

بررسی تاثیر میزان حفاظت کاتدی بر خوردگی فولاد API X52 در زیر پوشش جدا شده

علی فاتحی^۱، عبدالمجید اسلامی^{۲*}، محمدعلی گل‌عذار^۳، امین کاویان^۴، سید داوود طاوسی^۵، کیوان رئیسی^۶

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

^۴ کارشناس شرکت گاز استان اصفهان.

* نویسنده مسئول: m.eslami@cc.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱

چکیده

در این پژوهش به بررسی تاثیر میزان پتانسیل حفاظت کاتدی اعمالی، بر خوردگی در زیر پوشش جدا شده از سطح فولاد خط لوله API-X52 پرداخته شده است. بدین منظور تجهیز آزمایشگاهی که بتواند تاثیر میزان حفاظت کاتدی بر خوردگی فولاد خط لوله در شرایط اعمال پتانسیل‌های مختلف حفاظت کاتدی در زیر پوشش جدا شده شبیه سازی کند، ساخته شد. سپس در محلول شبیه سازی شده خاک C2 (که محلولی با pH نزدیک به خنثی است که گاز ۵٪ CO₂/N₂ در آن دمیده شده است) کوپن‌هایی از جنس فولاد خط لوله X52 در زیر پوشش جدا شده قرار داده شدند. نتایج نشان داد که به طور کلی با افزایش میزان پتانسیل حفاظت کاتدی، عمق حفاظت در زیر پوشش بلند شده افزایش و نرخ خوردگی کاهش می‌یابد. تغییرات pH در زیر پوشش جدا شده تابعی از مقدار پتانسیل حفاظت، و همچنین فاصله از دهانه پوشش جدا شده بود. میزان پتانسیل حفاظتی در زیر پوشش با گذشت زمان افزایش جزئی از خود نشان داد. بر خلاف روند کلی و مورد انتظار، نرخ خوردگی در پتانسیل حفاظت VSCE -۷۵۰ mV در زیر پوشش جدا شده در برخی از نقاط بیشتر از حالت پتانسیل مدار باز بود. این امر با توجه به اسیدی‌تر بودن محلول به طور موضعی در زیر پوشش جدا شده در این نقاط قابل توجیه بود. تصاویر میکروسکوپی در تطابق با نتایج تغییرات وزنی بودند و وقوع خوردگی موضعی و یکنواخت در زیر پوشش جدا شده را نشان دادند.

کلمات کلیدی: پوشش جدا شده، حفاظت کاتدی، خوردگی، فولاد خط لوله؛

Effect of Cathodic Protection on Corrosion of X-52 Pipeline Steel under Disbonded Coating

A. Fatehi ¹, A. Eslami ^{2*}, M. A. Golozar ³, A. kavian ⁴, S.D. Tavoosi ⁴, K. Reisi ³

¹ Master student in Materials Science and Engineering, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

² Assistant professor of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

³ Full professor of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

⁴ Isfahan gas company.

* Corresponding Author: m.eslami@cc.iut.ac.ir

Submission: 2016, 08, 19 Acceptance: 2017, 01, 30

Abstract

This study investigates the effect of cathodic protection level, on corrosion of X-52 pipeline steel under simulated coating disbondment. In this regard, an experimental setup which could simulate the effect of different levels of Cathodic Protection (CP) on corrosion under disbonded coating was built. Then using C2 solution (which is a solution with near-neutral pH that CO₂/N₂ is purged in it) coupons made from X-52 pipeline steel were placed under the simulated coating disbondment. Results showed with increasing the level of cathodic protection under simulated coating disbondment the depth of protection increased, while corrosion decreased. The pH changes under the simulated coating disbondment was a function of level of CP and also the distance from the disbonded coating Open Mouth. Cathodic protection level was increased slightly, by past the time. Corrosion rate when applying a CP of -750 mVSCE was close to that when no CP was applied (OCP). This was explained by the more acidic condition being formed locally at these points. Microscopic figures where in accordance with the weight loss measurements and showed both uniform and localized corrosion occurring under the simulated coating disbondment.

