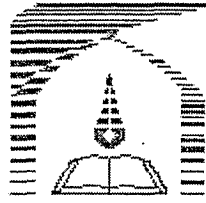


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

٩٢١٦ ✓



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی
بخش مهندسی مواد و متالورژی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی

بررسی تاثیر ریزساختار فولاد کم آلیاژی X70 بر خوردگی ناشی از CO₂ در خطوط لوله انتقال گاز شیرین



دانشجو: رضا لباف

استاد راهنما: دکتر تقی شهرابی

استاد مشاور: دکتر علیرضا صبور

۹۳۹۹۶ / ۲ / ۵

بهمن ماه ۱۳۸۶

۹۳۱۶۷



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان

آقای رضا لباف پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی تاثیر ریز ساختار فولاد کم آلیاژ بر خوردگی ناشی از CO₂ در خطوط لوله انتقال گاز شیرین در تاریخ ۱۳۸۶/۱۱/۱۳ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - خوردگی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر تقی شهبابی فراهانی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر علیرضا صبوری روح اقدم	استادیار	 ۱۳۸۶-۱۱-۱۳
استاد ناظر	دکتر سهراب سنجابی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر سعیدرضا اله کرم	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر سهراب سنجابی	استادیار	

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **فلسفه** است که در سال **۱۳۸۶** در دانشکده **فلسفه و الهیات** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی **سرکار خانم/جناب آقای دکتر **فرزانه****، مشاوره **سرکار خانم/جناب آقای دکتر **علیرضا صبوری روح افتم**** و مشاوره **سرکار خانم/جناب آقای دکتر _____** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **رضالباغ** دانشجوی رشته **فلسفه** - **فلسفه**

مقطع **کارشناسی ارشد**

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **رضالباغ**

تاریخ و امضا:

۱۱، ۱۲، ۸۶

دستور العمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه:

با عنایت به سیاست های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران لازم است اعضای هیات علمی دانشجویان دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان نامه رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است موارد ذیل را رعایت نمایید:

ماده ۱: حقوق مادی و معنوی پایان نامه ها / رساله های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هر گونه بهره برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین نامه ها و دستورالعمل های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی می باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما نویسنده مسئول مقاله باشند.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان نامه / رساله نیز منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آیین نامه های مصوب انجام می شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هر گونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

این پروژه با حمایت شرکت ملی گاز ایران
به انجام رسیده است.

تقدیر و تشکر

لازم می دانم از راهنمایی ها و تشویق های استاد گرامی جناب آقای دکتر شهرابی صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از دوست عزیزم مهندس محسن باقرنژاد که در مراحل تهیه و ساخت لوازم آزمایش همراهی ام نمودند، از آقای دکتر جعفرزاده به خاطر راهنمایی هایشان در بخش تحلیل نتایج، از خانم فرهنگیان مسئول محترم آزمایشگاه مواد و آقای مهندس احسان صائب نوری مسئول محترم آزمایشگاه خوردگی که در طی یک سال انجام پروژه، دوستانه همکاری نمودند سپاسگزاری می نمایم.

چکیده

یکی از مشکلات صنعت خط لوله گاز، خوردگی داخلی است. شرایط فیزیکی و شیمیایی درون لوله‌های انتقال گاز به گونه ای است که اغلب مشکلاتی را از دید خوردگی ایجاد می‌کند. عمده این مسایل به علت حضور دو ترکیب H_2S و CO_2 به همراه سیال هیدروکربنی درون لوله و آب همراه به وجود می‌آید. خوردگی ناشی از CO_2 که به «خوردگی شیرین» معروف است، سال هاست که مورد بحث و کارشناسی محققان است. با این وجود تنوع شرایط حاکم بر سیال در خطوط مختلف لوله گاز و پیچیدگی های ذاتی این پدیده مانع از آن شده است که دانشمندان و صنعت گران به توافق نظر نهایی در مورد میزان احتمال وقوع این پدیده در یک خط لوله برسند.

