

**EFFECT OF PH₂S INFLUENCE ON AUSTENITIC STAINLESS STEEL
316L CORROSION BEHAVIOURS IN CHLORIDE ENVIRONMENT**

**KESAN PENGARUH TEKANAN SEPARA GAS H₂S TERHADAP
TINGKAH LAKU KAKISAN KELULI TAHAN KARAT 316L DI
PERSEKITARAN KLORIDA**

Mazlan Shah^{a,b}, Nor Rahafza Abdul Manap^b, Muhammad Taqiyuddin Mawardi Ayob^a, Najmiddin Yaakob^c, Zaidi Embong^d, Norinsan Kamil Othman^{b*}

Article history
Received
17 March 2021
Received in revised form
8 June 2021
Accepted
15 June 2021
Published online
30 July 2021

*Corresponding author
insan@ukm.edu.my

^aDNV Malaysia Sdn. Bhd., Level 18, Menara Prestige, No 1, Jalan Penang, 50450 Kuala Lumpur, Malaysia.

^bDepartment of Applied Physics, Faculty Science and Technology, The National University of Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia.

^cCenter of Industrial Process Reliability and Sustainability (INPRES), Faculty of Chemical Engineering, Universiti Teknologi MARA (UiTM), 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia.

^dFaculty of Applied Science and Technology, Tun Hussein Onn University of Malaysia (UTHM), KM 1. Jalan Panchor, 84600 Muar, Johor, Malaysia.

Abstract

H₂S corrosion of equipment and pipeline system failures in oil and gas industry is a major concern of researchers as it involves high maintenance costs. Therefore, this study discusses the effect of H₂S partial pressure at 0, 3 and 15 bar towards the corrosion behaviour of 316L austenitic stainless steel in chloride environments. The 316L steel exposed to 0 bar pH₂S was slightly corroded due to the presence of Cr element which has increased the corrosion resistance of the 316L steel. However, pit penetration rate of 316L steel was increased by 90.1% from 0.07 mm/year at 0 bar pH₂S to 0.74 mm/year at 3 bar pH₂S and decreased by 83.2% at 15 bar pH₂S due to the saturated sulfide content in the test solution. Therefore, 316L steel at 3 bar shows highest corrosion effect due to the dissolution of Cr element at 316L steels surface, thus enhanced passive film breakdown.

Keywords: Partial pressure of H₂S, austenitic stainless steel 316L, pitting corrosion, passive film

Abstrak

Kakisan H₂S terhadap sistem peralatan dan saluran paip dalam industri minyak dan gas telah menarik perhatian para penyelidik kerana melibatkan kos penyelenggaraan yang tinggi. Oleh itu, kajian ini membincangkan kesan tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S terhadap tingkah laku kakisan keluli tahan karat austenitik 316L di persekitaran berklorida. Sampel keluli pada 0 bar pH₂S didapati tidak mengalami kakisan yang ketara disebabkan oleh kehadiran unsur Cr yang mencukupi untuk menahan kakisan pada permukaan keluli tersebut. Tetapi, peningkatan kadar kakisan liang berlaku sebanyak 90.1% iaitu daripada 0.07 mm/tahun pada 0 bar pH₂S kepada 0.74 mm/tahun pada 3 bar pH₂S, dan menurun sebanyak 83.2% pada 15 bar pH₂S kerana kelarutan sulfida tepu tercapai dalam larutan ujian. Oleh itu, sampel keluli pada 3 bar pH₂S telah menunjukkan kesan kakisan yang paling tinggi kerana berlakunya kelarutan unsur Cr yang ketara pada permukaan keluli 316L, dan menyebabkan berlakunya kemerosotan pada lapisan filem pasif.

KataKunci: Tekanan separa H₂S, keluli tahan karat austenitik 316L, kakisan liang, filem pasif

© 2021 Penerbit UTM Press. All rights reserved

1.0 PENDAHULUAN

Kakisan H₂S terhadap sistem peralatan dan saluran paip dalam industri minyak dan gas telah menarik perhatian para penyelidik kerana boleh menyebabkan berlakunya kegagalan sistem peralatan dan saluran paip serta mendatangkan risiko kepada manusia dan alam sekitar kerana sifat toksik yang terdapat pada gas H₂S ini (Iannuzzi et al. 2017 dan Mohd Nazri et al. 2016). Kakisan bukan sahaja menyebabkan kerugian ekonomi tetapi juga mempengaruhi keselamatan dan perlindungan sumber minyak dan gas. Oleh itu, pemilihan aloi keluli yang sesuai mestilah berdasarkan kepada tahap ketahanan kakisan setempat yang tinggi, kos yang rendah, serta ciri-ciri mekanik yang bersesuaian. Keluli tahan karat jenis Austenitik 316L (keluli 316L) mempunyai tahap ketahanan kakisan yang unggul terhadap sifat elektrokimia mahupun sifat kimia apabila filem pasif terbentuk di permukaannya (Nurul et al. 2014). Terdapat laporan menyatakan bahawa unsur Cr dalam komposisi keluli 316L mendorong ke arah pembentukan pelindung oksida permukaan (Othman et al. 2010), manakala Ni pula berfungsi untuk meningkatkan tahap kestabilan lapisan oksida. Wang et al. (2019) mendapati bahawa kehadiran Cr Berjaya meningkatkan ketahanan kakisan keluli 316L kerana berlakunya pembentukan sebatian Cr₂O₃ dan CrO₃ pada lapisan filem pasif. Selain itu, keluli 316L juga merupakan sejenis aloi berkarbon rendah yang mengandungi unsur Mo, yang menjadikannya lebih tahan terhadap kakisan (Rahman et al. 2018).