Keywords: Disbonded Coating, Cathodic Protection, Corrosion, Pipeline Steel;

مقدمه

هر ساله میلیون‌ها لیتر محصولات نفت و گاز توسط خطوط لوله جابجا می‌شوند. در این راستا کشور ایران دارای بزرگ‌ترین شبکه انتقال به وسیله خطوط لوله در خاورمیانه می‌باشد [۱]. در اکثر مواقع برای حفاظت از خوردگی در سطوح خارجی لوله‌های مدفون در خاک هم‌زمان از دو روش اعمال حفاظت کاتدی و پوشش عایق استفاده می‌گردد، هر چند که یک پوشش مناسب اگر به صورت صحیح و بی نقص بر روی لوله اعمال گردد به تنهایی می‌تواند از خوردگی لوله در خاک جلوگیری به عمل آورد. محققین بسیاری به بررسی خوردگی در خطوط لوله مدفون در خاک پرداخته‌اند. نتایج نشان داده‌است که انواع خوردگی از جمله خوردگی شیاری [۲]، خوردگی میکروبی [۳ و ۴] و خوردگی توام با تنش [۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰] در این شرایط رخ خواهد داد. پوشش‌های گوناگونی بر روی فولادهای خط لوله در طی سالیان گذشته اعمال شده‌اند. برخی از این پوشش‌ها به گونه‌ای هستند که مشکلات کمتری از بعد خوردگی در هنگام کاربرد آن‌ها دیده شده‌است. دلیل این امر این است که با جریان حفاظت کاتدی را از خود عبور می‌دهند، و یا اینکه از سطح فولاد به طور کلی کنده می‌شوند، لذا سطح فولاد در معرض حفاظت کاتدی به طور مستقیم قرار می‌گیرد. این پوشش‌ها به پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی معروف هستند. پوشش‌های از نوع ^۱ FBE در این گروه قرار می‌گیرند. از طرفی گروهی دیگر از پوشش‌ها معروف به پوشش‌های عایق‌کننده در برابر حفاظت کاتدی ^۲ هستند. این نوع پوشش‌ها، چنانچه به دلیل خسارات مکانیکی در هنگام نصب و بهره‌برداری و یا در اثر حفاظت کاتدی نامناسب و بیش از حد استاندارد، آسیب ببینند، رطوبت یا آب زیر زمین ^۳ می‌تواند به زیر پوشش نفوذ نماید و اصطلاحاً آن را از سطح

فولاد جدا نماید به طوری که شیاری در زیر پوشش که حاوی محلول گیر افتاده شده‌است، ایجاد می‌شود (شکل ۱). پوشش‌های پلی اتیلنی ^۴ حاوی چنین ویژگی‌هایی هستند. این نوع پوشش‌ها از حوالی سال ۱۹۵۰ در آمریکای شمالی و سپس در سایر نقاط جهان مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که در ایران نیز مقدار قابل توجهی از خطوط لوله حاوی چنین نوع پوشش‌هایی هستند.

علی‌رغم گستردگی بکارگیری پوشش‌های عایق در برابر حفاظت کاتدی، تحقیقات محدودی در زمینه درک وقوع خوردگی در زیر این پوشش‌ها وقتی که پوشش اتصال خود را با سطح فولاد از دست می‌دهد و محلول در شیار ایجاد شده نفوذ می‌کند انجام شده‌است. در این زمینه وانگ و همکارانش نشان دادند که در اثر افزایش میزان حفاظت کاتدی اعمالی، رسانایی محلول زیر پوشش به صورت خطی افزایش می‌یابد [۱۲]. سانگ و سرایدر نشان دادند که حفاظت کاتدی بسته به میزان اعمالی آن در دهانه شیار می‌تواند پیل‌های غلظتی ناشی از اکسیژن را کاهش داده و یا حذف نماید [۲]. سانگ خوردگی فولاد را در زیر پوشش جدا شده مدل سازی ریاضی نمود و ادعا کرد حتی یک پوشش نفوذ پذیر جدا شده از سطح فولاد، در شرایط کافی بودن حفاظت کاتدی می‌تواند از خوردگی آن ممانعت نماید [۱۳]. با توجه به تغییرات pH و پتانسیل در زیر پوشش‌های جدا شده از فولاد تحت حفاظت کاتدی، امکان بوجود آمدن شرایط خوردگی توام با تنش و یا خوردگی میکروبی در این ناحیه وجود دارد. اسلامی و همکارانش در پژوهشی به بررسی شرایط خوردگی توام با تنش در زیر پوشش‌های جدا شده از فولادهای خط لوله مدفون در خاک پرداختند و نشان دادند در شرایطی که کمترین میزان حفاظت کاتدی وجود دارد حفرات عمیق‌تر بوده و شروع ترک و وقوع خوردگی تنشی از سطح و یا