عوامل متعددی بر تعیین وضعیت خوردگی CO_2 نقش دارند. یکی از این عوامل تاثیر ریزساختار فولاد به کار رفته در ساخت لوله بر خوردگی CO_2 است. فولادهایی که در گذشته مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته اند فولادهایی با ریزساختار فریتی-پرلیتی نظیر فولاد J55، X52 و یا فولادهایی با ریزساختار مارتنزیتی بازپخت شده مانند فولاد N80 و L80 بوده اند. یکی از انواع متداول فولاد در خطوط لوله انتقال گاز که در ایران نیز به طور وسیع استفاده می شود فولاد X70 با ریزساختار فریتی-بینیتی است. در این پژوهش برای اولین بار در جهان رفتار خوردگی این نوع فولاد مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

آزمایش های خوردگی به روش الکتروود استوانه ای چرخان (RCE) بر روی نمونه تهیه شده از ورق فولاد X70 انجام شد. به این منظور ست آپ خاصی طراحی و ساخته شد که در آن امکان تزریق گاز CO_2 و انجام آزمایش های الکتروشیمیایی در شرایط کنترل شده دما و pH برقرار شود. تعیین سرعت خوردگی به روش پلاریزاسیون خطی در این پژوهش با هدف پایش رفتار فولاد در یک شرایط خاص با گذشت زمان انجام شد. تعدادی از نمونه ها نیز مورد مطالعه میکروسکوپی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفتند.

نتایج نشان می دهد ریزساختار فریتی-بینیتی که به دلیل صرفه تولید از نظر استحکام دهی بالا به فولاد در عین حفظ خواص جوش پذیری و شکل پذیری، در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، از نظر مهندسی خوردگی CO_2 بازدهی خوبی نداشته و فولاد تولید شده با این نوع ریزساختار هم از نظر خوردگی عمومی و هم از نظر خوردگی موضعی دارای ضعف است.

کلیدواژه ها: دی اکسید کربن، خوردگی CO_2 ، خوردگی شیرین، خط لوله انتقال گاز، پلاریزاسیون خطی، میکروسکوپ الکترونی

فهرست مطالب

بخش ۱- مقدمه	۱۱
بخش ۲- مروری بر منابع	۵
۱-۲- واکنش های خوردگی CO_2	۶
۲-۲- انواع آسیب های ناشی از خوردگی CO_2	۷
۱-۲-۲- خوردگی حفره ای	۷
۲-۲-۲- خوردگی تپه چاله ای	۷
۳-۲-۲- خوردگی موضعی ناشی از جریان سیال	۸
۳-۲- عوامل موثر بر خوردگی CO_2	۹
۱-۳-۲- متغیرهای محیطی	۹
۲-۳-۲- متغیرهای فیزیکی	۱۴
۳-۳-۲- متغیرهای متالورژیکی	۱۵
۴-۳-۲- لایه محافظ سطحی	۱۹
۴-۲- شکست لایه های سطحی و ایجاد خوردگی های موضعی	۲۴
۵-۲- اثر جریان سیال	۲۵
۱-۵-۲- خوردگی	۲۷
۶-۲- تخمین خوردگی CO_2	۲۸
۷-۲- خوردگی CO_2 در صنعت	۳۰
بخش ۳- روش آزمایش	۳۲
۱-۳- مواد مورد آزمایش	۳۳
۲-۳- روش های بررسی خوردگی	۳۳
۱-۲-۳- مطالعات الکتروشیمیایی به روش پلاریزاسیون خطی	۳۳
۲-۲-۳- آزمون پلاریزاسیون Tafel	۳۴
۳-۲-۳- آزمون تعیین سرعت خوردگی به روش کاهش وزن	۳۵
۴-۲-۳- آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی	۳۵
۵-۲-۳- مطالعات میکروسکوپی	۳۶
۳-۳- نحوه ساخت و راه اندازی ست آب آزمایش	۳۶
۴-۳- شرایط آزمایش	۳۹
۱-۴-۳- درجه حرارت	۳۹
۲-۴-۳- pH محلول	۴۰
۳-۴-۳- سرعت سیال	۴۰
۴-۴-۳- زمان	۴۰

