی موضعی در کنار خوردگی یکنواخت

با توجه به آنالیز کوانتومتری (جدول ۱) و آزمون سختی (جدول ۳) بر روی تیوب ها و مقایسه آنالیز حاصل شده با استاندارد ASME SA179(2015) (جدول ۲ و ۳) مشخص شد که جنس تیوب ها، از نظر ترکیب شیمیایی و سختی با استاندارد مذکور در تطابق است. اگر چه در استاندارد مذکور اشاره مستقیم به میزان مجاز ناخالصی موجود در فولاد نشده است ولی در مشاهدات میکروسکوپ نوری میزان آخال های اکسیدی پراکنده و کروی می تواند موجب مستعد شدن فولاد به خوردگی شود (شکل ۶).

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز تیوب

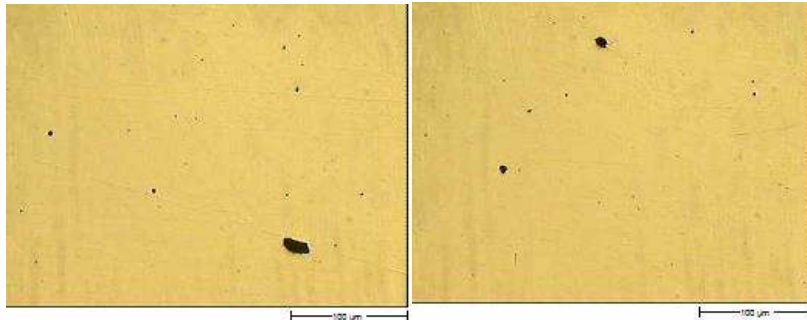
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	W
0.13	0.24	0.47	0.015	0.004	0.03	0.03	0.01	0.09	None	None
Ti	Co	Al	Sn	Pb	As	Sb	Zr	Nb	Fe	
0.002	0.004	0.004	0.006	Trace	0.003	0.003	None	Trace	Base	

جدول ۲- ترکیب شیمیایی ASME SA-179

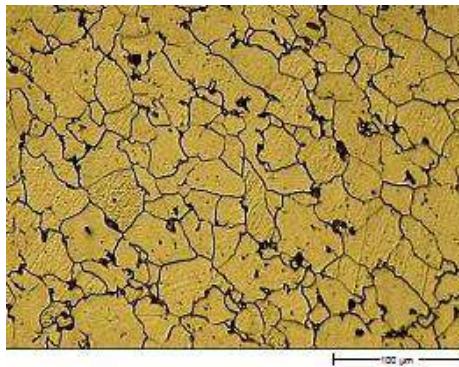
	C	Mn	P	S
Min	0.06	0.27	*	*
Max	0.18	0.63	0.035	0.035

جدول ۳- نتایج حاصل از سختی

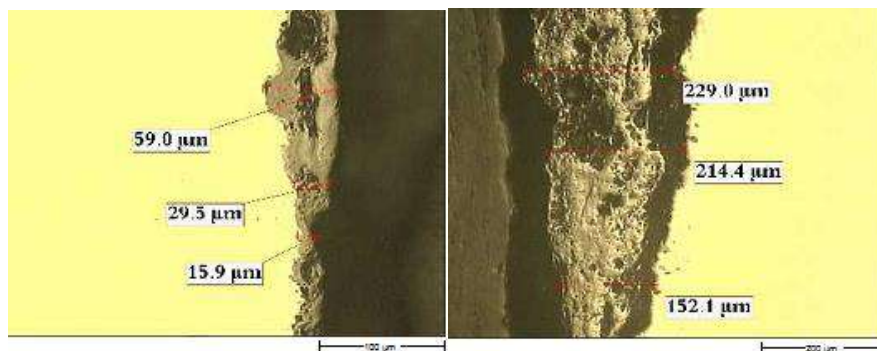
معیار پذیرش عدد سختی (HRB)	عدد سختی (HRB)				نیروی اعمالی (Kgf)	موقعیت سختی سنجی
	میانگین	نقطه ۳	نقطه ۲	نقطه ۱		
Max 72	62	62	63	62	100	مغز نمونه