شکل ۱- پوشش جدا شده از سطح خارجی لوله [۱۱].

از آب‌های زیر زمینی که دارای pH نزدیک به خنثی می‌باشد استخراج شده‌است و در بسیاری از تحقیقات مرتبط با خوردگی فولادهای خط لوله مورد استفاده قرار گرفته‌است [۱۴]. جهت ایجاد شرایطی مشابه با شرایط خاک در زیر زمین، گاز $\text{CO}_2/5\%\text{N}_2$ دو روز قبل استفاده و در حین استفاده به درون محلول C2 دمیده شد. گاز CO_2 در مقادیری بین (۲۰-۵)٪ می‌تواند در محیط زیر خاک در اثر تجزیه مواد آلی وجود داشته‌باشد [۱۶ و ۱۷].

۳-۲- تجهیز مورد استفاده برای شبیه سازی پوشش جدا شده از روی فولاد خط لوله

برای شبیه سازی شرایط پوشش جدا شده از سطح لوله تجهیزیهی ساخته شد. شماتیک آن در شکل ۳ نشان داده شده‌است. تعداد ۱۰ کوپن در درون شیار قرار گرفت که توسط پوشش پلی اتیلن از محیط اطراف جدا شد. کوپن‌ها از ۱ تا ۱۰ بر اساس میزان فاصله از دهانه شیار شماره گذاری شدند. کوپن‌ها با یکدیگر در تماس بوده، لذا مقاومت الکتریکی بین نمونه اول و نمونه انتهایی شیار (کوپن شماره ۱۰) صفر بود. تعداد ۴ درگاه (Port) بر روی پوشش برای اندازه گیری پتانسیل و pH تعبیه شد. برای اندازه گیری pH از دستگاه Crison basic 20 استفاده شده‌است. میزان فاصله پوشش جدا شده تا سطح نمونه‌ها برابر مقدار ثابت ۳ میلی‌متر در نظر گرفته شد.^۱ با توجه به اینکه اندازه گیری‌های پتانسیل حفاظت در صنعت در سطح فولاد خط لوله می‌باشد (نه زیر پوشش جدا شده)، مقدار مختلفی از پتانسیل حفاظت شامل ۱۲۰۰-، ۸۷۰- و ۷۵۰- میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل در محل دهانه شیار شبیه سازی شده اعمال شده‌است. در این تحقیق به راهگاه ورود محلول به زیر پوشش و محل اعمال حفاظت کاتدی دهانه شیار^۲ گفته می‌شود. شکل ۲ دهانه شیار در پوشش جدا شده از سطح فولاد را نشان می‌دهد. امکان ورود محلول تنها از طریق دهانه شیار میسر بوده و محلول وارد شده در فضای بین سطح خارجی لوله و پوشش جدا شده حبس می‌گردد. لازم به ذکر است که بر این اساس تجهیز آزمایشگاهی مطابق با شکل ۳ طراحی و ساخته شده‌است.