۴۱ ریزساختار ۳-۴-۵
۴۱ فشار جزیی گاز CO ₂ ۳-۴-۶
۴۲ تنش برشی سیال روی سطح نمونه ۳-۴-۷
۴۳ بخش ۴- نتایج
۴۴ ۴-۱- نتیجه آزمایش پلاریزاسیون تافلی
۴۵ ۴-۲- نتایج آزمایش تعیین سرعت خوردگی به روش کاهش وزن
۴۵ ۴-۳- نتایج آزمایش های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خطی
۵۵ ۴-۴- نتایج حاصل از تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی
۶۶ بخش ۵- سگالش
۶۷ ۵-۱- تغییرات سرعت خوردگی با گذشت زمان
۶۸ ۵-۲- تغییرات پتانسیل با گذشت زمان
۷۱ ۵-۳- تشکیل لایه سطحی در فولاد فریتی- بینیتی
۷۲ ۵-۴- فصل مشترک فلز و لایه سطحی
۷۳ ۵-۵- اثر درشت ساختار و شرایط سیلان
۷۴ ۵-۶- مورفولوژی لایه سطحی
۷۶ ۵-۷- تفاوت رفتار دو فولاد فریتی- بینیتی و فریتی- پرلیتی در خوردگی CO ₂
۷۷ ۵-۸- تشکیل لایه ثانویه در آزمایش بلندمدت
۸۰ بخش ۶- نتیجه گیری
۸۳ منابع و مراجع:

فهرست جداول

- جدول ۳-۱- ترکیب شیمیایی فولادهای به کار رفته در این پژوهش..... ۳۳
- جدول ۳-۲- جنس و ابعاد هندسی نمونه ها و شرایط فیزیکی آزمایش های انجام شده ۳۹
- جدول ۴-۱- نتایج آزمایش های پلاریزاسیون خطی برای نمونه N10..... ۴۶
- جدول ۴-۲- نتایج آزمایش های پلاریزاسیون خطی برای نمونه N11..... ۴۷
- جدول ۴-۳- نتایج آزمایش های پلاریزاسیون خطی برای نمونه I01..... ۴۹
- جدول ۴-۴- نتایج آزمایش های پلاریزاسیون خطی برای نمونه N13 (در ۱۰۰ ساعت اولیه)..... ۵۱
- جدول ۴-۵- نتایج آزمایش های پلاریزاسیون خطی برای نمونه N13 (در کل مدت زمان مورد آزمایش
یعنی ۲۵ روز)..... ۵۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- تاثیر درجه حرارت بر سرعت خوردگی فولاد X70 در محیط آبی محتوی CO₂ ۱۱
- شکل ۲-۲- تاثیر عناصر آلیاژی بر سرعت خوردگی فولاد در محیط آبی حاوی CO₂ ۱۷
- شکل ۳-۲- تاثیر کروم بر سرعت خوردگی فولاد در محیط آبی محتوی CO₂ ۱۸
- شکل ۱-۳- ریزساختار فریتی بینیتی فولاد X70 مورد آزمایش در این پژوهش ۳۳
- شکل ۲-۳- تصویر ست آپ آزمایش و طریقه نصب اجزای کار روی ظرف آزمایش و حمام آب گرم ۳۷
- شکل ۳-۳- طریقه بستن نمونه استوانه ای روی میله چرخان ۳۸
- شکل ۱-۴- نمودار پلاریزاسیون Tafel نمونه N10 بعد از ۵۵ ساعت قرار گرفتن در محیط CO₂ ۴۴
- شکل ۲-۴- نمودار (الف) تغییرات پتانسیل خوردگی و (ب) تغییرات سرعت خوردگی بر حسب زمان برای نمونه N10 ۴۶
- شکل ۳-۴- نمودار (الف) تغییرات پتانسیل خوردگی و (ب) تغییرات سرعت خوردگی بر حسب زمان برای نمونه N11 ۴۸
- شکل ۴-۴- نمودار (الف) تغییرات پتانسیل خوردگی و (ب) تغییرات سرعت خوردگی بر حسب زمان برای نمونه I01 ۵۰
- شکل ۵-۴- نمودار (الف) تغییرات پتانسیل خوردگی و (ب) تغییرات سرعت خوردگی بر حسب زمان برای نمونه N13 در مدت ۱۰۰ ساعت آغازین ۵۱
- شکل ۶-۴- نمودار (الف) تغییرات پتانسیل خوردگی و (ب) تغییرات سرعت خوردگی بر حسب زمان برای نمونه N13 در طی کل مدت آزمایش ۵۴
- شکل ۷-۴- ریزساختار زمینه فولاد X70 پیش از قرار گرفتن در شرایط خوردگی (نمونه N11) ۵۵
- شکل ۸-۴- ریزساختار زمینه فولاد X65 پیش از قرار گرفتن در شرایط خوردگی (نمونه I01) ۵۵
- شکل ۹-۴- ریزساختار زمینه فولاد X70 پیش از قرار گرفتن در شرایط خوردگی (نمونه N03) ۵۶
- شکل ۱۰-۴- ریزساختار زمینه فولاد X65 پیش از قرار گرفتن در شرایط خوردگی (نمونه I01) ۵۶
- شکل ۱۱-۴- ریزساختار زمینه فولاد St52 پیش از قرار گرفتن در شرایط خوردگی (نمونه S01) ۵۷
- شکل ۱۲-۴- ریزساختار زمینه فولاد St52 پیش از قرار گرفتن در شرایط خوردگی (نمونه S01) ۵۷
- شکل ۱۳-۴- تصویر فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۱۰ ساعت در محلول در شرایط خوردگی CO₂ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N04) ۵۸
- شکل ۱۴-۴- تصویر فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۲۰ ساعت در محلول در شرایط خوردگی CO₂ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N06) ۵۸
- شکل ۱۵-۴- تصویر فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۱۰ ساعت در محلول در شرایط خوردگی CO₂ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N04) ۵۹
- شکل ۱۶-۴- تصویر فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۲۰ ساعت در محلول در شرایط خوردگی CO₂ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N06) ۵۹

