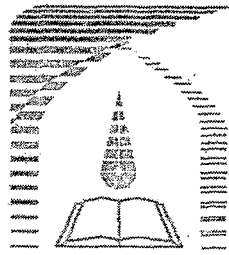


۱۱۲۷۷

الله
الرحمن
الرحيم

۱۱۲۳۱۱



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فنی مهندسی

بررسی رفتار خوردگی فولاد کم آلیاژی در محیطهای حاوی دی اکسید کربن و
در حضور اسیداستیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مواد گرایش خوردگی و حفاظت مواد

رضا کیارسی

استاد راهنما:

دکتر تقی شهبابی فراهانی

۱۳۸۸ / ۶ / ۱۶

انتهای اطلاعات در این مورد
تمت برآورد

اردیبهشت ماه ۱۳۸۸

۱۱۶۴۶۸



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

آقای رضا کیارسی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی رفتار خوردگی فولاد کم آلیاژی در محیط های حاوی CO_2 و در حضور اسید استیک در تاریخ ۱۳۸۸/۲/۱۶ 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 شهبازی فراهانی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر جابر نشاطی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر علیرضا صبور روح اقدم	دانشیار	 ۸۸-۲-۱۶
استاد ناظر	دکتر کوروش جعفرزاده	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علیرضا صبور روح اقدم	دانشیار	 ۸۸-۲-۱۶

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه / رساله مورد تایید است.

اعضای استاد راهنما:

آیین نامه چاپ پایان نامه‌های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه‌های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است، بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه 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 نگارنده رضا کیارسی در رشته مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد است که در سال ۱۳۸۸ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر تقی شهرابی فراهانی، مشاوره جناب آقای دکتر جابر نشاطی از آن دفاع شده است."

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

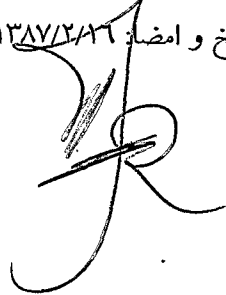
ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده زابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد 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 رضا کیارسی دانشجوی رشته مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت مواد مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: رضا کیارسی

تاریخ و امضا: ۱۳۸۷/۲/۲۶



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

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های 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، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱: حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه/رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲: انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳: انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه/رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

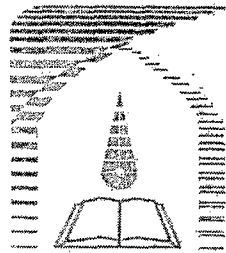
ماده ۴: ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

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 لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌شود.

نام و نام خانوادگی: رضا کیارسی

تاریخ و امضا: ۱۳۸۷/۲/۱۶





دانشگاه گیلان

دانشکده فنی مهندسی

بررسی رفتار خوردگی فولاد کم آلیاژی در محیطهای حاوی دی اکسید کربن و
در حضور اسیداستیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مواد گرایش خوردگی و حفاظت مواد

رضا کیارسی

استاد راهنما:

دکتر تقی شهرابی فراهانی

استاد مشاور:

دکتر جابر نشاطی

اردیبهشت ماه ۱۳۸۸

تقدیم به پدر و مادر عزیزم!

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی؛

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در سردترین روزگاران بهترین

پشتیبان است

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت

می‌گراید

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

تشکر و قدردانی:

وظیفه خود می‌دانم سپاسگزار تمام آنهایی باشم که در این دوره ارزشمند، بودنشان و امیدشان راهگشای من بود. اساتید عزیز و گرانقدر بخش مهندسی مواد، بخصوص جناب آقای دکتر شهرابی فراهانی که همواره، همراه و پشتیبان بنده نه تنها در طول مدت انجام این پایان نامه، بلکه در تمام دوره تحصیل بوده‌اند و همچنین از جناب آقای دکتر نشاطی که سمت مشاوره پروژه اینجانب برعهده ایشان بود، کمال تشکر را دارم و از راهنماییهای به موقع و سودمند ایشان استفاده‌های زیادی کردم و به هنگام نیاز برای حل مشکلات اینجانب از هیچ کمکی دریغ نورزیدند. برای ایشان آرزوی سلامتی، موفقیت و سر بلندی را دارم.