Tindak balas keluli seperti 316L dalam larutan yang mengandungi H₂S dipengaruhi oleh faktor interaksi bahan (Zhang et al. 2017), struktur mikro (Hashim et al. 2019), saiz bahan (Aghuy et al. 2015) dan juga faktor persekitaran yang merujuk kepada tekanan separa H₂S (Wang et al. 2019). Selain

itu, kepekatan ion klorida (Cui et al. 2019), pH (Wang et al. 2019), suhu (Handoko et al. 2019), masa pendedahan (Melchers et al. 2019) dan tekanan persekitaran (Nazarov et al. 2019) turut mempengaruhi kelakuan kakisan keluli berkarbon rendah ini. Namun begitu, kajian kakisan yang melibatkan kesan gas H₂S didapati masih di peringkat permulaan berbanding kajian kakisan yang berpunca daripada gas karbon dioksida (CO₂) kerana kesukaran untuk bekerja di persekitaran yang mengandungi gas H₂S (Wang et al. 2019). Menurut laporan kajian Gao et al. (2018), terdapat peningkatan kandungan besi oksida (Fe₃O₄) dan besi sulfida (FeS) dalam lapisan produk kakisan keluli dengan pertambahan masa rendaman keluli 316L di persekitaran H₂S. Oleh itu, kehadiran gas H₂S dan ion Cl⁻ boleh mempengaruhi kadar kakisan, pembentukan filem pasif dan perubahan sifat bahan dengan ketara (Wang et al. 2019). Sehubungan itu, kajian yang dijalankan ini bertujuan untuk memahami tingkah laku kakisan serta jenis kakisan yang terhasil di permukaan keluli 316L pada tekanan separa H₂S yang berbeza selain mengkaji sejauh mana ketahanan keluli 316L di persekitaran H₂S berkarbon. Kajian ini merangkumi analisis permukaan, kadar kakisan liang dan kakisan seragam serta pertumbuhan lapisan logam oksida/sulfida. Oleh itu, hubungan antara komposisi lapisan pasif dan keupayaannya menjadi lapisan pelindung keluli 316L turut dibincangkan

2.0 BAHAN DAN KAEDAH

Keluli tahan karat austenitik jenis 316L dengan komposisi kimia seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 1 digunakan sebagai sampel keluli dalam kajian ini.

Jadual 1. Komposisi kimia sampel keluli tahan karat austenitik 316L

Komposisi	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Fe
Berat (%)	0.02	0.43	1.31	0.03	0.01	16.48	2.08	10.18	0.34	0.01	Bal.

(Sumber: Krawczyk 2018)

Keluli 316L berukuran 20 × 20 × 3 mm disediakan dan dicanai dengan menggunakan kertas silikon karbida (sehingga 1200 parutan), digilap dengan semburan berlian (sehingga 1.0 μm), dibilas dengan air suling, dinyahkan minyak dengan aseton dan dikeringkan pada suhu bilik sebelum disimpan dalam alat pengering pada suhu bilik (Shah et al. 2020). Kesemua sampel keluli 316L disediakan mengikut Piawaian ASTM G1-03 (ASTM G1-03. 2017). Semua uji kaji dilakukan di dalam Larutan-A NACE TM0177 pada suhu 60 °C dan pH ≤ 3.5 bagi tujuan simulasi keadaan minyak mentah sebenar. Larutan ujian dituang ke dalam autoklaf 5L dan proses nyah-oksigen dijalankan

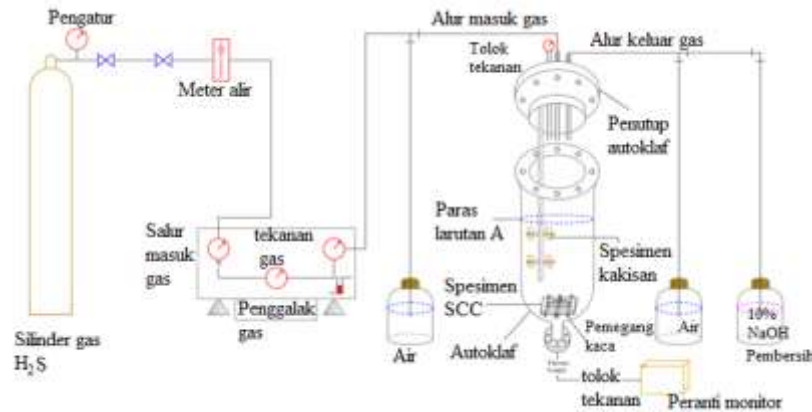
menggunakan gas nitrogen selama dua jam sebelum ujian kakisan ke atas keluli dilakukan. Tekanan separa H₂S pada 0, 3 dan 15 bar dipilih sebagai parameter kajian dengan mengikut panduan ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3:2015(E) (NACE 2015) adalah kerana 3 bar merupakan tekanan separa yang telah ditetapkan, 15 bar merupakan spesifikasi yang melebihi had yang telah ditetapkan oleh piawaian tersebut (10 bar adalah nilai tekanan separa maksimum) dan 0 bar dipilih sebagai parameter pemalar bagi sampel keluli 316L. Parameter uji kaji ini telah diringkaskan dalam Jadual 2.

Jadual 2. Parameter eksperimen keluli 316L yang terdedah kepada dua persekitaran yang berbeza

Keadaan Ujian	Tanpa H ₂ S	H ₂ S
Pembersihan gas	N ₂	N ₂ /H ₂ S
Suhu (°C)	60 °C	60 °C
Tekanan Separu H ₂ S (bar)	0	3 & 15 bar
Masa Rendaman	7 hari (168 jam)	
Larutan	NACE TM0177 Larutan A	

Rajah 1 menunjukkan skematik kajian terhadap kakisan pada

tekanan separa 0 bar, 3 bar dan 15 bar pH₂S.



Rajah 1. Skematik kajian terhadap kakisan keluli tahan karat 316L pada tekanan separa 0 bar, 3 bar dan 15 bar pH₂S.