- شکل ۴-۱۷- تصویر گرفته شده به روش دریافت الکترون های برگشتی از فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۱۵ ساعت در شرایط خوردگی CO2 در ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N07) ۶۰
- شکل ۴-۱۸- تصویر گرفته شده به روش دریافت الکترون های برگشتی از فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۳۰ ساعت در شرایط خوردگی CO2 در ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N08) ۶۰
- شکل ۴-۱۹- تصویر گرفته شده به روش دریافت الکترون های برگشتی از فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۱۵ ساعت در شرایط خوردگی CO2 در ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N07) ۶۱
- شکل ۴-۲۰- تصویر گرفته شده به روش دریافت الکترون های برگشتی از فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۳۰ ساعت در شرایط خوردگی CO2 در ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N08) ۶۱
- شکل ۴-۲۱- تصاویر گرفته شده به روش دریافت الکترون های برگشتی از فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۳۰ ساعت در شرایط خوردگی CO2 در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N08) ۶۲
- شکل ۴-۲۲- تصاویر گرفته شده به روش دریافت الکترون های ثانویه از فصل مشترک فلز و لایه سطحی برای نمونه فولادی X70 که ۳۰ ساعت در شرایط خوردگی CO2 در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داشته است (نمونه N08) ۶۳
- شکل ۴-۲۳- نمای عمودی از روی سطح فلز پوشیده از لایه کربنات (نمونه N11) ۶۴
- شکل ۴-۲۴- تصویر فصل مشترک فلز و فیلم سطحی برای نمونه S01 از جنس فولاد St52 ۶۵
- شکل ۵-۱- نمودارهای تغییرات سرعت خوردگی با گذشت زمان برای نمونه های مورد آزمایش الکتروشیمیایی در شرایط مختلف ۶۷
- شکل ۵-۲- نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان برای نمونه های مورد آزمایش الکتروشیمیایی در شرایط مختلف ۶۹
- شکل ۵-۳- تغییرات پتانسیل خوردگی با گذشت زمان در دمای $25^{\circ}C$ و با سرعت سیال 1 m/s بر روی سطح استوانه چرخان از جنس فولاد X65 در محیط اشباع از CO2 ۷۰
- شکل ۵-۴- نمای عمودی از سطح خارجی لایه محافظ تشکیل شده روی سطح (الف) فولاد N80 در آزمایش «ژیانگ» و (ب) فولاد X70 به کار رفته در این آزمایش ۷۵
- شکل ۵-۵- روند تغییرات پتانسیل و سرعت خوردگی در فولاد X70 مورد آزمایش در این پژوهش و پیشنهاد سه مرحله فرضی برای رفتار فولاد در خوردگی CO2 در بلند مدت ۷۷
- شکل ۵-۶- نتیجه آزمایش تاکابه و همکارانش و معرفی لایه ثانویه برای دو نوع فولاد J55 و N80 در ۶۰ درجه سانتی گراد و سرعت سیال $2/5$ متر بر ثانیه ۷۸