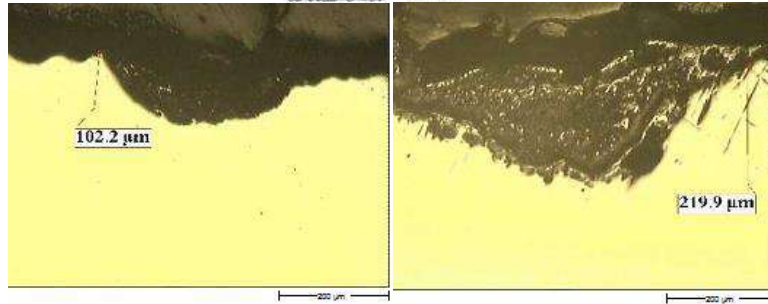
شکل ۶- تصویر میکروسکوپ نوری از وجود آخال اکسیدی پراکنده در سطح نمونه بررسی‌ها نشان داد ساختار نمونه حاوی دانه‌های فریت به همراه نواحی کوچک پرلیت می‌باشد که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار تیوب شامل دانه‌های فریت به همراه نواحی کوچک پرلیت در شکل ۸ ضخامت لایه اکسیدی و در شکل ۹ حفره‌های موجود در سطح به همراه عمق حفره در مقطع تیوب‌ها نشان داده شده است.

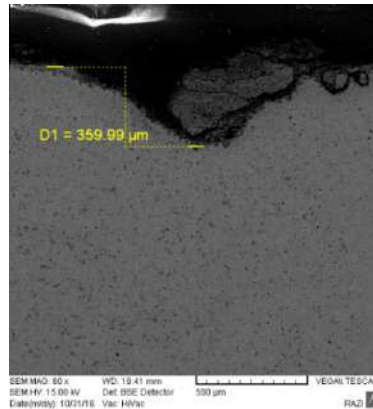


شکل ۸- تصویر میکروسکوپ نوری از ضخامت لایه اکسیدی در سطح داخلی تیوب‌ها

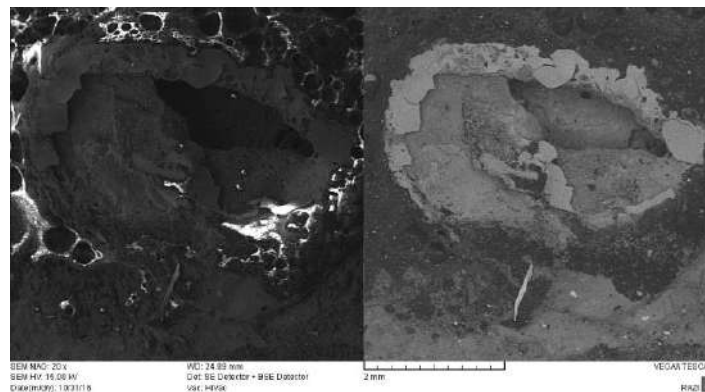


شکل ۹- تصویر میکروسکوپ نوری از حفره های تشکیل شده در مقطع و عمق آن‌ها

در مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) علاوه بر بررسی‌های توپولوژی سطحی و تهیه تصویر از محصولات خوردگی روی سطوح داخلی تیوب‌ها، آنالیز EDS از محصولات خوردگی صورت گرفت و در ادامه آنالیز نقشه ای به منظور بررسی پراکندگی عناصر روی سطوح داخلی انجام شد. آنالیزهای محصولات خوردگی به همراه تصاویر گرفته شده در زیر آورده شده است. نتایج حاصل از بررسی سطوح داخلی تیوب‌ها نشان دهنده وجود خوردگی موضعی به شکل خوردگی حفره ای و نقاط قرمز به شکل خوردگی زیر رسوبی در کنار خوردگی یکنواخت (رسوبات سیاه رنگ) بوده است. نتایج آنالیز EDS نیز نشان داد این رسوبات بیشتر بر پایه اکسید آهن و حاوی مقادیری گوگرد، کلسیم و کلر می باشند نتایج حاصل از این بررسی‌ها در شکل ۱۰ تا ۱۲ و جدول ۴ و ۵ آمده است.