همچنین لازم می‌دانم از دوستان خود در آزمایشگاههای گروه خوردگی و حفاظت مواد بخصوص آقایان محمود علی اف خضرابی، صادق میرزا محمدی، فرزاد کارگر، احسان صائب‌نوری، سید احمد لاجوردی، بهزاد محمودی، حسین حسن‌نژاد، محمد خوشحال، صالح نوروزی و همچنین سرکار خانم آمنه قاسمی صمیمانه سپاسگزاری نمایم.

همچنین از سایر دوستان و آشنایان که به هر نحوی به من کمک کردند و من از ایشان در اینجا نامی نبرده‌ام عذرخواهی می‌کنم و کمال تشکر را از همه آن بزرگواران دارم.

چکیده

دی‌اکسیدکربن یکی از عمده‌ترین عوامل خوردگی در صنایع نفت و گاز است و نزدیک به یک سوم خسارتهای مالی و جانی در کنار الودگیهای زیست محیطی را به خوردگی ناشی از دی‌اکسیدکربن نسبت می‌دهند. نزدیک به نیم قرن است که تحقیقات بر جنبه‌های مختلف این نوع از خوردگی متمرکز شده‌است اما در این میان اسیداستیک کمتر مورد توجه قرار گرفته‌است. در این تحقیق سعی شده است تا به بررسی اثر اسیداستیک بر رفتار خوردگی فولاد کم‌آلیاژی پرداخته‌شود. با استفاده از سل شیشه‌ای استاندارد به بررسی رفتار خوردگی فولاد کم‌آلیاژی X70 در دما، pH و غلظتهای مختلف اسیداستیک پرداخته شد و از محاسبات ترمودینامیکی و آزمونهای الکتروشیمیایی از جمله پلاریزاسیون خطی، تافلی و همچنین روش امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که تمامی واکنشهای کاتدی انجام پذیر هستند اما در رابطه با واکنشهای آندی تنها واکنش تشکیل لایه $Fe(OH)_2$ محتمل است. دیده شد که در نمودار حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافلی در محیطهای حاوی اسیداستیک نرخ واکنش کاتدی تسریع می‌شود و تحت کنترل انتقال جرم است ولی واکنش آندی در حضور اسیداستیک دچار کندی خواهد شد. با استفاده از روش امپدانس مشخص گردید که افزایش نرخ خوردگی به جذب اسیداستیک بر روی سطح مربوط می‌شود و تشکیل لایه‌های سطحی و بخصوص $Fe(OH)_2$ در حضور اسیداستیک با مشکل مواجه خواهد شد. در تمامی غلظتها و همچنین دماهای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتیگراد احیای اسیداستیک رخ می‌هد و این واکنش کنترل کننده جریان کاتدی در فرایند خوردگی است. بعلاوه آنکه اولین لایه که در محیط تشکیل می‌شود لایه $Fe(OH)_2$ است.

واژه‌های کلیدی: خوردگی ناشی از دی‌اکسیدکربن، اسیداستیک، فولاد کم‌آلیاژی، روش پلاریزاسیون تافلی، روش امپدانس الکتروشیمیایی.

فهرست مطالب

۱	فصل ۱: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۵	فصل ۲: مروری بر منابع
۶	۱-۲- مقدمه
۷	۲-۲- اصول خوردگی ناشی از دی‌اکسیدکربن
۷	۱-۲-۲- اسیدکربنیک و خوردگی ناشی از آن
۹	۲-۲-۲- مکانیزمهای خوردگی ناشی از دی‌اکسیدکربن
۹	۱-۲-۲-۲- مکانیزم دی‌وارد-میلیامز
۹	۲-۲-۲-۲- مکانیزم اشمیت-روتمن
۱۰	۳-۲-۲-۲- مکانیزم ویکووسکی
۱۰	۴-۲-۲-۲- مکانیزم داوسون-زائویا
۱۰	۵-۲-۲-۲- مکانیزم نزیچ
۱۱	۶-۲-۲-۲- مکانیزم دایالان
۱۲	۷-۲-۲-۲- مکانیزم پاتس
۱۲	۸-۲-۲-۲- مکانیزم هانگ
۱۴	۳-۲- عوامل موثر بر خوردگی ناشی از دی‌اکسیدکربن
۱۴	۱-۳-۲- اثر فشار جزئی دی‌اکسیدکربن
۱۵	۲-۳-۲- اثر دما
۱۶	۳-۳-۲- اثر pH
۱۶	۴-۳-۲- اثر تلاطم محلول
۱۷	۵-۳-۲- اثر فوق اشباع
۱۸	۶-۳-۲- اثر لایه‌های سطحی
۱۹	۷-۳-۲- اثر اسیداستیک
۲۹	۴-۲- نتیجه‌گیری
۳۰	فصل ۳: روش تحقیق
۳۱	۱-۳- مقدمه
۳۱	۲-۳- مواد مورد استفاده در آزمایشها
۳۱	۱-۲-۳- الکتروود نمونه
۳۲	۲-۲-۳- محلول آزمایش
۳۳	۱-۲-۲-۳- دمای محلول آزمایش
۳۳	۲-۲-۲-۳- pH محلول آزمایش
۳۳	۳-۲-۲-۳- سرعت محلول آزمایش
۳۳	۳-۳- روشهای الکتروشیمیایی
۳۴	۱-۳-۳- روش پلاریزاسیون خطی