بخش ۱

مقدمه

یکی از مشکلات صنایع نفت و گاز در زمینه تعمیر و نگهداری تجهیزات و تاسیسات، خوردگی سطوح داخلی مخازن نگهدارنده و خطوط لوله انتقال نفت و گاز می باشد. در این میان، کنترل خوردگی سطوح داخلی خطوط لوله به علت در جریان بودن سیال و مدفون بودن لوله در زیر خاک یا در کف دریا سخت تر بوده و سال هاست که توجه صنعت و مراکز تحقیقاتی را به خود جلب کرده است. بخش اعظم خوردگی داخلی خطوط لوله انتقال به علت حضور گازهای اسیدی از جمله CO_2 و H_2S می باشد که هر کدام ویژگی ها و شرایط خاص خود را دارند. شرایط فضای داخل لوله و به خصوص سطحی داخلی آن که محل خوردگی می باشد در خطوط مختلف انتقال گاز متفاوت است. حتی در طول یک خط لوله نیز شرایط فیزیکی و شیمیایی داخل لوله در انتهای مسیر نسبت به شرایط ابتدایی خط یکسان نیست. به همین دلیل درک اثر عوامل فیزیکی و شیمیایی بر خوردگی داخلی خط لوله بسیار حائز اهمیت است.

از زمانی که برای اولین بار بحث خوردگی ناشی از CO_2 در صنایع نفت و گاز مطرح شد بیش از ۵۰ سال می گذرد. ده ها مقاله در بررسی مکانیزم خوردگی داخلی خطوط لوله تحت اثر CO_2 (که در این نوشتار به اختصار خوردگی CO_2 نامیده می شود) منتشر شده است. اما هنوز درک کاملی از مکانیزم این نوع خوردگی و نقش دقیق عوامل موثر بر آن وجود ندارد. [۱] برخی از محققان وجود یک عامل را تشدید کننده این نوع خوردگی می دانند؛ در حالی که عده ای دیگر همان عامل را تحت شرایط خاصی کندکننده سرعت خوردگی قلمداد کرده اند. حتی مدل های عددی موجود نیز نمی توانند نظر قاطعی در مورد وضعیت خوردگی داخل لوله به دست دهند. گاهی با توجه به اسناد و مدارک به دست آمده از شرایط فیزیکی و شیمیایی داخل لوله و با استفاده از مدل های عددی و یا با بررسی های آزمایشگاهی سرعت خوردگی بالایی برای لوله پیش بینی می شود؛ ولی وقتی با ابزارهای مستقیم یا غیر مستقیم میزان خوردگی اندازه گیری می شود معلوم می گردد که خوردگی بسیار کمتر از آن چیزی است که پیش بینی می شد.

فلز به کار رفته در ساخت لوله بناچار فولاد ساده کربنی و یا کم آلیاژی می باشد؛ زیرا به دلیل حجم انبوه مواد مورد نیاز برای خطوط لوله انتقال گاز طبیعی و ملاحظات اقتصادی امکان استفاده از مواد آلیاژی میسر نمی باشد. از طرفی فولادهای کربنی یا کم آلیاژی به کار رفته در ساخت لوله های انتقال از نظر استحکام تسلیم، قابلیت نورد، جوش پذیری و سایر خواص مکانیکی تقریباً پاسخگوی نیازهای صنعت خط لوله هستند. اما متأسفانه این فولادها مقاومت به خوردگی پایینی دارند. [۱]

آمارها نشان می دهد ۲۵ درصد حوادث صنایع نفت و گاز به علت خوردگی صورت می گیرد [۲] و عمده این خوردگی ها مربوط به CO_2 می باشد. [۱] بنا بر این لزوم بررسی دقیق تر و انجام آزمایش های بیشتر در مورد این نوع خوردگی بیش از پیش احساس می شود. به خصوص با گذشت زمان و بالا رفتن سن چاه های نفت و گاز، ترکیب شیمیایی سیال داخل لوله پیچیده تر از قبل خواهد شد.