شکل ۱۰- تصویر SEM از حفره های تشکیل شده در سطح داخلی



شکل ۱۱- تصویر SEM از محصولات خوردگی

جدول ۴- آنالیز نیمه کمی EDS محصولات خوردگی در سطح داخلی تیوب

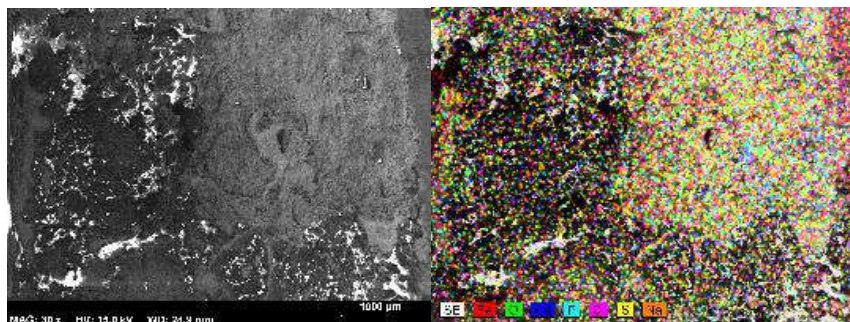
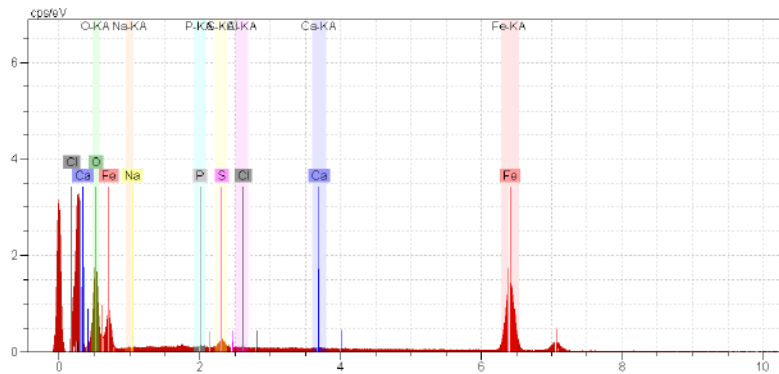
Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [at.-%]	Atom. C
Carbon	K series	11.75	13.63	28.51
Oxygen	K series	18.45	21.40	33.59
Sodium	K series	4.19	4.86	5.31
Magnesium	K series	0.29	0.34	0.35
Phosphorus	K series	3.81	4.41	3.58
Sulfur	K series	4.68	5.43	4.25
Chlorine	K series	0.09	0.10	0.07
Calcium	K series	9.41	10.92	6.84
Iron	K series	33.55	38.92	17.50

Total: 86.2

جدول ۵- آنالیز نیمه کمی EDS محصولات خوردگی در سطح داخلی تیوب (از ناحیه دیگر)

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [at.-%]	Atom. C
Oxygen	K series	23.02	23.83	51.80
Sodium	K series	0.01	0.01	0.01
Magnesium	K series	0.00	0.00	0.01
Phosphorus	K series	0.07	0.07	0.08
Sulfur	K series	1.02	1.05	1.14
Chlorine	K series	0.23	0.24	0.23
Calcium	K series	0.58	0.60	0.52
Iron	K series	71.68	74.20	46.21