۳-۳-۲- روش پلاریزاسیون تافلی ۳۴

۳-۳-۳- روش امپدانس الکتروشیمیایی ۳۴

فصل ۴: نتایج و تفسیر آنها ۳۶

۴-۱- مقدمه ۳۷

۴-۲- نتایج حاصل از آزمونهای انجام شده در $pH=3$ و مدت زمان دو ساعت ۳۷

۴-۳- بررسی اثر اسیداستیک بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد کم آلیاژی در محلول هوازدایی شده توسط نیتروژن (غلظتهای صفر و

۱۰۰ ppm اسیداستیک، مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتی گراد، سرعت چرخش $2000\ rpm$ و $pH=4$) ۳۷

۴-۴- بررسی اثر دی اکسیدکربن بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد کم آلیاژی در محلول اشباع از دی اکسیدکربن در مقایسه با محلول

هوازدایی شده توسط نیتروژن (مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتی گراد، سرعت چرخش $2000\ rpm$ و $pH=4$) ۷۱

۴-۵- بررسی اثر اسیداستیک بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد کم آلیاژی در محلول اشباع از دی اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی-

گراد و سرعت چرخش $1000\ rpm$ (غلظتهای صفر و $500\ ppm$ اسیداستیک) ۷۵

۴-۶- بررسی اثر غلظت اسیداستیک بر رفتار الکتروشیمیایی فولاد کم آلیاژی در محلول اشباع از دی اکسیدکربن در دمای ۲۰ درجه