داخل حفرات بوده است [۱۴]. ژو و همکاران به بررسی شرایط وقوع خوردگی میکروبی در زیر پوشش جدا شده پرداختند. نتایج تحقیقات نشان داد که در حضور میکروارگانیسم‌ها نرخ خوردگی بالاتر از شرایط عدم وجود میکروارگانیسم‌ها می‌باشد [۱۵]. با توجه به مقاومت خاک، شرایط اعمال حفاظت و گستردگی خطوط لوله همواره نمی‌توان میزان حفاظت کاتدی مطلوب و یکسانی را در خط لوله تجربه کرد. نوسان در پتانسیل حفاظت کاتدی در سطح لوله مدفون در خاک امری رایج است. لیکن سعی می‌شود که در تمامی نقاط خط لوله حداقل میزان حفاظت طبق استاندارد مربوطه اعمال شود. برای مثال انجمن ملی خوردگی^۱ NACE، این میزان حفاظت را برابر با ۸۵۰ mV- نسبت به الکتروود مرجع مس سولفات مس، در شرایط عدم وجود میکروارگانیسم‌ها و ۹۵۰ mV- نسبت به الکتروود مرجع مس سولفات مس در حضور میکروارگانیسم‌ها، اعلام کرده‌است (RP 01-69). لیکن علی‌رغم رعایت این مقدار حداقل پتانسیل، باز هم خوردگی در زیر پوشش‌های جدا شده، از نوع عایق در برابر حفاظت کاتدی، مشاهده می‌شود. لذا هدف از این پژوهش، تاثیر مقادیر مختلف حفاظت کاتدی بر نرخ خوردگی، pH و شرایط الکتروشیمی زیر پوشش جدا شده‌است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- فولاد پایه

فولاد مورد استفاده در این تحقیق فولاد API 5L-X52 است. این نوع فولاد در بسیاری از خطوط لوله مدفون در خاک در سراسر دنیا استفاده شده‌است. تعداد ۱۰ کوپن از این فولاد در ابعاد $5 \times 20 \times 10$ میلی‌متر توسط وایر کات تهیه گردید و پیش از آزمون مطابق با استاندارد ASTM E3-11 تا سمباده ۶۰۰ صیقل و سپس با آب مقطر و استون شست و شو داده شد.

۲-۲- محیط شبیه سازی شده خاک

برای شبیه سازی محیط خاک، از محلول استاندارد C2 که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده‌است استفاده شد. ترکیب این محلول

جدول ۱- ترکیب شیمیایی محلول شبیه سازی خاک (C2) [۱۴]

غلظت (گرم بر لیتر)	ترکیب شیمیایی
۰/۰۲۷۴	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
۰/۰۲۵۵	CaCl_2
۰/۰۰۳۵	KCl
۰/۰۱۹۵	NaHCO_3
۰/۰۶۰۶	CaCO_3

1- National Association of Corrosion Engineers

۲- عموماً فاصله پوشش جدا شده از سطح نمونه متغیر و در دهانه بیشتر است. لیکن جهت ساده سازی در تحقیقات انجام شده، پوشش با فاصله ثابت از سطح نمونه در نظر گرفته شده است

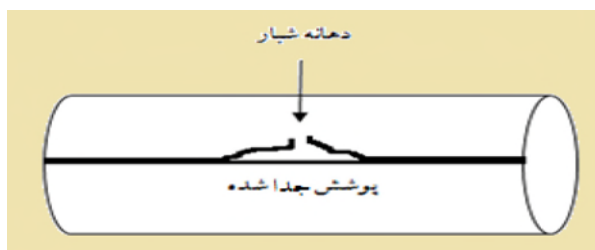
3- Open Mouth (OM)