Sampel ditimbang menggunakan penimbang analisis untuk berat awal (W_i), sebelum direndam secara menegak ke dalam larutan ujian. Sampel kemudiannya dipasangkan pada pemegang sampel dan digantung di dalam autoklaf. Suhu autoklaf dinaikkan sehingga 60 °C bersama aliran gas pra-campuran (10% H₂S dan 90% N₂) menyamai tekanan keseluruhan pada 30 bar. Nilai pH, suhu, dan larutan H₂S dicatat pada awal dan akhir setiap eksperimen. Tempoh rendaman keluli 316L di dalam autoklaf dilakukan selama 7 hari (168 jam) sebelum dikeluarkan dan dibersihkan mengikut Piawaian ASTM G1-03 (ASTM G1-03, 2017). Sampel akhir ditimbang untuk mendapatkan berat akhir (W_f) dan kadar kakisan keluli 316L ditentukan dengan menggunakan Persamaan. 1

$$\text{Kadar kakisan} = \frac{kW}{pAT} \quad (1)$$

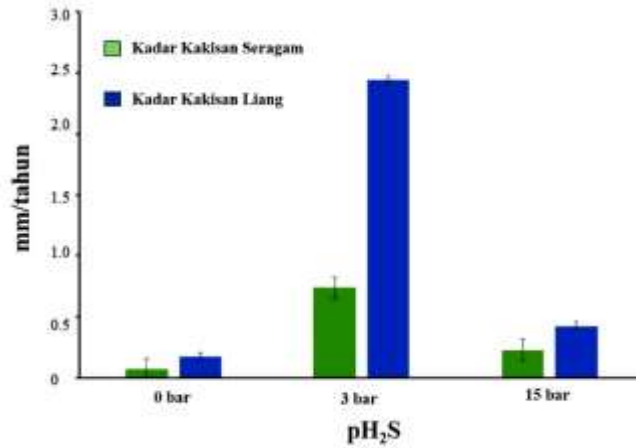
di mana K= pemalar, W= kemerosotan berat keluli dalam mg, ρ = ketumpatan keluli dalam g/cm³, A= luas dalam cm², dan T= masa pendedahan dalam jam. Kemudian, ujian kakisan diulang tanpa menggunakan gas H₂S sebagai sampel kawalan dalam eksperimen ini.

Maklumat struktur mikro mengenai produk kakisan, kakisan liang, kakisan seragam, kekasaran permukaan dan morfologi keluli 316L selepas rendaman dianalisis dengan menggunakan mikroskop fokus tak terbatas (IFM) model Alicona G4. Lapisan kakisan keluli 316L dicerap menggunakan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) beresolusi tinggi model Gemini Compact, Zeiss Supra Series. Analisis ini dilakukan dalam keadaan vakum dengan voltan 15kV. Analisis sinar-X terserakan tenaga (EDS) dilakukan untuk menentukan komposisi serta kandungan unsur dalam keluli 316L selepas ujian kakisan dilakukan. Analisis permukaan dilakukan dengan menggunakan spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) model Microprobe PHI Quantera II, Ulvac-PHI, INC dengan radiasi Al-K α monokromatik ($h\nu = 1486.6$ eV). Kesan cas

dikurangkan dengan menggunakan sistem penutralan cas sebelum dekonvolusi dengan tenaga pengikat 284.8 eV. Kerajang nipis untuk kegunaan mikroskop elektron transmisi (TEM) disediakan menerusi teknik fokus dwi alur ion model Helios Nanolab 600i, FEI. Pencirian keratan rentas serta struktur mikro bawah permukaan keluli 316L dilakukan dengan menggunakan TEM model Tecnai G2 F-20, FEI bersama peranti EDS yang dikendalikan pada 200kV. Analisis kelarutan unsur dalam larutan ujian selepas rendaman dilakukan dengan menggunakan plasma induktif berganding-spektrometer jisim (ICP-MS) model Perkin Elmer Sciex Elan 9000. Tiga bacaan di ambil bagi mendapatkan purata bacaan bagi setiap sampel keluli.

3.0 HASIL DAN PERBINCANGAN

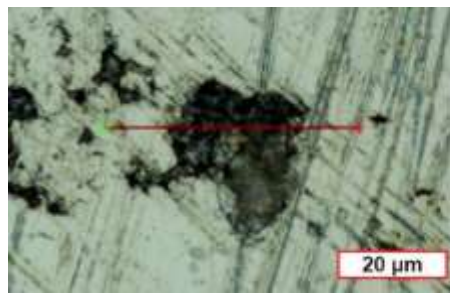
Rajah 2 menunjukkan perbandingan kadar kakisan seragam dan kadar kakisan liang bagi sampel keluli 316L pada tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S. Keluli 316L pada 3 bar pH₂S menunjukkan kadar kakisan seragam dan kakisan liang tertinggi berbanding sampel keluli 316L pada tekanan separa H₂S yang lain. Tambahan lagi, kadar kakisan seragam meningkat sebanyak 90.1% dari 0.07 mm/tahun pada 0 bar pH₂S kepada 0.74 mm/tahun pada 3 bar pH₂S, tetapi menurun sebanyak 73% kepada 0.20 mm/tahun pada 15 bar pH₂S. Selain itu, kadar kakisan liang juga menunjukkan kadar perubahan yang sama seperti kakisan seragam iaitu meningkat sebanyak 93% dari 0.17 mm/tahun pada 0 bar pH₂S kepada 2.44 mm/tahun pada 3 bar pH₂S, dan kemudiannya menurun sebanyak 83.2 % kepada 0.41 mm/tahun pada 15 bar pH₂S. Berdasarkan pemerhatian ini, kadar kakisan liang lebih tinggi berbanding kakisan seragam disebabkan oleh beza keupayaan pada skala masam, menyebabkan berlakunya kecenderungan untuk membentuk liang di permukaan keluli 316L (Melchers 2018). Selain itu, kehadiran ion-ion sulfida dalam larutan ujian turut memainkan peranan penting dalam membentuk lapisan kakisan, selain melemahkan lapisan perlindungan di permukaan keluli 316L.