سانتی گراد و شرایط ساکن (غلظتهای صفر تا $500\ ppm$ اسیداستیک) ۸۳

فصل ۵: جمع بندی و پیشنهادها ۸۸

۵-۱- نتیجه گیری ۸۹

۵-۲- پیشنهادها ۹۰

مراجع ۹۱

فهرست اشکال

- شکل (۱-۲) انتقال جرم پروتون و اسیدکربنیک از میان لایه مرزی به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت خوردگی ۱۲
- شکل (۲-۲) اثر فشار جری دی اکسیدکربن بر نرخ خوردگی ۱۵
- شکل (۳-۲) منحنیهای پلاریزاسیون فولاد N80 در محیط دی اکسیدکربن یک درصد وزنی در غلظتهای مختلف اسیداستیک. ۲۶
- شکل (۴-۲) منحنیهای امپدانس فولاد N80 در محیط دی اکسیدکربن یک درصد وزنی در غلظتهای مختلف اسیداستیک ۲۷
- شکل (۵-۲) منحنیهای پلاریزاسیون فولاد X65 در محیط دی اکسیدکربن ۳ درصد وزنی در سرعت 3000 rpm و غلظتهای مختلف اسیداستیک ۲۸
- شکل (۶-۲) منحنیهای امپدانس فولاد X65 در محیط دی اکسیدکربن ۳ درصد وزنی و غلظتهای مختلف اسیداستیک الف) ساکن ب) سرعت 3000 rpm ۲۹
- شکل (۱-۴) نمودارهای پلاریزاسیون تافلی فولاد کم آلیاژی در محیطهای اشباع از آرگون و دی اکسیدکربن در شرایط ساکن، دمای محیط و $pH=3$ ۳۸
- شکل (۲-۴) نمودارهای پلاریزاسیون تافلی فولاد کم آلیاژی در محیط اشباع از دی اکسیدکربن و غلظتهای ۱۰ تا 500 ppm اسیداستیک در شرایط ساکن، دمای محیط و $pH=3$ ۳۸
- شکل (۳-۴) نمودار نایکوئیست فولاد کم آلیاژی در محیط هوازداپی شده با آرگون، $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت و شرایط ساکن ۴۹
- شکل (۴-۴) نمودار بد(فرکانس- زاویه فاز) فولاد کم آلیاژی در محیط هوازداپی شده با آرگون، $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت و شرایط ساکن ۴۹
- شکل (۵-۴) مدار معادل استفاده شده جهت شبیه سازی فرایند در محیط هوازداپی شده آرگون، $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت ۵۰
- شکل (۶-۴) نمودارهای امپدانس در محیط هوازداپی شده با آرگون. الف) نایکوئیست ب) بد(فرکانس- زاویه فاز) ۵۱
- شکل (۷-۴) نمودار نایکوئیست بدست آمده در محیط اشباع از دی اکسیدکربن، به همراه نتایج حاصل از شبیه سازی آن در $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت، شرایط ساکن و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۵۲
- شکل (۸-۴) نمودارهای امپدانس در محلول اشباع از دی اکسیدکربن، $pH=3$ مدت زمان ۲ ساعت، شرایط ساکن و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد الف) بد امپدانس ب) بد زاویه فاز ۵۳
- شکل (۹-۴) نمودارهای حاصل از اندازه گیری امپدانس در محلول اشباع از دی اکسیدکربن و در غلظتهای 50 و 100 ppm اسیداستیک در $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت، شرایط ساکن و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۵۴
- شکل (۱۰-۴) مدار معادل استفاده شده جهت ارائه نتایج در غلظت 50 ppm اسیداستیک، $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت ۵۶
- شکل (۱۱-۴) نمودارهای بد زاویه فاز حاصل از اندازه گیری امپدانس در محلول اشباع از دی اکسیدکربن و در غلظت 50 ppm در $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت، شرایط ساکن و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۵۷
- شکل (۱۲-۴) نمودارهای حاصل از اندازه گیری امپدانس در محلول اشباع از دی اکسیدکربن در 500 ppm اسیداستیک، $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت، شرایط ساکن و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۵۸
- شکل (۱۳-۴) مدار معادل جهت ارائه نتایج در غلظت 500 و 200 ppm اسیداستیک، $pH=3$ ، مدت زمان ۲ ساعت ۶۰
- شکل (۱۴-۴) نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون خطی فولاد X70 در محلول هوازداپی شده توسط نیتروژن (غلظتهای صفر و 100 ppm اسیداستیک، مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتی گراد، سرعت چرخش 2000 rpm و $pH=4$) ۶۲