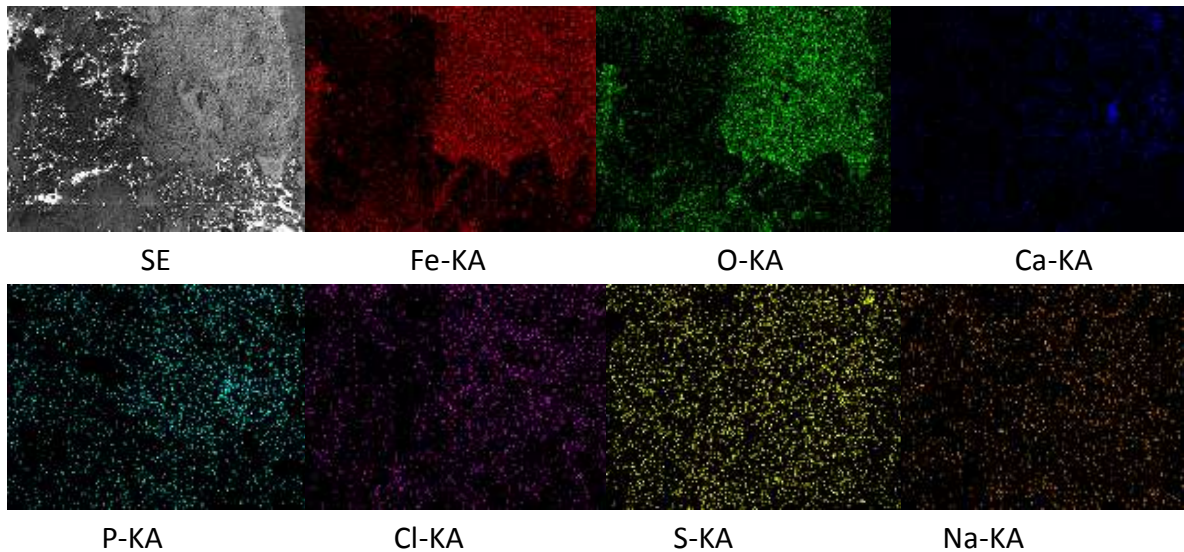
Total: 96.6 %



SEM image

Map data

شکل ۱۲- ادامه دارد



شکل ۱۲- آنالیز نقشه ای و نحوه تراکم و توزیع اجزای مختلف

در ارتباط با وقوع خوردگی یکنواخت در سطوح داخلی تیوب ها باید بیان شود که همانطور که در بخش اول توضیح داده شد، با توجه به دیاگرام پوربه شکل ۱، فولاد در اثر قرارگیری در آب با pH های مشخص در دمای 25°C می تواند در ناحیه خوردگی یکنواخت قرار گیرد که محصول این خوردگی می تواند اکسید آهن هماتیت یا Fe_2O_3 (تحت شرایط غلظت زیاد اکسیژن و pH مشخص)، اکسید آهن مگنتیت یا Fe_3O_4 (تحت شرایط غلظت کمتر اکسیژن و pH مشخص) و یا ترکیب یون آهن با سایر اجزای موجود در سیستم یا محیط باشد. با توجه به پتانسیل خوردگی تیوب، نمودار پلاریزاسیون آن و pH آب حاصل از بخار در گردش در تیوب که $8/2$ اندازه گیری شد، با مراجعه به دیاگرام پوربه می توان نتیجه گرفت فولاد رفتار مصنوعی نسبت به خوردگی از خود نشان می دهد ولی ارجاع به دیاگرام مذکور در شرایط دمای 25°C است؛ در شرایطی که دما به عنوان فاکتور بسیار مهم در خوردگی از نظر حادثه تر کردن شرایط خورنده، در این سیستم کاری بنابر مستندات تا 260°C می تواند افزایش یابد. بنابراین نمی توان به این دیاگرام در چنین شرایطی با قطعیت استناد نمود و تنها به تنظیم pH سیستم برای جلوگیری از وقوع خوردگی در شرایط تحت سرویس آن اکتفا کرد. در اینجا تیوب های فولادی موردنظر تحت تاثیر نفوذ احتمالی اکسیژن به سیستمی که بنابر مستندات از ابتدا در برابر نفوذ اکسیژن سیل (Seal) طراحی شده است و نیز دمای بالا تمایل به خورده شدن و تشکیل رسوبات سیاه رنگ حاصل از آن از خود نشان داده است که آنالیز XRD انجام شده بر روی رسوبات نشان داد که رسوبات مذکور از جنس مگنتیت (Fe_3O_4) بوده است که با توجه به بسته بودن سیستم و محدود بودن اکسیژن، تشکیل این نوع رسوب توجیه پذیر است.