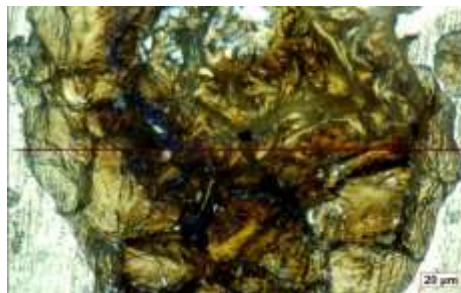
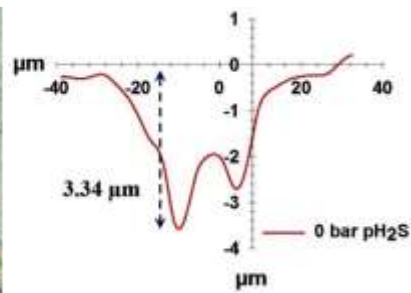
Rajah 2. Perbandingan kadar kakisan seragam dan kadar kakisan liang bagi keluli 316L pada tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S.

Rajah 3 menunjukkan struktur liang yang terbentuk di permukaan keluli 316L selepas didedahkan kepada tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S selama 7 hari di dalam larutan ujian. Kadar penembusan liang yang maksimum ditentukan mengikut piawaian ASTM G1-03 (ASTM G1-03, 2017). Lokasi pengukuran kedalaman liang ditandakan dengan garisan merah. Rajah 3(a) menunjukkan struktur liang yang terbentuk di permukaan keluli 316L pada tekanan 0 bar pH₂S dengan kedalaman maksimum 3.34 μm. Manakala Rajah 3(b) pula menunjukkan struktur liang bagi keluli 316L pada tekanan 3 bar

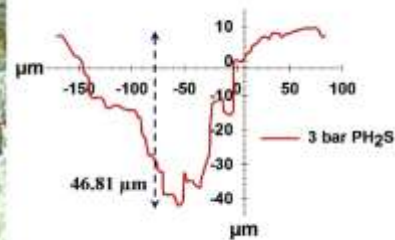
pH₂S yang lebih dalam dengan ukuran 46.81 μm. Selain itu, Rajah 3(c) menunjukkan struktur liang bagi keluli 316L pada tekanan 15 bar pH₂S dengan kedalaman maksimum 6.72 μm. Oleh itu, keluli 316L pada keadaan tekanan 3 bar pH₂S menunjukkan kakisan liang yang tertinggi berbanding dengan 0 dan 15 bar pH₂S. Hal ini berlaku kerana kelarutan sulfur terlarut masih berada di bawah tahap tepu sulfida (Smythe et al. 2017). Lantaran itu, keluli 316L pada 3 bar pH₂S menunjukkan kadar kemerosotan permukaan yang tertinggi, diikuti oleh sampel keluli 316L pada 15 bar dan 0 bar pH₂S.

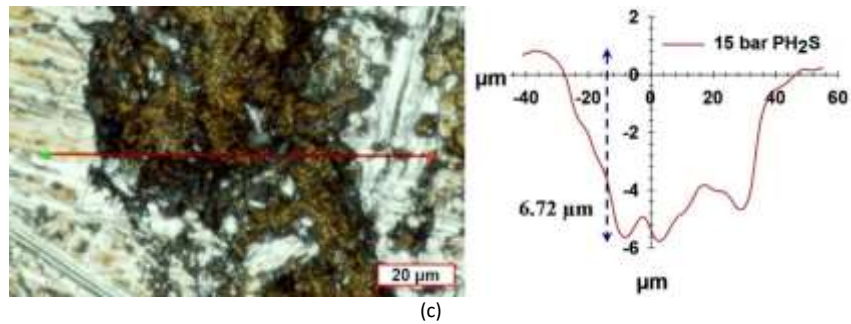


(a)



(b)

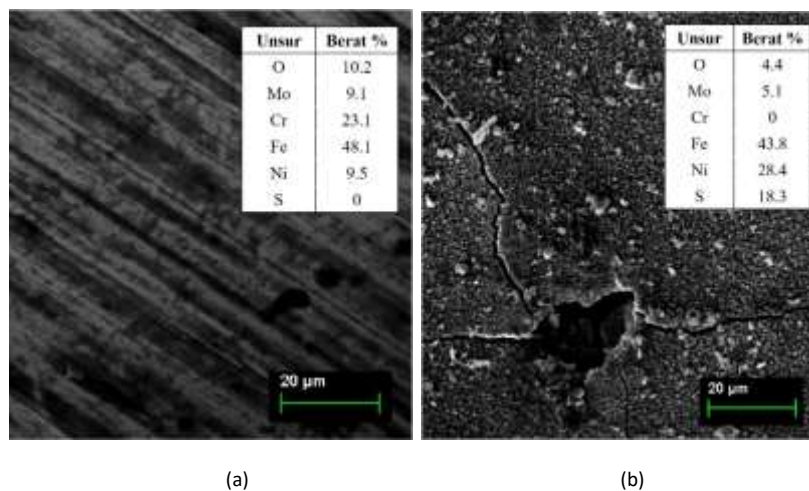




Rajah 3. Analisis kedalaman maksimum kakisan liang dan pembentukan lubang pada permukaan keluli 316L pada tekanan 0, 3 dan 15 bar pH₂S. (Bar skala: 20 µm)

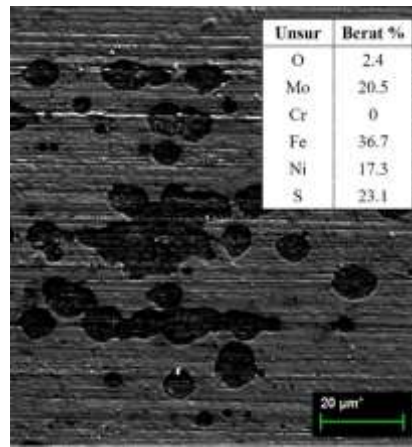
Rajah 4 menunjukkan mikrograf analisis permukaan dan keratan rentas bagi sampel keluli 316L pada tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S. Pada 0 bar pH₂S, permukaan keluli 316L hanya menunjukkan kesan calar disebabkan oleh proses penggilapan dan tetapi tiada kesan kakisan liang seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4(a). Tambahan lagi, komposisi unsur keluli 316L pada jadual EDS di dalam Rajah 4(a) menunjukkan bahawa filem pasif mengandungi sebatian Cr yang tinggi, membolehkan lapisan perlindungan yang terdiri daripada kakisan produk Cr oksida terbentuk. Apabila keadaan tekanan separa 3 bar pH₂S digunakan, permukaan keluli 316L menjadi gelap dan retakan pada lapisan kakisan telah berlaku, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4(b). Satu retakan dominan dan beberapa rekahan kecil yang merambat sepanjang arah daripada retakan dominan boleh diperhatikan menerusi Rajah 4(b) tersebut. Analisis komposisi unsur menerusi EDS menunjukkan lapisan kakisan yang terbentuk terdiri daripada unsur Ni, Fe dan S, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4(b).