گاز دی‌اکسید کربن خشک در درجه حرارت‌های کاری داخل لوله خورنده نیست؛ ولی در صورتی مقدار جزیی رطوبت ببیند با تشکیل اسید کربنیک محیط نامناسبی را برای فولاد از جهت خوردگی ایجاد می‌کند. دی‌اکسید کربن در آب و آب نمک قابل حل است و حلالیت مشابهی در فاز گازی و فاز مایع هیدروکربنی دارد. بنا بر این در یک سیستم چند فاز، فاز هیدروکربن حامل CO_2 خواهد بود تا در موقع لزوم در واکنش‌های فاز آبی شرکت کند.

به دلیل حجم بالای لوله مصرفی در صنعت انتقال گاز، تولید کنندگان لوله در وهله نخست به تولیدی می‌اندیشند که علاوه بر پاسخگویی به نیازهای اولیه صنعت، یعنی شکل پذیری، جوش پذیری، استحکام تسلیم بالا و سایر خواص مکانیکی، از نظر اقتصادی نیز به صرفه باشد. در سال‌های اخیر با طراحی‌های جدید عملیات ترمومکانیکال و اعمال عملیات حرارتی در حین شکل دهی ورق، ریزساختارهای جدیدی از فولاد به دست آمده است که در گذشته نبود؛ از جمله ریزساختارهای فریتی سوزنی، فریتی بلوکی، فریتی بینیتی و نیز ایجاد جزایر آستنیتی-مارتنزیتی. لزوم بررسی رفتار خوردگی این نوع فولادها احساس می‌شود و این در حالی است که در بحث تولید ملاحظات خوردگی تاثیر کمی بر روند تولید دارند.

در این پژوهش یکی از انواع پرکاربرد فولادهای به کار رفته در صنعت خط لوله گاز که از دید خوردگی کمتر مورد توجه بوده است مورد آزمایش خوردگی CO_2 قرار گرفته است. در بخش مروری بر منابع به اطلاعات موجود در مورد مکانیزم خوردگی فولادهای کربنی و کم آلیاژی در اثر دی‌اکسید کربن و برداشت‌های عملی آن که در صنایع نفت و گاز وجود دارد پرداخته می‌شود. هدف از مرور این مطالب، جمع آوری اطلاعات در خصوص مکانیزم‌های حاکم و مشخص کردن عوامل اصلی در وقوع این پدیده است. مجموعه عوامل فیزیکی و شیمیایی که بر تشدید یا تخفیف این نوع خوردگی در درون لوله تاثیرگذار هستند نیز در این بخش معرفی شده‌اند.

روش‌های مطالعه خوردگی CO_2 محدود است. یکی از این روش‌ها استفاده از الکتروستوانه‌ای چرخان (RCE) در ظرف شیشه‌ای می‌باشد. روش مدار لوله‌ای سیال (Flow Loop) نیز به جهت این که شرایط واقعی درون لوله را به خوبی در آزمایشگاه شبیه‌سازی می‌کند بسیار مورد توجه واقع شده است. اما انجام آزمایش در چنین سامانه‌ای علاوه بر هزینه بالای آن دارای محدودیت‌هایی است که در روش استوانه چرخان نیست. به عنوان مثال راه اندازی یک آزمایش در این سامانه مستلزم مقدمه چینی فراوان و رعایت مسایل ایمنی و فنی پیچیده‌ای است که آن را مختص مراکز تحقیقاتی بزرگ می‌کند. در جهان تعداد انگشت شماری مرکز تحقیقاتی وجود دارد که سامانه مذکور را با موفقیت نصب و راه اندازی کرده و از آن بهره‌برداری می‌کنند.

در این پژوهش نمونه‌های استوانه‌ای از ورق فولادی API 5L X70 تهیه و به روش الکتروستوانه‌ای چرخان مورد آزمایش خوردگی CO_2 قرار گرفتند. برای این کار ست‌آپ خاصی طراحی و ساخته شد که از هر نظر ملزومات آزمایش مانند آب بندی بودن ظرف، دمای ثابت، جریان کنترل شده سیال روی سطح و کنترل ورود و خروج گاز را در برگیرد.