۳- نتایج و بحث

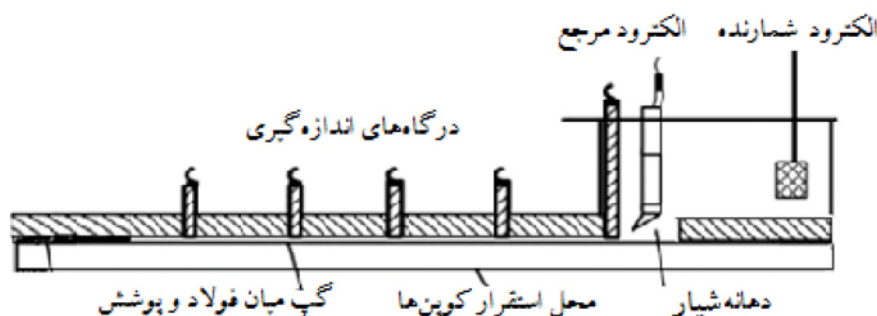
۳-۱- فولاد پایه مورد استفاده در این تحقیق

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. این فولاد، از نوع فولادهای کم کربن بوده که دارای مقادیری از عناصر وانادیوم و نایوبیوم و تیتانیوم است. در دسته‌بندی فولادهای API، مکانیزم استحکام دهی و تولید فولادهای مقاوم‌تر، ریزدانه کردن است. لذا با افزودن این عناصر سبب ایجاد دانه‌های ریزتر شده تا هم‌زمان استحکام و تافنس فولاد را افزایش دهند. شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی از این فولاد را نشان می‌دهد.

جهت اعمال حفاظت کاتدی بر روی نمونه‌ها زیر پوشش جدا شده از یک سیستم سه الکترودی استفاده شد. در این راستا، نمونه‌های فولاد خط لوله به عنوان الکتروود کاری^۱، از پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده^۲ و از الکتروود استاندارد کالومل به عنوان الکتروود مرجع^۳ استفاده شد. پس از گذشت ۲۰ روز در محیط محفظه باز شد و پس از زدودن محصولات خوردگی از سطح کوپن‌ها در محلول زنگ‌زدا (Rust Remover) و شست و شو با آب مقطر و الکل، کوپن‌ها توزین شد و با توجه به جرم اولیه نرخ خوردگی محاسبه گردید.



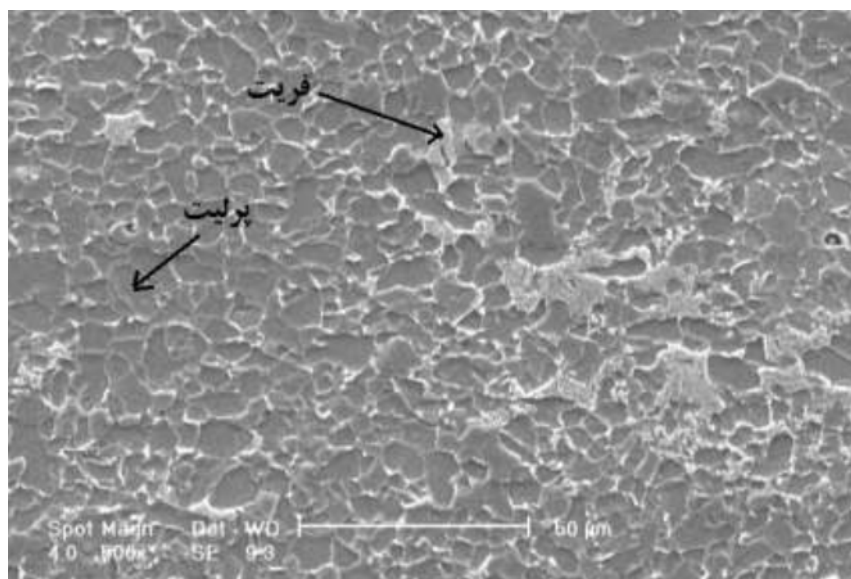
شکل ۲- شماتیکی از پوشش جدا شده و نمایش دهانه شیار. محلول از طریق دهانه شیار به زیر پوشش نفوذ کرده و در آنجا محبوس می‌شود.



