

## تحسين خاصية الحماية من التآكل للصلب المنخفض الكروم في البيئات الرطبة

عبد الرحمن سلطان<sup>1</sup>، وفتحي الساحلي<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> قسم الهندسة الكيميائية، كلية الهندسة، جامعة المرقب، الخمس، ليبيا.

<sup>2</sup> قسم الهندسة البحرية، كلية الموارد البحرية، الجامعة الأسمرية الإسلامية، زليتن، ليبيا.

البريد الإلكتروني: f.sahly@asmarya.edu.ly

## Improving of Corrosion Protection Property of Low Chromium Steels in Wet Environments

Abdelrahman S. Sultan<sup>1</sup> and Fathi A. Alssahly<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Elmergib University, Khoms, Libya.

<sup>2</sup> Department of Marine Engineering, Faculty of Marine Resources, Alasmarya Islamic University, Zliten, Libya.

Received: 30 October 2021; Revised: 30 November 2021; Accepted: 02 December 2021.

### الملخص

يستخدم الصلب منخفض الكروم في الصناعات النفطية والبتروكيميائية على نطاق واسع لقدرته على التحميل وحماية نفسه من التآكل، ولكن عند وجود الكروم بكمية منخفضة تم تسجيل معدلات تآكل أعلى لهذا الصلب في الأجواء الرطبة. أجريت اختبارات الأكسدة للصلب P-5(5%Cr) و P-91(9%Cr) في خليط من الغازات ممثل بالصيغة 21% نيتروجين و 79% بخار ماء عند درجة حرارة 500°م باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني (TGA). أظهرت نتائج الاختبارات أن الصلب P-91 يحتفظ بمقاومة أكسدة أفضل من الصلب P-5 في بيئة (H<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>)، كما أدى إضافة الأكسجين الحر إلى تقليل معدل تآكل الصلب P-5 بمعدل يصل إلى 42%، إضافة إلى ذلك يمكن تحسين مقاومة التآكل للصلب P-5 إما عن طريق زيادة محتوى الكروم من 5 إلى 9% أو إضافة الأكسجين الحر 4 أضعاف كمية الماء الموجودة في البيئة الرطبة المدروسة.

**الكلمات الدالة:** الصلب المنخفض الكروم، مقاومة الأكسدة، التآكل، بخار الماء، الأكسجين الحر.

### Abstract

Chromium steels are used in the construction of petroleum and petrochemical industries because of their ability to passivity and protect themselves against corrosion. But with a low amount of chromium, higher corrosion rates of these steels in moist atmospheres have been reported. P-5(5%Cr) and P-91 (9%Cr) steels were subjected to isothermal oxidation tests. These steels were tested in 21%H<sub>2</sub>O+79%N<sub>2</sub> gas mixture at 500°C by using a thermal gravimetric analysis (TGA) technique. From the analysis, it was found that P-91 steel retained better oxidation resistance than P-5 in N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O environment. The addition of free oxygen resulted in a reduction in the corrosion rate of P-5 steel by about 42%. The improvement in corrosion property of P-5 steel could be achieved by either increasing the chromium content from 5 to 9% or addition of free oxygen 4 times the amount of H<sub>2</sub>O present in the environment.