Unsur sulfur telah dikesan di permukaan keluli 316L apabila kepekatan H₂S tinggi dalam larutan ujian. Rajah 4(c) pula menunjukkan mikrograf dan taburan data EDS di permukaan keluli 316L pada 15 bar pH₂S. Terdapat lapisan kakisan liang bersama rekahan mikro dapat dilihat pada permukaan keluli 316L tersebut. Analisis komposisi unsur pula menunjukkan kehadiran unsur sulfur di permukaan keluli 316L adalah lebih tinggi berbanding di permukaan keluli 316L pada 3 bar pH₂S kerana kewujudan lapisan logam sulfida yang lebih tebal di permukaan sampel keluli 316L tersebut (Lee et al. 2016). Sementara itu, isyarat Cr tidak dapat dikesan setelah pendedahan keluli kepada persekitaran H₂S kerana kelarutan unsur Cr di dalam larutan ujian (Kim et al. 2019). Oleh itu, hasil keputusan menunjukkan bahawa keluli 316L yang terdedah kepada persekitaran H₂S mengalami kadar kakisan yang lebih tinggi berbanding dengan persekitaran tanpa H₂S, seterusnya mengurangkan rintangan kakisan filem pasif.



(a)

(b)

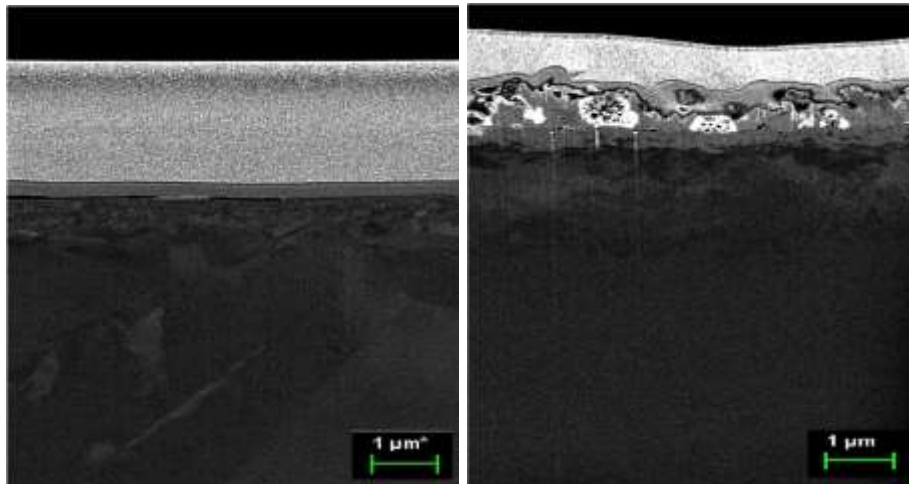


(c)

Rajah 4. Analisis permukaan bagi keluli tahan karat 316L pada tekanan separa (a) 0 bar, (b) 3 bar dan (c) 15 bar pH₂S. (Bar skala: 20 µm)

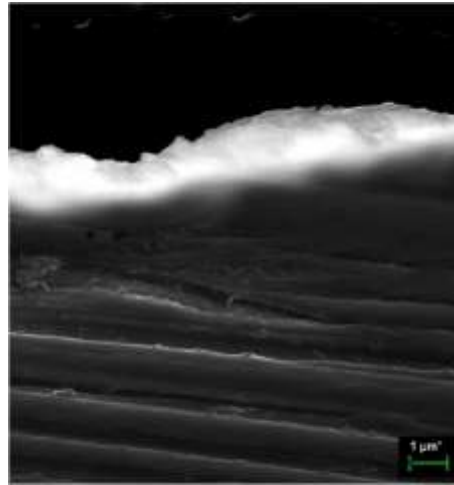
Rajah 5 menunjukkan mikrograf keratan rentas bagi setiap sampel keluli 316L pada tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S. Sampel keluli 316L (0 bar pH₂S) yang telah dipotong menggunakan teknik fokus alur ion menunjukkan 3 lapisan yang jelas iaitu lapisan platinum, lapisan oksida dan juga lapisan substrat, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 5(a). Walaubagaimanapun, sampel yang terdedah pada 3 bar pH₂S menunjukkan corak lapisan kakisan yang lebih kompleks dengan pembentukan struktur porous dan liang seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 5(b). Berdasarkan Rajah 5(c), multi-

lapisan kakisan turut terbentuk di permukaan keluli 316L pada 15 bar pH₂S, tetapi lebih nipis berbanding sampel keluli 316L pada 3 bar pH₂S. Hal ini berlaku kerana pada tekanan separa 15 bar, kelarutan sulfur terlarut telah mencapai tahap tepu sulfida dan lapisan perlindungan logam sulfida telah terbentuk di permukaan keluli 316L (Smythe et al. 2017). Oleh itu, dapat disimpulkan bahawa dwi-lapisan (0 bar pH₂S) terbentuk di persekitaran tanpa H₂S dan multi-lapisan (3 dan 15 bar pH₂S) pula terbentuk di persekitaran yang mengandungi H₂S.