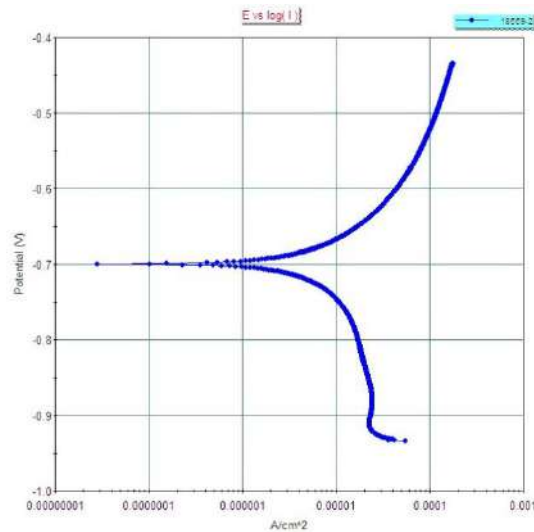
وجود نواحی قرمز رنگ زیر رسوبی را نیز می توان ناشی از محصول دیگر خوردگی آهن یعنی Fe_2O_3 دانست که با توجه به تشکیل پیل اختلاف دمشی در این نواحی و آندی تر شدن نواحی زیر رسوبی، و نیز افزایش غلظت اکسیژن تحت شرایط خاص، این رسوبات قرمز رنگ به شکل موضعی تشکیل می شوند. در ارتباط با خوردگی موضعی حفره ای تیوب ها همانطور که در بخش اول بیان شد، وقوع و شروع خوردگی حفره ای ناشی از وجود نقاط مرده (نقاط زیر رسوبی) و حساس شده و نیز وجود آنیون های مخرب چون سولفور و کلرید می باشد. آنالیز شیمیایی صورت گرفته از دو نوع آب (جدول ۶ و ۷) شامل Process Water و آب حاصل از بخار در گردش در تیوب نشان از اختلاف قابل توجه در مقادیر عوامل و اجزای دو آب مذکور را داشت به طوریکه مقادیر این اجزا در آب (بخار) در گردش در تیوب بسیار بالاتر از Process Water بود که دلیل احتمالی آن می تواند ناشی از اضافه شدن یون ها و رسوبات احتمالی در مسیر رسیدن به سمت مبدل حرارتی دانست که موجب افزایش مقادیر اجزای آب (بخار) در گردش در تیوب شده است. این اختلاف در آب های مذکور به خوبی در رفتار خوردگی فولاد مورد استفاده در ساخت تیوب ها در این آب ها از نظر پتانسیل و جریان خوردگی (ترمودینامیک و کینتیک خوردگی) نیز مشهود است به طوریکه همانگونه که مشاهده می شود جریان خوردگی تیوب مورد نظر در آب در گردش تیوب بالاتر بوده و لذا سرعت خوردگی در آن نیز بیشتر می باشد (شکل ۱۳ و ۱۴-جدول ۸ و ۹).

جدول ۶- آنالیز آب اولیه (Process Water)

نام آزمون	استاندارد مرجع آزمون	نتیجه آزمون
SO ₄ (mg/L)	ISIRI 12300-1	1.2
PO ₄ (mg/L)	ISIRI 12300-1	<0.1
Cl (mg/L)	ISIRI 12300-1	0.6
Ca (mg/L)	ASTM D6919-09	4.7
Mg (mg/L)	ASTM D6919-09	0.1