فولاد مورد استفاده در این پژوهش دارای ریزساختار فریتی-بینیتی می باشد که از این نظر حرکت جدیدی در مسیر تحقیقات خوردگی CO₂ در جهان می باشد. عمده تحقیقاتی که در گذشته در زمینه خوردگی CO₂ انجام شده است روی فولادهای با ساختار فریتی-پرلیتی بوده یا با ساختار مارتنزیت بازیخت شده. با مقایسه ای که در بخش تحلیل نتایج بین رفتار فولاد فریتی-بینیتی با فولادهای با انواع دیگر ریزساختار انجام شده است تاثیر ریزساختار بر خوردگی CO₂ مورد بحث و بررسی واقع می شود.

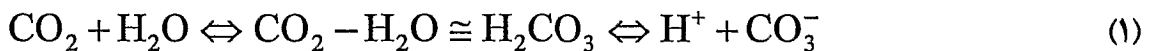
مساله دیگر در خوردگی داخلی خطوط لوله وضعیت خوردگی در بلند مدت است. با توجه به روش های الکتروشیمیایی مورد استفاده در این آزمایش، امکان پایش رفتار خوردگی فولاد با گذشت زمان برقرار گردید که نتایج آن دربرگیرنده مطالب مهم و ظریفی از دید ریزساختاری می باشد. علاوه بر این، نقش درجه حرارت و دینامیک سیال نیز در خوردگی CO₂ فولاد مذکور مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

بخش ۲

مروری بر منابع

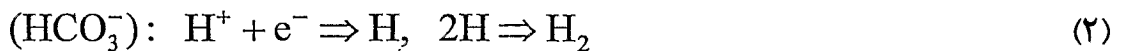
۲-۱- واکنش های خوردگی CO₂:

خوردگی فولادکربنی در محیطهای حاوی CO₂ طبیعت پیچیده‌ای داشته و تعداد زیادی مقاله در مورد واکنش های آندی و کاتدی روی سطح فولاد در حضور دی اکسید کربن منتشر شده است. پیشنهادهایی نیز در این رابطه ارائه شده است. لیکن هیچ کدام از این پیشنهادها به صورت قطعی مورد پذیرش قرار نگرفته است و قابل اعمال در همه شرایط نمی‌باشد. به طرز کلی CO₂ در آب حل شده و اسید کربنیک (H₂CO₃) تولید می‌کند که در قیاس با سایر اسیدهای معدنی، اسید ضعیفی به شمار می‌رود؛ زیرا پروتون خود را به طور کامل از دست نمی‌دهد:

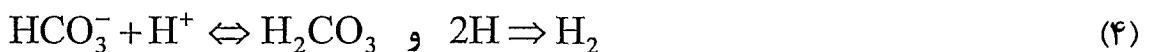


با بررسی دقیق واکنش (۱) بحث بر سر این قضیه پیش می‌آید که مرحله تعیین کننده سرعت کدام است. آقای «شوئنگ» معتقد است H₂CO₃ با آزاد کردن یون H⁺، شرایط را برای انجام واکنشهای کاتدی هیدروژن فراهم می‌کند. [۱۱] «دی وارد» و «میلیامز» به این نتیجه رسیدند که H₂CO₃ مستقیماً روی سطح فولاد احیا می‌شوند؛ در حالی که «اوگوندله» و «وایت» می‌گویند این یون HCO₃⁻ است که مستقیماً احیا می‌شود.