(a)

(b)



(c)

Rajah 5. Analisis keratan rentas bagi keluli tahan karat 316L pada tekanan separa (a) 0 bar, (b) 3 bar dan (c) 15 bar pH₂S. (Bar skala: 1 μm)

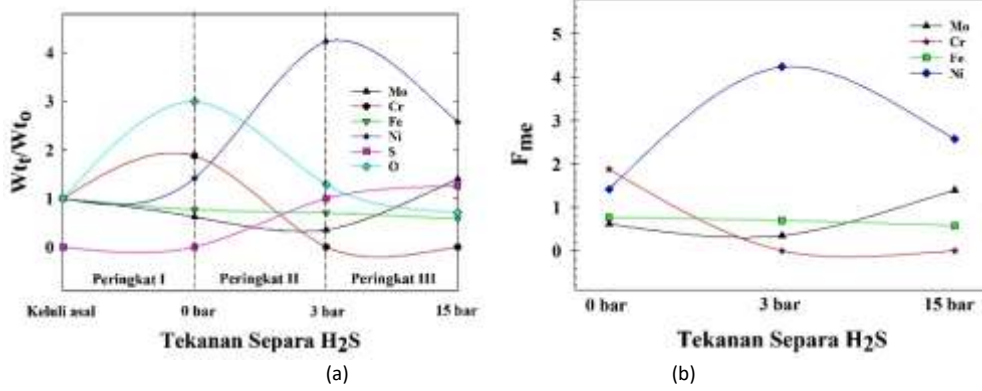
Rajah 6(a) menunjukkan evolusi komposisi elemen pada nisbah berat semasa dan berat awal (Wtt/Wto) bagi sampel keluli tahan karat 316L sebelum eksperimen sehingga tekanan separa 15 bar pH₂S. Terdapat tiga peringkat kemerosotan komposisi unsur dianalisis iaitu bermula dengan keadaan sebelum rendaman kepada 0 bar (peringkat I), 0 bar kepada 3 bar (peringkat II) dan 3 bar kepada 15 bar (peringkat III). Pada peringkat I, nisbah Wtt/Wto bagi Cr dan Ni meningkat, manakala elemen lain menurun. Ini berlaku kerana pembentukan produk kakisan CrO₃ dan NiO di filem pasif dan bertindak sebagai lapisan pelindung kepada permukaan keluli 316L. Walau bagaimanapun, kesemua unsur kecuali sulfur dan nikel menunjukkan penurunan nisbah Wtt/Wto di peringkat II kerana berpunca daripada pertukaran logam oksida kepada logam sulfida, menyebabkan berlakunya kakisan liang. Peringkat III pula menunjukkan peningkatan nisbah Wtt/Wto bagi unsur Mo dengan membentuk produk kakisan MoS₂, MoO₂ dan MoO₃.

Faktor pengkayaan logam (FMe) bagi produk kakisan pada keluli tahan karat 316L pada tekanan separa 0, 3 dan 15 bar pH₂S ditunjukkan dalam Rajah 6(b). Faktor pengkayaan unsur logam ini digunakan untuk pencirian kecenderungan kation untuk kekal dalam lapisan oksida. Faktor Pengkayaan unsur logam ini ditakrifkan dengan menggunakan Persamaan (2):

$$F_{Me} = \frac{\text{Me dalam oksida, wt.}\%}{\text{Me dalam keluli tahan karat, wo.}\%} \quad (2)$$

di mana FMe adalah faktor pengkayaan bagi unsur logam. Wt.% ialah peratusan berat logam untuk semua unsur kation yang berkenaan. Nilai FMe > 1 menunjukkan bahawa logam diperkayakan dalam lapisan oksida, manakala FMe < 1 pula menunjukkan bahawa logam berkurang di dalam lapisan oksida dan FMe = 1 pula menunjukkan bahawa kepekatan unsur logam di dalam lapisan oksida adalah sama di dalam keluli asal sebelum uji kaji dilakukan (Wang et.al 2019).

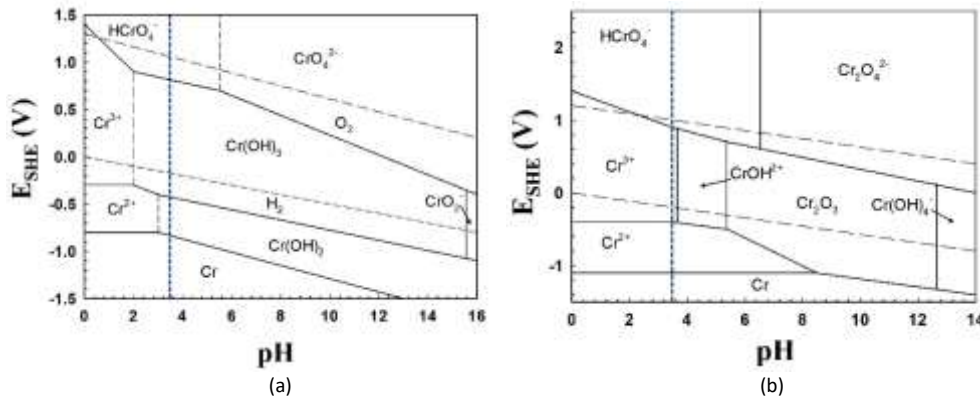
Berdasarkan Rajah 6(b), pengkayaan unsur Cr berlaku pada 0 bar pH₂S, pengkayaan Ni berlaku pada 3 bar pH₂S dan pengkayaan unsur Mo berlaku pada 15 bar pH₂S dalam filem pasif. Nilai bagi faktor pengkayaan bagi unsur Fe merosot dalam filem pasif (FFe < 1) kerana ferum oksida merupakan produk kakisan utama dalam melindungi permukaan sampel keluli menyebabkan berlakunya kelarutan unsur Fe ke dalam larutan ujian. Bagi unsur Cr pula, faktor pengkayaan menunjukkan kemerosotan daripada tekanan separa 0 bar kepada 3 bar pH₂S kerana unsur Cr bertindak balas agresif dengan ion sulfida di persekitaran masam yang ekstrem. Ini dapat dilihat pada 0 bar, FCr menunjukkan nilai yang tertinggi kerana membentuk lapisan kakisan di permukaan keluli 316L. Selain itu, faktor pengkayaan bagi unsur Ni (FNi) menunjukkan pertambahan unsur Ni di permukaan keluli 316L pada 3 bar pH₂S, tetapi merosot pada 15 bar pH₂S. Bagi unsur Mo pula, faktor pengkayaan (FMo) menunjukkan peningkatan yang ketara pada 15 bar pH₂S selepas berlakunya kemerosotan unsur Ni, menggambarkan bahawa Mo lebih stabil dan bertindak sebagai lapisan pelindung di persekitaran masam berbanding unsur yang lain.