- شکل (۴-۱۵) نمودار پلاریزاسیون تافلی در محلول نیتروژن (غلظتهای صفر و ۱۰۰ ppm اسیداستیک، زمان ۲۴ ساعت، ۶۰ C و $pH = 4$)..... ۶۳
- شکل (۴-۱۶) نمودارهای نایکوئیست حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محیط نیتروژن خالص (مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و $pH = 4$)..... ۶۵
- شکل (۴-۱۷) نمودارهای بد زاویه فاز حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محیط نیتروژن خالص مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و $pH = 4$)..... ۶۵
- شکل (۴-۱۸) نمودار نایکوئیست حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محیط نیتروژن حاوی ۱۰۰ ppm اسیداستیک، ساعت صفر آزمایش، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و $pH = 4$)..... ۶۷
- شکل (۴-۱۹) نمودارهای نایکوئیست حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محیط نیتروژن حاوی ۱۰۰ ppm اسیداستیک، ساعت‌های ششم تا چهاردهم آزمایش، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و $pH = 4$)..... ۶۸
- شکل (۴-۲۰) نمودارهای نایکوئیست حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محیط نیتروژن حاوی ۱۰۰ ppm اسیداستیک، ساعت‌های شانزدهم تا بیست و دوم آزمایش، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و $pH = 4$)..... ۶۸
- شکل (۴-۲۱) روند تغییرات مقاومت پلاریزاسیون در محلول نیتروژن خالص و حاوی ۱۰۰ ppm اسیداستیک با گذشت زمان. ۷۰
- شکل (۴-۲۲) روند تغییرات ضخامت لایه دوگانه الکتریکی در محلول نیتروژن خالص و حاوی ۱۰۰ ppm اسیداستیک با گذشت زمان..... ۷۰
- شکل (۴-۲۳) نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون خطی فولاد X70 در محلولهای هوازدایی شده توسط نیتروژن و دی-اکسیدکربن (مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و $pH = 4$)..... ۷۱
- شکل (۴-۲۴) نمودار پلاریزاسیون تافلی در محیطهای هوازدایی شده نیتروژن و اشباع از دی‌اکسیدکربن (مدت زمان ۲۴ ساعت، ۶۰ C و $pH = 4$)..... ۷۱
- شکل (۴-۲۵) نرخ خوردگی فولاد کم‌الیازی در محلول اشباع از دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm (غلظتهای صفر و ۵۰۰ ppm اسیداستیک)..... ۷۵
- شکل (۴-۲۶) نمودارهای حاصل از پلاریزاسیون تافلی در محلول اشباع از دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm (غلظتهای صفر و ۵۰۰ ppm اسیداستیک)..... ۷۵
- شکل (۴-۲۷) روند تغییر پتانسیل واکنشهای کاتدی خوردگی با زمان در محیط محیط اشباع دی‌اکسیدکربن حاوی ۵۰۰ ppm اسیداستیک..... ۷۷
- شکل (۴-۲۸) منحنی های نایکوئیست حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محلول دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm..... ۷۷
- شکل (۴-۲۹) منحنی های بد فاز حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محلول دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm..... ۷۸
- شکل (۴-۳۰) مدار معادل استفاده شده جهت شبیه‌سازی فرایند در در محلول دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm..... ۷۸
- شکل (۴-۳۱) مدار معادل استفاده شده جهت شبیه‌سازی فرایند در در محلول دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm..... ۷۸

- شکل (۳۲-۴) مدار معادل استفاده شده جهت شبیه‌سازی فرایند در در محلول دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش 1000 rpm ۷۹
- شکل (۳۳-۴) مدار معادل استفاده شده جهت شبیه‌سازی فرایند در محلول 500 ppm اسیداستیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش 1000 rpm ۷۹
- شکل (۳۴-۴) نمودارهای پلاریزاسیون تافلی فولاد کم‌الیازی در محیط دی‌اکسیدکربن خالص و همچنین غلظتهای صفر تا 500 ppm اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۳
- شکل (۳۵-۴) منحنی‌های نایکوژیست حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محلول دی‌اکسیدکربن خالص و همچنین غلظتهای مختلف اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۵
- شکل (۳۶-۴) منحنی‌های بد فاز حاصل از اندازه‌گیری امپدانس در محلول دی‌اکسیدکربن خالص و همچنین غلظتهای مختلف اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۵
- شکل (۳۷-۴) مدار معادل استفاده شده جهت ارائه نتایج در محلول دی‌اکسیدکربن خالص و همچنین غلظتهای مختلف اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۶
- شکل (۳۸-۴) روند تغییرات ضخامت لایه دوگانه با افزایش مدت زمان آزمایش در محلول دی‌اکسیدکربن خالص و غلظتهای مختلف اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۶
- شکل (۳۹-۴) روند تغییرات مقاومت پلاریزاسیون با افزایش مدت زمان آزمایش در محلول دی‌اکسیدکربن خالص و غلظتهای مختلف اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۶