**Keywords:** Low Chromium Steel, Oxidation resistance, Corrosion, Steam, Free oxygen.

## 1. المقدمة

تعتبر خاصية الحماية من التآكل مهمة جداً للصلب المستخدم كمادة إنشائية في العديد من التطبيقات خاصة في الصناعات النفطية والبتروكيميائية. على الرغم من أن تكلفة الصلب الذي يحتوي على الكروم أعلى من الصلب الكربوني، إلا أنه يستخدم على نطاق واسع كمادة بناء في هذه الصناعات نظراً لما يتمتع به من مقاومة عالية للتآكل. حيث أنه عند تعرض صلب الكروم لظروف الأكسدة تتشكل طبقة من الصدأ على السطح غنية بالكروم تحمي إلى حد ما مادة الصلب الأساسية ويتم منع تكون صدأ إضافي. ولكن اعتماداً على كمية الكروم بالصلب وطبيعة البيئة يمكن فقد خاصية الحماية لهذه المواد. بينت العديد من الدراسات السابقة (Sultan *et al.*, 2012; Mathiazhagan&Khanna, 2011; Ehlers *et al.*, 2006; Galerie *et al.*, 2001; Asteman *et al.*, 2000; and Asteman *et al.*, 1999)، أن سلوك التآكل للصلب المعرض لبيئات متنوعة كان متبايناً، فعلى سبيل المثال، كان معدل تآكل الصلب P-5 المؤكسد في بيئة رطبة (وجود بخار الماء) أعلى منه عند التأكسد في الهواء الجاف (Erdoğan *et al.*, 2017)، وتم تفسير هذا السلوك بانحياز طبقة الأكسيد الواقية نتيجة الأكسدة الداخلية للكروم بدلا من تكوين طبقة واقية على سطح الصلب وهذا ما يعرف بظاهرة انحياز الأكسدة. وتحدث هذه الظاهرة عندما يكون محتوى الكروم أقل من الكمية المطلوبة لتوفير إمدادات من الكروم إلى السطح لتكوين طبقة أكسيد واقية على السطح وتثبيتها. بالإضافة إلى ذلك، هناك عدة عوامل مثل درجة الحرارة، وتركيز الأوكسجين، وزمن الأكسدة وكمية بخار الماء في الوسط لها تأثير مباشر على ظاهرة انحياز طبقة الأكسيد (Cheng *et al.*, 2016). لقد حظي تأثير بخار الماء على سلوك الأكسدة لسبائك الحديد مع الكروم بالكثير من البحث والدراسة (Zurek *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2006; Pieraggi *et al.*, 2005; Mikkelsen & Linderoth, 2003; and Fujii & Meussner, 1964) ووجد أن تفكك بخار الماء على سطح طبقة الأكسيد من شأنه أن يوفر غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) الذي يمكن أن ينتشر داخل طبقة الأكسيد والصلب من خلال آليات مختلفة ينتج عنها أكسدة داخلية للكروم (Nakai *et al.*, 2005; Henry *et al.*, 2000; Tevten *et al.*, 1999; and Stott *et al.*, 1984). تؤدي الحركة البطيئة للكروم المؤكسد داخل الصلب إلى فقدان خاصية الحماية بسبب تكون طبقة أكسيد ذات مستوى كروم أقل، وفي النهاية تكون النتيجة معدل أكسدة أعلى مقارنة بتلك الموجودة في الهواء الجاف (Essuman *et al.*, 2005 and 2007). بناءً على المناقشة السابقة، يمكن تحسين خاصية الحماية من التآكل للصلب إما بزيادة كمية الكروم في الصلب و/أو منع تواجد غاز الهيدروجين الحر في البيئة. لذا فإن الهدف من هذا البحث هو دراسة تأثير التغيير في تركيبة البيئة بإدخال الأوكسجين الحر على الحماية من التآكل للصلب المنخفض الكروم (Cr %5) أثناء الأكسدة في البيئة الرطبة، ولهذا الغرض تمت أكسدة عينات الصلب P-5 في خليط من الغاز  $H_2O$  21% +  $N_2$  79%، بعد ذلك تمت إضافة كميات مختلفة من الأوكسجين الحر إلى البيئة وتم أكسدة العينات في خليط غاز ممثل بالصيغة  $xO_2 + 2H_2O + 7.52N_2$  عند قيم x مختلفة أجريت جميع اختبارات الأكسدة باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني (TGA) عند  $500^\circ C$ .