Rajah 6. Spektrum evolusi (a) komposisi elemen nisbah W_i/W_0 dan (b) faktor pengkayaan unsur produk kakisan 316L terhadap tekanan separa H_2S ; 0 bar, 3 bar dan 15 bar.

Pourbaix menyatakan bahawa ion-ion Cr(II) adalah tidak stabil dan bertindak cepat dengan oksigen dalam larutan berasid (Pourbaix 1966). Merujuk kepada gambarajah Pourbaix, pembentukan $Cr(OH)$, $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, dan $HCrO_4^-$ berkait rapat dengan kelarutan unsur Cr dalam larutan H_2O-Cl^- , kebanyakannya pada keadaan yang hampir dengan nilai pH 3.5 (garis putus-putus biru), seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 7(a) (Davoodi et al. 2012). Selain itu, pembentukan Cr , Cr^{2+} , Cr^{3+} dan $HCrO_4^-$ berkait rapat dengan kelarutan unsur Cr

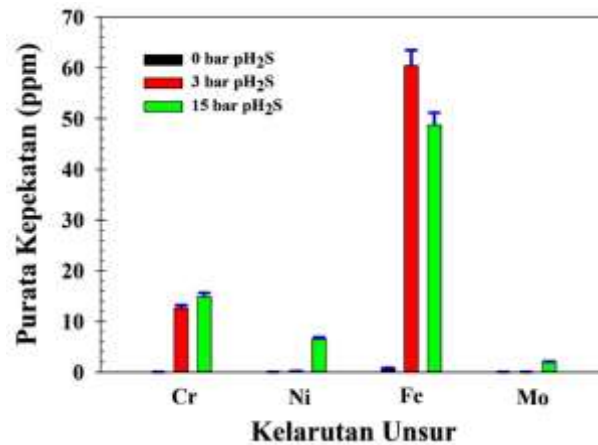
dalam larutan $H_2O-S-Cl$, kebanyakannya pada keadaan yang menghampiri nilai pH 3.5 (garis putus-putus biru), seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 7(b) (Davoodi et al. 2012). Oleh itu, tiada unsur Cr yang ditemui dalam Rajah 4(b) dan (c) selepas pendedahan keluli tahan karat 316L pada 3 dan 15 bar pH2S. Seterusnya, analisis kelarutan unsur keluli 316L dalam larutan ujian dilakukan secara menyeluruh dengan menggunakan ICP-MS.



Rajah 7. Diagram Pourbaix Cr dalam keadaan (a) bebas H_2S dan (b) mengandungi tekanan separa H_2S dalam air pada suhu 25°C

Analisis kimia ion-ion logam dalam larutan ujian dilakukan untuk menentukan kelarutan unsur logam dalam lapisan kakisan dan pembentukan filem pasif menerusi ICP-MS, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 8. Kadar kelarutan bagi unsur-unsur logam seperti Cr, Fe, Ni dan Mo berubah mengikut tekanan separa H_2S , bermula dengan kelarutan unsur Cr sehingga kelarutan unsur Mo. Pada awalnya, sampel keluli 316L di persekitaran tanpa H_2S (0 bar pH2S) menunjukkan tiada kelarutan unsur yang ketara. Walau bagaimanapun, unsur Fe dan Cr didapati terlarut pada tekanan separa 3 bar pH2S. Pada

15 bar pH2S pula, kesemua unsur mengalami kelarutan pada kadar yang berbeza. Oleh itu, dapat disimpulkan bahawa kelarutan unsur Cr telah menyebabkan filem pasif menipis dan proses kelarutan unsur Cr menjadi lebih ketara setelah persekitaran H_2S digunakan. Selain itu, unsur Ni dan Mo masing-masing turut mengalami kelarutan unsur pada 3 dan 15 bar pH2S, menyebabkan lapisan produk kakisan menipis. Ini menunjukkan bahawa keluli 316L mampu membentuk lapisan produk kakisan yang baru selepas proses kelarutan unsur logam sebelumnya berlaku.



Rajah 8. Hasil Keputusan ICP-MS bagi keluli 316L pada tekanan separa H₂S 0, 3 dan 15 bar selepas 7 hari rendaman di dalam Larutan-A NACE.

4.0 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil kajian kakisan ini, sampel keluli 316L menunjukkan tanda-tanda kakisan yang lebih agresif pada persekitaran masam (3 dan 15 bar pH₂S) berbanding di persekitaran bebas H₂S (0 bar pH₂S). Keluli 316L pada 3 bar pH₂S menunjukkan kadar kemerosotan permukaan paling tinggi, dengan struktur liang yang lebih ketara berbanding sampel keluli pada parameter yang lain. Hal ini berlaku disebabkan oleh tindak balas agresif antara ion logam dan anion aktif sulfida (S⁻) dan bisulfida (HS⁻) dalam larutan ujian. Pada keadaan H₂S tepu pula (15 bar pH₂S), tingkah laku kakisan yang ditunjukkan oleh sampel jelas membuktikan tindak balas yang berlaku adalah terbatas, seterusnya memperlambatkan pembentukan kakisan seragam dan kakisan liang di permukaan keluli 316L. Oleh itu, berdasarkan kepada tiga keadaan kajian iaitu persekitaran tanpa H₂S, persekitaran H₂S di bawah had rintangan kakisan logam dan persekitaran H₂S yang ekstrem, keluli tahan karat 316L menunjukkan rintangan kakisan yang baik di persekitaran tersebut dan sesuai digunakan di pelbagai sektor dalam industri minyak dan gas.

Penghargaan

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Universiti Nasional Malaysia (UKM) dan DNV [nombor geran ST-2018-015 dan DIP-2018-032] kerana memberikan kemudahan peralatan dan sokongan kewangan dalam menjayakan projek penyelidikan MOU ini.