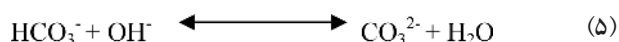
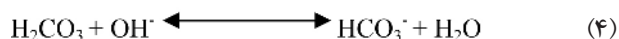
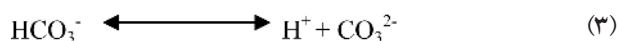
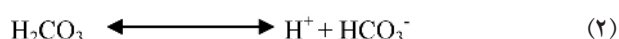
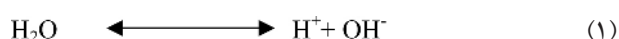
شکل ۳- شماتیکی از تجهیز آزمایشگاهی ساخته شده برای شبیه سازی پوشش جدا شده [۱۸].

جدول ۲- ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده

عنصر	X52 steel
C	۰/۰۷
Mn	۰/۸۰
Cu	۰/۲۸
Nb	۰/۰۹
Cr	۰/۰۵
Mo	۰/۰۱
V	۰/۰۰۲
Ni	۰/۰۱
Al	۰/۰۳۱
Ti	۰/۰۱۹
N	۰/۰۰۱



شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی از فولاد API X52 با ساختار فریتی - پرلیتی مورد استفاده در این پژوهش.



تعادل در بین واکنش‌های فوق سبب می‌گردد تا pH محلول در حدود ۶/۲۹ ثابت بماند.

شکل ۵ (ب)، تغییرات pH را در زیر پوشش بر حسب فاصله از دهانه شیار نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود pH علی‌رغم افزایش عمق حفاظت کاتدی به زیر پوشش جدا شده تغییر چندانی نکرده است و نزدیک به pH خنثی باقیمانده است. علت عدم تغییر محسوس pH می‌تواند دمشی پیوسته گاز CO_2 و تولید یون هیدروژن باشد. یون هیدروژن قاعداً موجب کاهش pH می‌شود، لیکن در حضور حفاظت کاتدی و احیای یون هیدروژن تغییر محسوس pH مشاهده نمی‌شود. به عبارتی، این دو پدیده در رقابت با یکدیگر هستند. مشاهده دیگر در شکل ۵ (الف) عدم تفاوت زیاد pH در نقاط مختلف در زیر پوشش جدا شده می‌باشد، که علت آن می‌تواند مخلوط شدن محلول در هنگام ورود گاز CO_2 به درون شیار باشد.

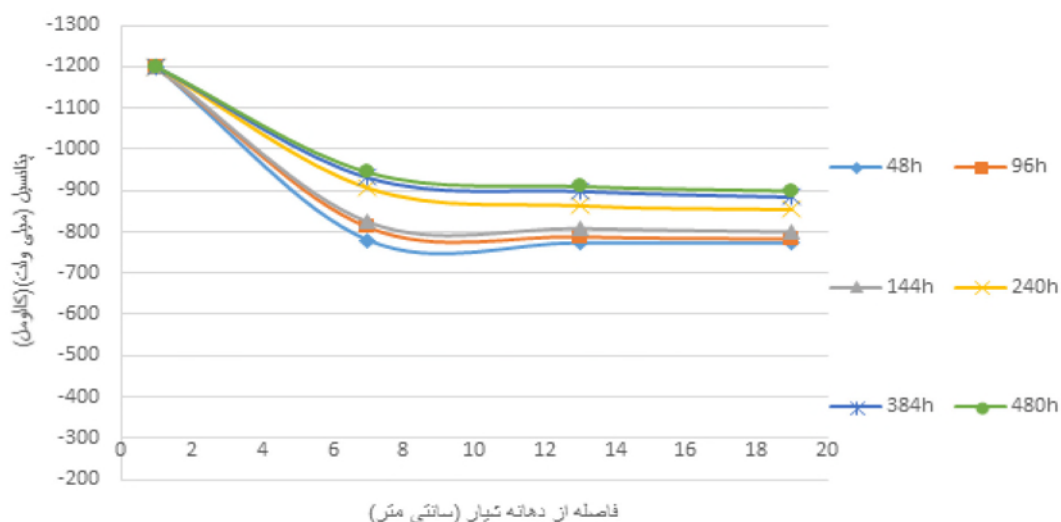
۳-۲- تغییرات پتانسیل و pH در زیر پوشش جدا شده