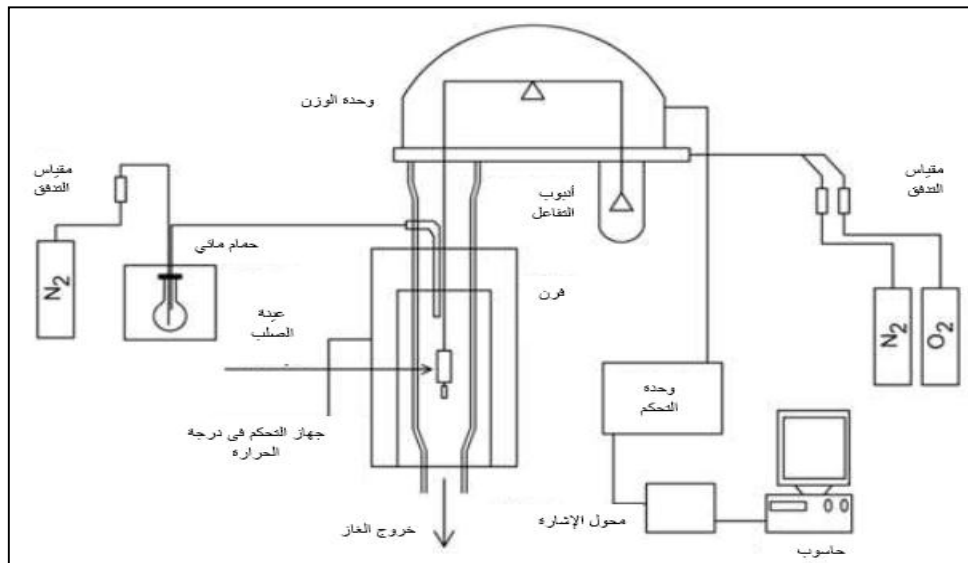
## 2. الجانب العملي

يوضح الجدول (1) التركيب الكيميائي للصلب P-5 و P-91. تم تحضير عينات مسطحة بالأبعاد المطلوبة و تسخينها حتى 700°م للتخلص من العيوب الداخلية الناتجة عن التحضير الميكانيكي ثم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة داخل الفرن، كما استخدم ورق الصنفرة (SiC) لتنعيم سطح العينات دون تلميع (لتوفير سطح مناسب للأكسدة وتشكيل طبقات ملتصقة كثيفة) وتنظيفها بالموجات فوق الصوتية وإزالة الشحوم بالكحول.

جدول 1. التركيب الكيميائي للصلب

Steel	ASTM	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Mo	%V
P-5	A335	0.14	0.45	0.03	0.03	0.45	5.0	0.55	--
P-91	A335	0.09	0.5	--	--	0.4	9.2	0.9	0.22

تم تعليق العينات داخل أنبوب من البايريكس إلى ميزان إلكتروني (CAHN C-1000) الذي أستخدم في التحليل الحراري الوزني (TGA) باستخدام خطافات مصنوعة من الكوارتز. يتكون الميزان من وحدة الوزن التي تسجل الأوزان الفعلية للعينات ووحدة التحكم التي تحول الوزن إلى إشارة كهربائية (فرق جهد) يتم تحويلها إلى قراءات تغير في الوزن بواسطة الحاسوب. قبل بدء اختبارات الأكسدة، تم ضبط الوزن على الصفر بواسطة الوجدتين سابقتي الذكر. الشكل (1) يبين مخطط للمعدات المستخدمة في اختبارات الأكسدة لخليط الغازات (79% N<sub>2</sub> + 21% H<sub>2</sub>O) عند 500 °م. وللحصول على تركيز بخار الماء المطلوب في الطور الغازي، تم تمرير جزء من غاز النيتروجين (N<sub>2</sub>) عبر دورق يحتوي على ماء مقطر في حمام مائي عند درجة حرارة تم تحديدها عملياً.



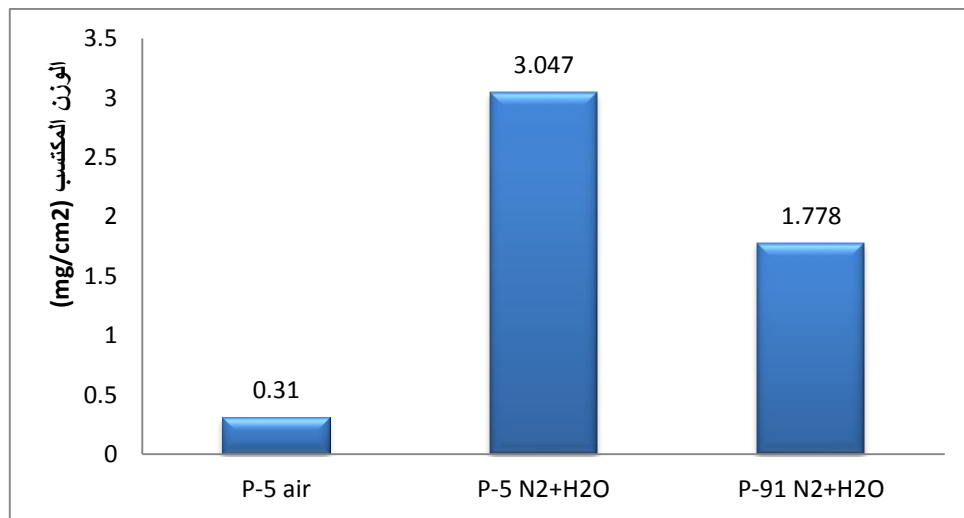
شكل 1. مخطط لمعدات اختبارات الأكسدة باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني (TGA)