جدول ۷- آنالیز آب (بخار) در گردش در تیوب

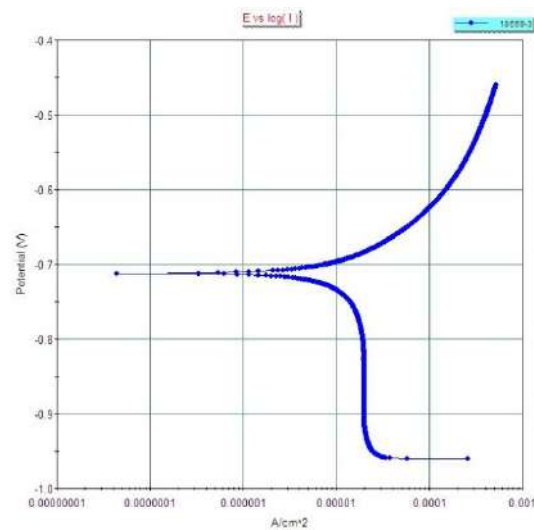
نام آزمون	استاندارد مرجع آزمون	نتیجه آزمون
SO ₄ (mg/L)	ISIRI 12300-1	74
PO ₄ (mg/L)	ISIRI 12300-1	2.9
Cl (mg/L)	ISIRI 12300-1	33
Ca (mg/L)	ASTM D6919-09	33
Mg (mg/L)	ASTM D6919-09	0.6



شکل ۱۳- منحنی پلاریزاسیون تیوب در آب ورودی (Process Water)

جدول ۸- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون تیوب در آب ورودی (Process Water)

نرخ خوردگی (mm/year)	دانسیتته جریان خوردگی i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی E_{corr} (mV)	بتا کاتدی β_c (mV/dec)	بتا آندی β_a (mV/dec)
5.077×10^{-2}	5.267	-700.311	147.684	96.338



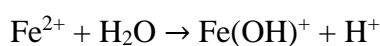
شکل ۱۴- منحنی پلاریزاسیون تیوب در آب در گردش در تیوب

جدول ۹- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون تیوب در آب در گردش در تیوب

نرخ خوردگی (mm/year)	دانسیتته جریان خوردگی i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی E_{corr} (mV)	بتا کاتدی β_c (mV/dec)	بتا آندی β_a (mV/dec)
6.495×10^{-2}	6.738	-717.089	79.161	63.864

اما پدیده ای که در اینجا حائز اهمیت است وجود مقادیر قابل توجه از اجزای مخرب چون سولفور و کلرید در آب (بخار) در گردش درون تیوب می باشد که نقش قابل توجهی در وقوع خوردگی حفره ای را دارا می باشند. هم چنین آنالیز EDS صورت گرفته از حفره ها ایجاد شده در سطوح داخلی تیوب ها وجود مقادیر سولفور و کلرید در این نواحی را نشان داد.

از طرفی وجود آخال در فولاد مصرفی، انباشتگی رسوبات و محصولات خوردگی یا جدا شدن پوسته اکسیدی ناشی از عوامل مختلف می تواند ایجاد مناطق مرده و حساس برای شروع خوردگی حفره ای نماید که در اینجا وجود رسوبات ناشی از محصولات خوردگی یکنواخت و رسوبات احتمالی ناشی از ترکیبات آب همچون کلسیم کربنات (با توجه به کلسیم مشاهده شده در آنالیز EDS) و همچنین آخال های مشاهده شده در فولاد مصرفی، می توانند مناطق مستعد برای شروع خوردگی حفره ای باشند. پوسته اکسیدی Fe_3O_4 دارای چسبندگی نسبتا خوب و هدایت الکتریکی کافی برای پشتیبانی از واکنش های کاتدی همچون احیای اکسیژن است. بنابراین، مناطق بدون اکسید، نقش آند را ایفا می کنند و به دلیل بالا بودن دانسیته جریان سرعت خوردگی در این مناطق بسیار زیاد می باشد. رسوب مواد خنثی نیز می تواند روی صفحات فولادی کربنی موجب تشکیل حفره شود. روی سطوح تمیز در مقادیر pH نزدیک خنثی و یا بالاتر، به سادگی اکسیدهایی تشکیل می شود که انجام واکنش های کاتدی و به ویژه احیای اکسیژن حل شده را پشتیبانی می کنند. کمبود اکسیژن در زیر رسوبات خنثی موجب تخریب فیلم های محافظ و انحلال فلز و انباشته شدن یون های Fe^{2+} در آن محل می شود. هیدرولیز این یون ها طبق واکنش زیر منجر به کاهش pH می گردد [۳]:



علاوه بر این تجمع موضعی بارهای مثبت و گرادیان پتانسیل موجب مهاجرت یون های مخرب از محیط به منطقه ی زیر رسوب می گردد که مقدار این یون های مخرب در زیر رسوب تابع مقدار آن در محیط کل می باشد. ثابت شده است که این یون ها موجب پیشرفت واکنش به سمت راست و در نتیجه کاهش بیشتر pH می گردند. بنابراین، مناطق مرده ی زیر رسوبات نسبت به محیط کل که خنثی یا حتی قلیایی است، اسیدی می شود. در نتیجه، خوردگی موضعی شدیدی با سرعتی متناسب با پتانسیل و محیط داخل حفره رخ می دهد [۳].

به طور کلی می توان خوردگی موضعی از نوع حفره ای را در فولادهای کربنی مربوط به یک یا چند عامل دانست [۳]:

- حمله ی انتخابی در قسمت هایی از قطعات نورد گرم شده که اکسید سیاه محافظ (Fe_3O_4) از روی آن ها برداشته شده و سطح فلز بدون اکسید در معرض محیط قرار گرفته که نسبت به سطوح دارای اکسید، آندی می باشد.

- ناکافی بودن غلظت بازدارنده در محیط های با pH نزدیک خنثی، کافی نبودن غلظت بازدارنده موجب می شود تا فیلم پسیو نتواند به طور کامل تشکیل شود.

- تخریب قسمت هایی از فیلم پسیو تشکیل شده در pH های بالا (>9)

- تخریب قسمت هایی از سایر فیلم های محافظ مانند کربنات یا رسوبات معدنی مشابه آن

- رسوبات موضعی مواد خنثی حاصل از محیط

- رسوبات موضعی میکروبیولوژیکی

- رسوبات نامنظم محصولات خوردگی

۴- نتیجه گیری

با توجه به مطالب فوق دلایل خوردگی سطوح داخلی تیوب ها به شکل زیر جمع بندی می شود:
بررسی نتایج نشان داد محصول غالب خوردگی رسوبات سیاه رنگ اکسید آهن به شکل مگنتیت بوده که با توجه به بسته بودن سیستم و محدود بودن اکسیژن توجیه پذیر است. وجود یون های مخرب سولفور و کلرید و رسوبات ناشی از خوردگی یکنواخت و رسوبات احتمالی ناشی از ترکیبات آب همچون کلسیم کربنات (با توجه به کلسیم مشاهده شده در آنالیز EDS) و تشکیل پیل اختلاف دمشی ناشی از آن ها، سبب وقوع خوردگی حفره ای سطوح داخلی تیوب ها شد و همچنین پیامد دیگر تشکیل این پیل اختلاف دمشی، خوردگی زیر رسوبی (نواحی قرمز رنگ) تیوب ها بوده است.

مراجع

۱. مرتضی افشاری، اکرم نوری دلاور، «آنالیز تخریب تیوب های مبدل حرارتی از جنس فولاد کربنی مربوط به کمپرسور چهار مرحله ای افزایش دهنده فشار گاز»، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۸، زمستان ۱۳۹۴.
۲. فونتاننا، م.ج.، «مهندسی خوردگی»، ترجمه دکتر احمد ساعتچی، مرکز انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، چاپ ششم، تابستان ۱۳۸۶.

3. E.E. Stansbury and R.A. Buchanan, "Fundamentals of Electrochemical Corrosion", ASM International, 2000.

۴. مرتضی علیپور، علیرضا بزرگیان، محمد علی شهروئی، «بررسی مکانیزم تشکیل رسوب و عملکرد بازدارنده های رسوب در مبدل های حرارتی با سیال آب»، اولین همایش ملی تکنولوژی های نوین در شیمی و پتروشیمی، تهران، ۱۳۹۳.