الف- پتانسیل حفاظتی ۱۲۰۰- میلی ولت نسبت به الکترود استاندارد کالومل

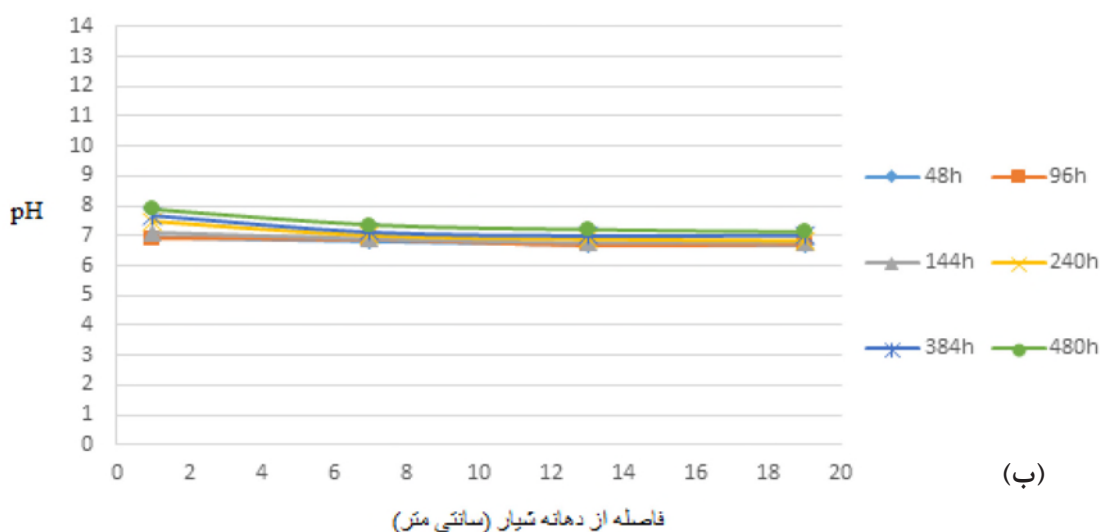
میزان پتانسیل حفاظتی در زیر پوشش جدا شده شبیه سازی شده، در زمان‌ها و در فواصل مختلف از دهانه شیار اندازه‌گیری و ثبت گردید. شکل ۵ (الف)، تغییرات پتانسیل در زیر پوشش جدا شده را بر حسب فاصله از دهانه شیار نشان می‌دهد. بر اساس نمودار شکل ۵ (الف)، میزان افت پتانسیل حفاظتی برای تجهیز مورد استفاده در این تحقیق، در زیر پوشش جدا شده تا فاصله ۷ سانتی متری از دهانه شیار شدید بوده است و پس از آن با شیب بسیار کمی افت داشته است. علت افت پتانسیل در زیر پوشش جدا شده، وجود پلاریزاسیون مقاومتی و همچنین یونی در محلول درون شیار می‌باشد. الکترون‌های موجود در سطح فلز توسط یون‌های موجود در محلول (عمدتاً در pH خنثی، یون هیدروژن) مصرف می‌شوند و لذا کاهش پتانسیل حفاظتی مشاهده می‌شود. در فاصله حدود ۷ سانتی متر، پتانسیل سطح فلز به پتانسیل مدار باز آن نزدیک می‌شود، و در حقیقت حفاظت قابل توجهی صورت نمی‌گیرد. در واقع در هنگام دمشی CO_2 به درون محلول، CO_2 با آب واکنش می‌دهد و اسید کربنیک رقیق تولید می‌کند (واکنش ۱). اسید کربنیک خود در آب تجزیه شده و سبب تولید یون هیدروژن و بی‌کربنات می‌شود (واکنش ۲). با توجه به pH محلول، بی‌کربنات نیز می‌تواند به کربنات و یون هیدروژن تجزیه گردد (واکنش ۳) [۱۹]. با توجه به مقدار بیشتر گاز CO_2 در دهانه پوشش جدا شده، تمرکز یون‌های هیدروژن و افت شدید پتانسیل در دهانه شیار وجود دارد.