تم تحضير خليط الغاز المؤكسد باستخدام اسطوانات غاز النيتروجين والأكسجين (درجة نقاوة عالية) وبمعدل تدفق مكافئاً لسرعة تدفق قدرها 120 سم<sup>3</sup>/دقيقة داخل أنبوب التفاعل، ويتم إدخال المعدلات المطلوبة من غازات الأكسدة من مدخلين مختلفين كما هو موضح بالشكل؛ لتقليل الحركة الصعودية للغازات. تم استخدام شريط تسخين لتغليف الأنابيب الزجاجية التي تحمل خليط  $H_2O+N_2$  لتجنب تكثف بخار الماء قبل الوصول إلى منطقة التفاعل.

أثناء عملية التسخين يتم تعبئة أنبوب التفاعل والميزان بغاز النيتروجين عبر مدخل الغاز لمنع أكسدة العينات، وقبل البدء في رفع درجة حرارة التفاعل وجمع البيانات يتم تزويد غرفة التفاعل بخليط الغازات ولمدة 5 دقائق تقريباً، يتيح هذا الأمر إمكانية ضبط الوزن الصفري دون التأثير على البيانات المسجلة بسبب اختلاف كثافة الغازات في بداية كل تجربة. وبعد ذلك يتم تسجيل التغير في وزن العينات المعلقة والمعرضة للأكسدة بمعدل كل دقيقة بواسطة محول الإشارة PC-LD 711 إلى قيم رقمية باستخدام الحاسوب. مدة التشغيل لكل عينة 48 ساعة تقريباً، ثم يوقف تدفق الغازات المؤكسدة ويتم تبريد العينة تحت تدفق مستمر لغاز النيتروجين. وفي نهاية فترة الأكسدة يتم تقسيم الوزن المكتسب الإجمالي على مساحة سطح العينة لإعطاء قيم دقيقة للمقارنة. تم إجراء المزيد من الاختبارات للتحقق من كيفية تأثير وجود الأكسجين الحر على سلوك التآكل للصلب في البيئات التي تحتوي على بخار ماء، حيث كان من المتوقع أن إدخال الأكسجين الحر أثناء أكسدة الصلب P-5 في بيئة رطبة يمكن أن يقلل من معدل الأكسدة عن طريق تكوين طبقة واقية من أكسيد الكروم.