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی اسیداستیک ۴
- جدول (۱-۲) حلالیت دی‌اکسیدکربن و اکسیژن در PCO_2 برابر با 760 mmHg ۷
- جدول (۱-۳) ترکیب شیمیایی فولاد کم‌آلیاژی مورد استفاده در آزمایشها ۳۱
- جدول (۲-۳) مقدار اسیداستیک اضافه‌شده به سل آزمایش و غلظت آن در محلول آزمایش ۳۳
- جدول (۳-۳) مشخصات کلی آزمایشها الکتروشیمیایی ۳۵
- جدول (۱-۴) پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از پلاریزاسیون تافلی در محیطهای هوازادایی شده توسط آرگون، اشباع از دی-اکسیدکربن و غلظتهای مختلف اسیداستیک ۴۱
- جدول (۲-۴) فرمول محاسبه ثوابت تعادلی واکنشها ۴۲
- جدول (۳-۴) انرژی آزاد گیبس اجزای مختلف ۴۳
- جدول (۴-۴) غلظت یون استات در غلظتهای مختلف اسیداستیک ۴۵
- جدول (۵-۴) پتانسیل استاندارد واکنشهای آندی ۴۷
- جدول (۶-۴) پتانسیل واکنش $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$ در غلظتهای مختلف اسیداستیک ۴۷
- جدول (۷-۴) پتانسیل واکنشهای آندی در حضور اسیداستیک ۴۸
- جدول (۸-۴) پارامترهای مدار در محیط هوازادایی شده با آرگون، $pH = 3$ مدت زمان ۲ ساعت ۵۱
- جدول (۹-۴) مقدار ظرفیت خازنی حاصل از رابطه براگ در محیط هوازادایی شده با آرگون، $pH = 3$ ، مدت زمان ۲ ساعت ۵۲
- جدول (۱۰-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در محلول اشباع از دی‌اکسیدکربن، $pH = 3$ ، مدت زمان ۲ ساعت ۵۴
- جدول (۱۱-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در غلظت 10 ppm ۵۶
- جدول (۱۲-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در غلظت 50 ppm ۵۷
- جدول (۱۳-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در غلظت 50 ppm اسیداستیک در ساعتهای صفر تا دوم آزمایش ۵۸
- جدول (۱۴-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در غلظت 500 و 200 ppm ۶۰
- جدول (۱۵-۴) پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از نمودار پلاریزاسیون تافلی در محلول نیتروژن (غلظتهای صفر و 100 ppm اسیداستیک، زمان ۲۴ ساعت، 60°C و $pH = 4$) ۶۲
- جدول (۱۶-۴) پارامترهای مدار در محیط نیتروژن خالص (مدت انجام آزمایش ۲۴ ساعت، دما 60 درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش 2000 rpm و $pH = 4$) ۶۶
- جدول (۱۷-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در محیط نیتروژن حاوی 100 ppm اسیداستیک، ساعت صفر آزمایش، دما 60 درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش 2000 rpm و $pH = 4$ ۶۸
- جدول (۱۸-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در محیط نیتروژن حاوی 100 ppm اسیداستیک، ساعتهای ششم تا چهاردهم آزمایش، دما 60 درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش 2000 rpm و $pH = 4$ ۶۹
- جدول (۱۹-۴) پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی در محیط نیتروژن حاوی 100 ppm اسیداستیک، ساعتهای شانزدهم تا بیست و دوم آزمایش، دما 60 درجه سانتی‌گراد، سرعت چرخش 2000 rpm و $pH = 4$ ۷۰
- جدول (۲۰-۴) پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از نمودار پلاریزاسیون تافلی در محلول اشباع از دی‌اکسیدکربن و محلول هوازادایی شده با نیتروژن (زمان ۲۴ ساعت، 60°C و $pH = 4$) ۷۲

- جدول (۲۱-۴) پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از نمودار پلاریزاسیون تافلی در محلول اشباع از دی‌اکسیدکربن (غلظتهای صفر و ۵۰۰ ppm اسیداستیک، زمان ۲۴ ساعت، 60°C ، سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm)..... ۷۶
- جدول (۲۲-۴) نتایج حاصل از شبیه سازی در در محلول دی‌اکسیدکربن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm..... ۸۰
- جدول (۲۳-۴) نتایج حاصل از شبیه سازی در در محلول ۵۰۰ ppm اسیداستیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ rpm..... ۸۰
- جدول (۲۴-۴) یونهای موجود در محلول به همراه ضریب نفوذ آنها..... ۸۱
- جدول (۲۵-۴) پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون تافلی فولاد کم‌الیازی در محیط دی‌اکسیدکربن خالص و همچنین غلظتهای صفر تا ۵۰۰ ppm اسیداستیک در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط ساکن..... ۸۴

فصل ۱:

مقدمه

۱-۱- مقدمه

خوردگی ناشی از دی اکسیدکربن در حضور اسیداستیک به عنوان عامل اصلی در تخریب زودرس خطوط لوله ساخته شده از فولاد ساده کربنی شناخته می شود. از آنجا که دی اکسیدکربن گازی اسیدی است، در حضور آب اسیدکربنیک تولید خواهد کرد. نمک موجود در سازندهای نفتی عمدتاً کلریدسديم می باشد، اما حاوی یونهای دیگری از جمله پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سولفات و همچنین اسیدهای آلی که شایعترین آنها اسیداستیک است، نیز می باشد. تخریبهای زودرس و شکستهای ناگهانی علاوه بر میلیونها دلار خسارت مالی، شامل خسارات جانی و همچنین آلودگیهای زیست محیطی نیز می باشند [۱]. از میان هزاران ماده مهندسی موجود، فولاد ساده کربنی یا کم آلیاژی معمولاً به دلایلی از جمله دسترسی آسان در اغلب کشورها، جوش پذیری خوب، خواص مکانیکی مطلوب و قیمت تمام شده به مراتب کمتر آن نسبت به آلیاژهای مقاوم به خوردگی (فاکتوری بسیار مهم) گزینه ای است که برای خطوط انتقال گاز و نفت مورد استفاده قرار می گیرد. از آنجا که فولاد کم آلیاژی تمایل زیادی به خوردگی در محیطهای حاوی دی اکسیدکربن و اسیدهای آلی از جمله اسیداستیک دارد، ضروری است تا شرایطی که در آن اسیداستیک منجر به خوردگی می شود، بیشتر مورد بررسی قرار گیرد. اسیداستیک شایعترین اسید آلی در نمکهای مناطق نفتخیز است. در جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی اسیداستیک خالص نشان شده است. ترکیب شیمیایی آب سازند، خوردگی را با تحت تاثیر قرار دادن شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی واکنشهای حاکم بر آن کنترل می کند، تحقیقات اولیه که آغاز آنها به سال ۱۹۵۰ میلادی باز می گردد، شامل در معرض محلول قرار دادن نمونه های پولیش شده در مدت زمانهای کوتاه بود که نتایج این آزمایشها، تفاوت های چندانی ما بین خوردگی ناشی از دی اکسیدکربن در شرایط حضور و عدم حضور اسیداستیک نشان ندادند. بدین ترتیب بود که برای مدت زمانی طولانی اثر اسیدهای آلی بر خوردگی ناشی از دی اکسیدکربن به دست فراموشی سپرده شده بود. از آن زمان تا کنون، تحقیقات فراوانی جهت بررسی اثر اسیداستیک در شرایط آزمایشگاهی و میدانی انجام گرفته است تا مشخص شود که اسیداستیک در محیطهای دی اکسیدکربن چه نقشی خواهد داشت؟ با انجام آزمایشها مشخص شده است عامل اصلی در افزایش نرخ خوردگی، اسیداستیک تجزیه نشده است و نه غلظت کل اسیداستیک که به سیستم افزوده می شود. وجود اسیدهای آلی، اولین بار در سال ۱۹۴۴ میلادی کشف شد، اما در آن زمان