به این ترتیب می‌توان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش کاتدی را به صورت زیر بیان نمود:
نظریه شوئنگ:



نظریه «دی وارد» و «میلیامز»:



نظریه اوگوندله و وایت:



مکانیزم «اوگوندله» بیشتر برای شرایط قلیایی صدق می‌کند و مکانیزمهای «شوئنگ» و «دی وارد» تنها فرضیه‌های احتمالی هستند. اما محتمل‌ترین مکانیزم که اخیراً مطرح شده است واکنش‌هایی است که آقای «کروله» و همکارانش پیشنهاد داده‌اند. آن‌ها علاوه بر درج واکنش‌های انحلال آندی مقادیر شیب تافلی در pH های مختلف را نیز در جدول خود آورده‌است. بدیهی است هر چقدر هم این واکنش‌ها دقیق باشند، غلظت جزء CO₂ حل شده در محلول و میزان و سرعت انتقال جرم به روی سطح تاثیر زیادی بر واکنش‌ها و در نتیجه سرعت خوردگی خواهند داشت. همچنین سایر اجزای

حل شده در محلول می‌توانند به واکنش کاتدی کمک کنند. [۳] بنا بر این لازم است تا شیمی محلول کاملاً مشخص باشد و میزان انحلال CO_2 که در واقع بیانگر قدرت اسیدی محلول و ظرفیت بافری آن می‌باشد معلوم می‌باشد.

۲-۲- انواع آسیب‌های ناشی از خوردگی CO_2 :

به طور کلی خوردگی CO_2 به صورت خوردگی عمومی و سه نوع خوردگی موضعی (خوردگی حفره‌ای، خوردگی تپه چاله ای (Mesa Attack) و خوردگی تحت تاثیر جریان سیال) ظاهر می‌شود. در مطالعه انواع خوردگی CO_2 باید پدیده‌های ناشی از تعامل خوردگی CO_2 و اثر جریان سیال که منجر به نوعی خوردگی فرسایشی می‌شود را جداگانه مورد بررسی قرار داد. این نوع خوردگی معمولاً به صورت آثار نعل اسبی، آثار رد پا و چروک‌هایی روی سطح ظاهر می‌شود که در مورد خوردگی خالص CO_2 این گونه نیست.

۲-۲-۱- خوردگی حفره‌ای:

خوردگی حفره‌ای در جریان‌های سیال با سرعت کم و در درجه حرارت‌های کم (نزدیک به نقطه شبنم) در چاه‌های گاز مشاهده می‌شود. اغلب این حفرات در نواحی مجاور به آخال‌های غیر فلزی سطحی و یا فرورفتگی‌های ناشی از خوردگی تپه چاله‌ای آن هم به صورت کم و پراکنده مشاهده می‌شود. با افزایش درجه حرارت و فشار جزیی گاز CO_2 ، فلز نسبت به خوردگی حفره‌ای حساس‌تر می‌شود.

«اشمیت» و همکارانش مطالعات گسترده‌ای روی اثر درجه حرارت، غلظت یون کلرید، ویژگی‌های آنیون‌ها و کاتیون‌ها و همچنین اثر بازدارنده‌ها بر این نوع خوردگی در فشار ۵ بار CO_2 انجام دادند. [۴] آن‌ها نشان دادند که تمامی آلیاژهای مورد استفاده در محیط CO_2 دچار خوردگی حفره‌ای می‌شوند. «اشمیت» ادعا کرد حضور سرب می‌تواند با اشغال کردن مواضع آندی مانع از خوردگی‌های موضعی (از جمله خوردگی حفره‌ای) شود. از سوی دیگر «ویدم» و همکارانش نشان دادند که خوردگی حفره‌ای فولادهای ساده کربنی در محیط CO_2 ربطی به حضور یا عدم حضور یون کلرید ندارد. [۵] علی‌رغم تلاش‌های انجام شده در این زمینه، هنوز یون مهاجمی که مسؤول اصلی ایجاد این پدیده باشد به صورت قطعی معرفی نشده است. بحث بر روی عواملی که باعث ایجاد حفره و رشد آن می‌شوند ادامه دارد؛ لیکن دانشمندان و محققان به اجماع کلی در این زمینه نرسیده‌اند.

۲-۲-۲- خوردگی تپه چاله‌ای:

خوردگی تپه چاله ای (Mesa Attack) یکی از انواع خوردگی‌های موضعی است که تحت جریان کند و ملایم سیال به وجود می‌آید. این پدیده هنگامی اتفاق می‌افتد که چسبندگی لایه محافظ کربنات آهن که روی سطح فولاد تشکیل می‌شود توان تحمل دینامیک حرکت سیال را نداشته باشد. به این ترتیب فرورفتگی‌هایی با کف پهن و لبه‌های تیز ایجاد می‌شود که از قضا خوردگی در این