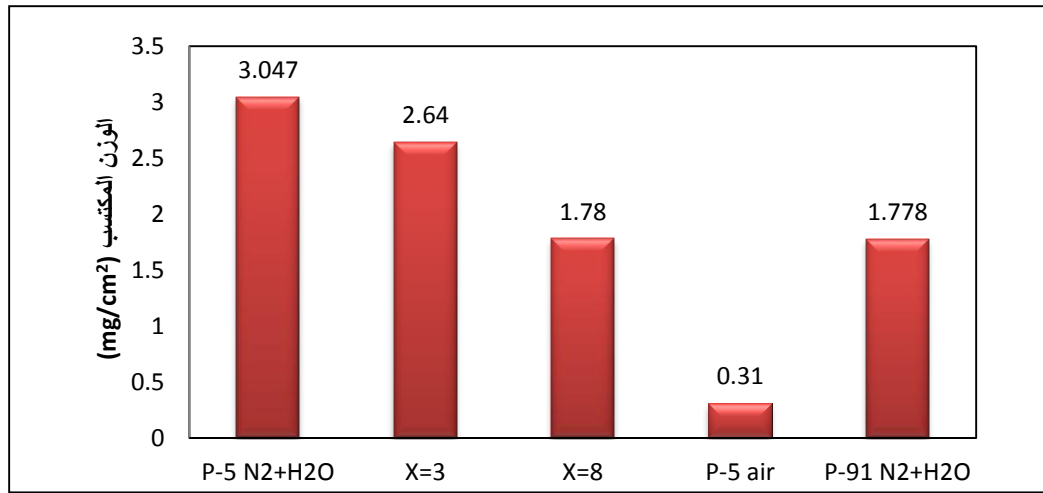
### 3. النتائج والمناقشة

الشكل (2) يبين إجمالي الوزن المكتسب في نهاية اختبارات الأكسدة عند درجة حرارة 500<sup>o</sup>م، يمثل المحور العمودي الوزن المكتسب (مجم/سم<sup>2</sup>) والمحور الأفقي الزمن (ساعة) يوضح هذا الشكل الوزن المكتسب عند أكسدة الصلب P-5 في الهواء الجاف (Erdoğan et al., 2017) والصلب P-5 و P-91 في خليط الغاز ( $79\% N_2 + 21\% H_2O$ ) خلال فترة 48 ساعة.



شكل 2. الوزن المكتسب أثناء أكسدة الصلب P-5 و P-91 في بيئات مختلفة عند 500<sup>o</sup>م

وقد لوحظ أن زيادة كمية محتوى الكروم من 5% إلى 9% أدى إلى تقليل معدل التآكل حوالي 42% في نهاية 48 ساعة من زمن الأكسدة في خليط الغازات ( $79\%N_2 + 21\% H_2O$ ) عند  $500^\circ C$  ومقارنة نتائج أكسدة الصلب P-5 بواسطة الأكسجين الموجود في الهواء مع خليط الغاز ( $79\%N_2 + 21\%H_2O$ ) لوحظ أن الأكسدة بالأكسجين كانت بمعدل أقل، وعليه تم إضافة كمية من الأكسجين الحر لخليط الغازات لدراسة تأثيره على معدل الأكسدة، حيث كان من المتوقع أن يؤدي إلى تكوّن طبقة واقية من أكسيد الكروم تعمل على تخميل سطح الصلب، ولذلك تم إجراء المزيد من اختبارات الأكسدة عند درجة حرارة  $500^\circ C$ ، وبقيمتي X (3 و 8) وكانت النتائج موضحة بالشكل (3) لوحظ أن إضافة الأكسجين الحر بأربعة أضعاف كمية بخار الماء الموجود أدت إلى تقليل الوزن المكتسب إلى قيمة متساوية للوزن المكتسب في حالة زيادة محتوى الكروم بنسبة (P-91) 80%.



شكل 3. تأثير الأكسجين الحر على أكسدة خليط غاز  $N_2 + H_2O$  في P-5 عند  $500^\circ C$

يمكن تفسير هذا الانخفاض في الوزن المكتسب على أن إدخال الأكسجين الحر أدى إلى زيادة الضغط الجزئي للأكسجين في البيئة واستقرار للماء ومنع تفككه، مما أدى إلى تقليل الهيدروجين، وهناك تفسير آخر وهو أن الأكسجين الحر يتفاعل مع الصلب مكوناً أكسيد غني بالكروم، مما يقلل من معدل التفاعل بين الصلب وبخار الماء، وبذلك يؤدي إلى انخفاض مستوى انتشار الهيدروجين في الصلب والنتيجة تحسن خاصية مقاومة التآكل للصلب P-5 في البيئة الرطبة ويقلل معدل التآكل.

#### 4. الاستنتاج

على الرغم من أن إمدادات الأكسجين كانت أعلى في الهواء، إلا أن معدل الأكسدة كان أعلى في بيئة  $N_2+H_2O$ . كما أن تأثير التآكل لبخار الماء كان بسبب إنتاج الهيدروجين من خلال التفاعل و/أو التفكك للماء أثناء أكسدة الصلب. عليه فإنه من خلال نتائج الدراسة نستنتج أنه يمكن تحسين خاصية الحماية من التآكل عن طريق إدخال الأكسجين الحر إلى بيئة تحتوي على بخار الماء.