Rujukan

- [1] Aghuy A.A., Zakeri M., Moayed M.H. dan Mazinani M. 2015. Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel. *Corrosion Science*. 94: 368-376.
- [2] ASTM G1-03. (2017). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International. West Conshohocken, PA. www.astm.org.
- [3] Cui, Y., Qin Y., Dilimulati, D. dan Wang, Y. 2019. The Effect of Chlorine Ion on Metal Corrosion Behavior under the Scratch Defect of Coating. *International Journal of Corrosion*. 2019: 1-11.
- [4] Davoodi, A., Pakshir, M., Babaiee, M., dan Ebrahimi, G.R. 2011. A comparative H₂S corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acidic media. *Corrosion Science*. 53: 399-408.
- [5] Gao, S., Brown, B., Young, D. dan Singer, M. 2018. Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion. *Corrosion Science*. 135: 167-176
- [6] Handoko, W., Pahlevani, F. dan Sahajwalla, V. 2019. Effect of austenitisation temperature on corrosion resistance properties of dual-phase high-carbon steel. *Journal of Materials Science*. 54: 13775-13786.
- [7] Hashim, M., Farhad, F., Smyth-Boyle, D., Akid, R., Zhang, X. dan Withers, P. J. 2019. Behavior of 316L stainless steel containing corrosion pits under cyclic loading. *Materials and Corrosion*. 70(11): 2009-2019.
- [8] Iannuzzi, M., Barnoush, A. dan Johnsen, R. 2017. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. *Materials Degradation*. 1(2): 1-11.
- [9] Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E. C. dan Xu, H. 2019. Chromium (VI) Reduction by Hydrogen Sulfide in Aqueous Media: Stoichiometry and Kinetics. *Environmental Science & Technology*. 35(11): 2219-2225.
- [10] Krawczyk, B.D. 2018. Elucidating the corrosion performance of type 316L stainless steel product storage cans. Thesis of PhD. School of Materials. Faculty of Science and Engineering. The University of Manchester.
- [11] Lee, J. S., Kitagawa, Y., Nakanishi, T., Hasegawa, Y. dan Fushimi, K. 2016. Passivation Behavior of Type-316L Stainless Steel in the Presence of Hydrogen Sulfide Ions Generated from a Local Anion Generating System. *Electrochimica Acta*. 220: 304-311.
- [12] Melchers, R. E. 2019. Predicting long-term corrosion of metal alloys in physical infrastructure. *Materials Degradation*. 3(4): 1-7.
- [13] Melchers, R. E. 2018. A Review of Trends for Corrosion Loss and Pit Depth in Longer-Term Exposures. *Corrosion and Materials Degradation*. 1: 42-58.
- [14] National Association of Corrosion Engineers (NACE). 2015. Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. NACE Standard. ISBN: MR0175/ISO 15156.
- [15] Nazarov, A., Vivier, V., Vucko, F. dan Thierry, D. 2019. Effect of Tensile Stress on the Passivity Breakdown and Repassivation of AISI 304 Stainless Steel: A Scanning Kelvin Probe and Scanning Electrochemical Microscopy Study. *Journal of The Electrochemical Society*. 166(11): 3207-3219.

- [16] Nurul, A. S., Azman, J., Muhamad, I. S. dan Norinsan, K. O. 2014. Effect of high temperature corrosion on austenitic stainless steel grade 304 in CO₂ gas at 700°C. *Sains Malaysiana*. 43(7): 1069-1075.
- [17] Othman, N. K., Zhang, J. dan Young, D. J. 2010. Temperature and water vapour effects on the cyclic oxidation behaviour of Fe-Cr alloys. *Corrosion Science*. 52(9): 2827-2836.
- [18] Pourbaix, M. 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press. New York. 1-226.
- [19] Rahman, T., Ebert, W. L. dan Indacochea, E. 2018. Effect of molybdenum additions on the microstructures and corrosion behaviours of 316L stainless steel-based alloys. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 53: 1-8.
- [20] Shah, M., Ayob, M. T. M., Rosdan, R., Yaakob, N., Embong, Z. dan Othman, N. K. 2019. The Effect of H₂S Pressure on the Formation of Multiple Corrosion Products on 316L Stainless Steel Surface. *The Scientific World Journal*. 2020: 1-11.
- [21] Smythe, D., Wood, B. dan Kiseeva, E. 2017. The S content of silicate melts at sulfide saturation: New experiments and a model incorporating the effects of sulfide composition. *American Mineralogist*. 102(4): 795-803.
- [22] Wang, J. B., Xiao, G. C., Zhao, W., Zhang, B. R. dan Rao, W. F. 2019. Microstructure and Corrosion Resistance to H₂S in the Welded Joints of X80 Pipeline Steel. *Metals*. 9: 1325-1335.
- [23] Wang, S., Yin, X., Zhang, H., Liu, D. dan Du, N. 2019. Coupling Effects of pH and Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior and Mechanism of X80 Steel in Acidic Soil Simulated Solution. *Materials (Basel)*. 12(19): 3175-3186.
- [24] Wang, Z., Di-Franco, F., Seyeux, A., Zanna, S., Maurice, V. dan Marcus, 2019. Passivation-induced physicochemical alterations of the native surface oxide film on 316L austenitic stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*. 166(11): 3376-3388.
- [25] Wang, Z., Paschalidou, E. M., Seyeux, A., Zanna, S., Maurice, V. dan Marcus, P. 2019. Mechanisms of Cr and Mo Enrichments in the Passive Oxide Film on 316L Austenitic Stainless Steel. *Frontiers in Materials*. 6(232): 1-12.
- [26] Wang, Z., Zhou, Z. Q., Zhang, L., Hu, J. Y., Zhang, Z. R. dan Lu, M. X. 2019. Effect of pH on the Electrochemical Behaviour and Passive Film Composition of 316L Stainless Steel. *Acta Metallurgica Sinica*. 32: 585-598.
- [27] Zhang, L., Tang, X., Wang, Z., Li, T., Zhang, Z. dan Lu, M. 2017. The Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in H₂S environment at high temperatures. *International Journal of Electrochemical Science*. 12: 8806-8819.