عباراتی از جمله اسیدهای آلی تجزیه نشده و یا تا حدودی تجزیه شده معنای چندانی نداشتند زیرا آنالیزهای اولیه بر اساس وزن مولکولی، امکان و اجازه تمایز اسیدهای آلی از جمله اسیداستیک، اسیدپروپونیک، اسیدبوتیریک و غیره را میسر نمی ساخت. امروزه، مفهوم وجود چنین ترکیباتی، چه به صورت تجزیه شده و چه به صورت تجزیه نشده بهتر درک شده است. گرچه، آنالیز نمکهای مناطق نفتخیز جهت شناسایی آنیونها و کاتیونها، خصوصاً بی کربناتها در حضور استاتها، کماکان برای آزمایشگاهها با مشکلاتی همراه است [۲]. به علاوه، با افزایش تحقیقات زمین شناسی که منجر به کشف ذخایر نفتی فراساحلی شده است، شرکت های نفتی تمایل دارند با استفاده از اتصال چندین خط لوله به یک خط لوله اصلی، مواد استخراج شده از سازندهای هیدروکربنی را به پالایشگاهها و واحدهای تفکیک و جداسازی برسانند. در این شرایط، خط لوله مزبور تحت تاثیر سیال چندفازی و محیطهای با پتانسیلهای خوردگی مختلف قرار می گیرد و در مسیری که سیال تا پالایشگاه پشت سر می گذارد، خط لوله انتقال سیال، با مکانیزمها و سرعت های متفاوتی از خوردگی روبرو خواهد شد. در خلال تولید اولیه از یک چاه معمولاً مخلوطی چندفازی که شامل یک فاز نفتی و یک فاز گازی حاوی هیدروکربنهای طبیعی و نیتروژن است، بدست خواهد آمد. علاوه بر آن نمکهایی با غلظتهای کم نیز وجود دارند که رفته رفته و با افزایش عمر چاه بر غلظت آنها افزوده خواهد شد. در فاز نفتی بالا آمده از درون چاه مخلوطی از ترکیبات آلی از جمله پارافینها، واکسها و اسیدهای آلی نیز به چشم خواهند خورد. در دو دهه اخیر، تحقیقات در صنایع نفت و گاز بر روی خوردگی ناشی از دی اکسیدکربن معروف به «خوردگی شیرین»^۱ با تکیه بر اثر عوامل مختلفی از جمله فشار جزئی دی اکسیدکربن، دما، pH و شرایط هیدرودینامیکی سیستم معطوف شده است که در این میان فشار جزئی دی اکسیدکربن یکی از مهمترین پارامترها در میزان خوردگی محیط به شمار می رود. اما رابطه ای که به درستی به تخمین خوردگی بر حسب فشار جزئی دی اکسیدکربن پردازد، وجود ندارد. بر اساس مشاهدات میدانی دریافت شده که سیالات غنی از دی اکسیدکربن با فشار جزئی دی اکسیدکربن در حدود ۵ الی ۱۰ بار، صرف نظر از غلظت اسیداستیک همیشه خورنده می باشند. اما در فشار جزئی پایین تر در زمانی که در حدود $6 ppm$ تا $60 ppm$ اسیداستیک موجود باشد، نرخ خوردگی قابل ملاحظه ای مشاهده می شود که همین مطلب از دلایل بررسی اثر اسیداستیک در تحقیق حاضر است. در تحقیق حاضر سعی شده است با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی از جمله روش امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون خطی و پلاریزاسیون تافلی به ارزیابی رفتار فولاد کم آلیاژی در محیطهای دی اکسیدکربن خالص و

^۱ Sweet Corrosion

همچنین حاوی اسیداستیک پرداخته شود که با توجه به تحقیقات انجام شده بر زوی خوردگی ناشی از دی-اکسیدکربن در حضور اسیداستیک که در فصل دوم تحت عنوان مروری بر منابع آورده شده است، استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی در زمینه خوردگی ناشی از دی اکسیدکربن کمتر مورد استفاده قرار گرفته است. آزمایشها در سل شیشه‌ای استاندارد و با استفاده از الکتروود چرخان انجام شدند و متغیرهایی از جمله دما، غلظت اسیداستیک و سرعت محلول مورد مطالعه قرار گرفتند. در فصل دوم به ارائه تحقیقات گذشته در زمینه خوردگی ناشی از دی اکسیدکربن و همچنین در حضور اسیداستیک اشاره شده است. در فصل سوم به جزئیات مواد، تجهیزات و روش انجام آزمایشها پرداخته شده است و فصل چهارم به نتایج حاصل و تحلیل آنها اختصاص یافته است. در پایان نیز نتیجه گیری کلی و پیشنهادات ارائه شده اند.

جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی اسیداستیک [۳]

اسیداستیک، اسید اتانوئیک، اسید پروکسیلیک متان	نامهای رایج
۶۴-۱۹-۷	شناسه بر اساس CAS
۶۰/۰۵	وزن مولکولی
CH_3COOH	فرمول شیمیایی
شفاف، بیرنگ	نمای ظاهری
شیشه به سرکه غلیظ	رایحه متصاعد شده
کامل	حلالیت
۲/۴	pH (محلول ۱ مولار)
۱۱۸°C	دمای تبخیر
۱/۸۷ gr/cc	چگالی بخار در فشار ۱ bar و دمای ۱۱۸°C
۴۲۷°C	دمای خود اشتعالی
۱۰ ppm	حد مجاز موجود در هوا
۱/۵ KPa	فشار بخار (در ۲۰°C سانتی گراد)
۲/۱	چگالی بخار نسبی (نسبت به هوا=۱)
۱/۰۵ (gr / cc)	چگالی (نسبت به آب=۱)