## المراجع

- Asteman H., Svensson J.E., Johansson L.G., and Norell M. (1999). Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10% water vapor. *Oxidation of Metals*, 52(1): 95-111.
- Asteman H., Svensson J.E., Norell M., and Johansson L.G. (2000). Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; effect of chromium oxide hydroxide evaporation. *Oxidation of metals*, 54(1): 11-26.
- Bamba G., Wouters Y., Galerie A., Borchardt G., Shimada S., Heintz O., and Chevalier S. (2007). Inverse growth transport in thermal chromia scales on Fe-15Cr steels in oxygen and in water vapour and its effect on scale adhesion. *Scripta Materialia*, 57(8): 671-674.
- Cheng S.Y., Kuan S.L., and Tsai W.T. (2006). Effect of water vapor on annealing scale formation on 316 SS. *Corrosion Science*, 48(3): 634-649.
- Cheng X., Jiang Z., Monaghan B.J., Wei D., Longbottom R.J., Zhao J., and Jiang L. (2016). Breakaway oxidation behaviour of ferritic stainless steels at 1150 C in humid air. *Corrosion Science*, 108: 11-22.
- Ehlers J., Young D.J., Smaardijk E.J., Tyagi A.K., Penkalla H.J., Singheiser L., and Quadackers W.J. (2006). Enhanced oxidation of the 9% Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion science*, 48(11): 3428-3454.
- Erdoğan M., Sultan A., and Karakaya İ. (2017). Oxidation of Low Chromium Steels in Dry and Moist Atmospheres. *Oxidation Communications*, 40 (1-I): 51-60.
- Essuman E., Meier G.H., Žurek J., Hänsel M., and Quadackers W.J. (2008). The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys. *Oxidation of metals*, 69(3): 143-162.
- Essuman E., Meier G.H., Žurek J., Hänsel M., Singheiser L., and Quadackers W.J. (2007). Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe-Cr alloys in gases containing water vapor. *Scripta Materialia*, 57(9): 845-848.
- Fujii C.T. and Meussner R.A. (1964). The Mechanism of the High- Temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys in Water Vapor. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(11): 1215.-1221.
- Henry S., Mougou J., Wouters Y., Petit J.P., and Galerie A. (2000). Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidizing atmospheres. *Materials at High Temperatures*, 17(2): 231-234.
- Mathiazhagan P. and Khanna A.S. (2011). High Temperature Oxidation Behavior of P91, P92 and E911 Alloy Steels in Dry and Wet Atmospheres. *High Temp. Mater. Proc.*, 30: 43-50.
- Mikkelsen L. and Linderöth S. (2003). High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmospheres; microstructure and kinetics. *Materials Science and Engineering: A*, 361(1-2): 198-212.
- Nakai M., Nagai K., Murata Y., Morinaga M., Matsuda S., and Kanno M. (2005). Correlation of high-temperature steam oxidation with hydrogen dissolution in pure iron and ternary high-chromium ferritic steel. *ISIJ international*, 45(7): 1066-1072.
- Pieraggi B., Rolland C., and Bruckel P. (2005). Morphological characteristics of oxide scales grown on H11 steel oxidised in dry or wet air. *Materials at High Temperatures*, 22(1-2): 61-68.



ISSN (Print): 2413-5267  
ISSN (Online): 2706-9966

مجلة علوم البحار والتقنيات البيئية  
المجلد (7)، العدد (2) (ديسمبر-2021)

تحسين خاصية الحماية من التآكل للصلب المنخفض الكروم في البيئات الرطبة.....

- Stott F.H., Wood G.C., Whittle D.P., Bastow B.D., Shida Y., and Martinez-Villafane A. (1984). The transport of oxygen to the advancing internal oxide front during internal oxidation of nickel-base alloys at high temperature. *Solid State Ionics*, 12: 365-374.
- Sultan A., Karakaya İ., and Erdoğan M. (2012). Influence of water vapour on high temperature oxidation of steels used in petroleum refinery heaters. *Materials and Corrosion*, 63(2): 119-126.
- Tveten B., Hultquist G., and Norby T. (1999). Hydrogen in chromium: influence on the high-temperature oxidation kinetics in O<sub>2</sub>, oxide-growth mechanisms, and scale adherence. *Oxidation of Metals*, 51(3): 221-233.
- Žurek J., Michalik M., Schmitz F., Kern T.U., Singheiser L., and Quadackers W.J. (2005). The effect of water-vapor content and gas flow rate on the oxidation mechanism of a 10% Cr-ferritic steel in Ar-H<sub>2</sub>O mixtures. *Oxidation of metals*, 63(5): 401-422.