در این نقاط امکان ایجاد یون های فلزی را بوجود می آورد. البته لازم به ذکر است میزان تغییر پتانسیل با گذشت زمان تابع موارد مختلفی همچون پتانسیل اعمالی در دهانه شیار، شرایط سطحی فلز، غلظت یون های درون محلول و فاصله پوشش جدا شده از سطح فلز می باشد. لذا پیش بینی مقدار دقیق این پتانسیل بسیار مشکل بوده و مدل های تئوریک نظیر مدل سانگ [۲] در حال حاضر جوابگو نمی باشند. pH محلول در زیر پوشش نیز با گذشت زمان افزایش یافته است (شکل ۶ - ب). این امر با افزایش پتانسیل کاتدی با افزایش زمان در رقابت با CO_2 ورودی جهت کاهش پتانسیل قابل توجه است.

ب- پتانسیل حفاظتی -870 میلی ولت نسبت به کالومل
شکل ۶ (الف)، تغییرات پتانسیل اندازه گیری شده بر حسب فاصله از دهانه شیار را نشان می دهد. مشابه با حالت قبل، در پتانسیل -870 میلی ولت بر حسب کالومل هم مشاهده می شود که بیشترین افت پتانسیل حفاظتی در فاصله درگاه اندازه گیری اول و دوم وجود داشته است. با توجه به شکل ۶ (الف)، با گذشت زمان میزان پتانسیل در زیر پوشش به صورت جزئی افزایش یافته است. همانطور که قبلاً گفته شد، علت افزایش عمق نفوذ پتانسیل به زیر پوشش جدا شده، می تواند افزایش جزئی غلظت یون های حل شده ناشی از خوردگی در زیر پوشش جدا شده باشد. وقوع خوردگی

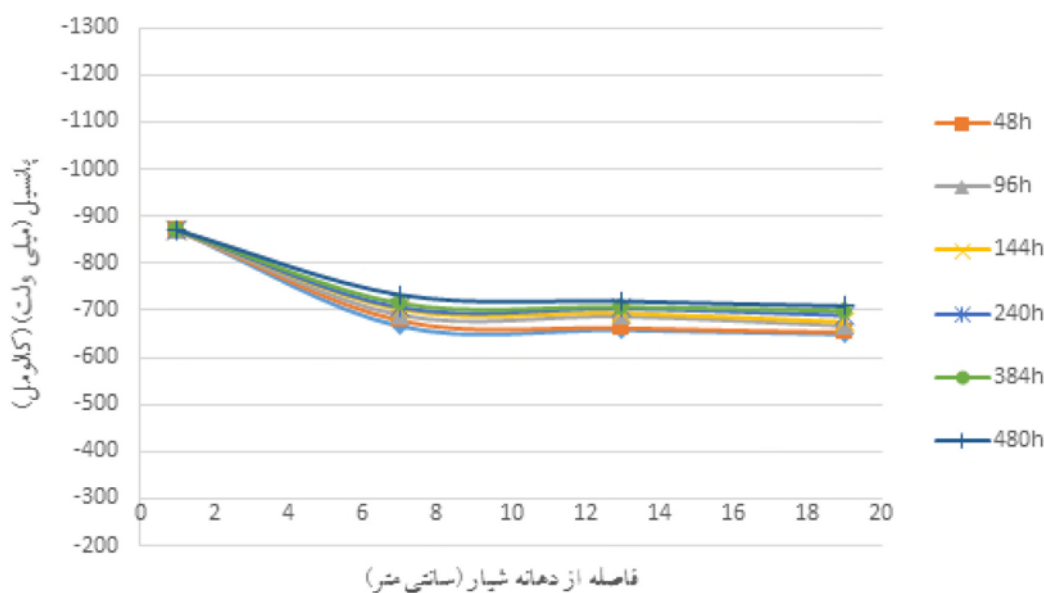


(الف)

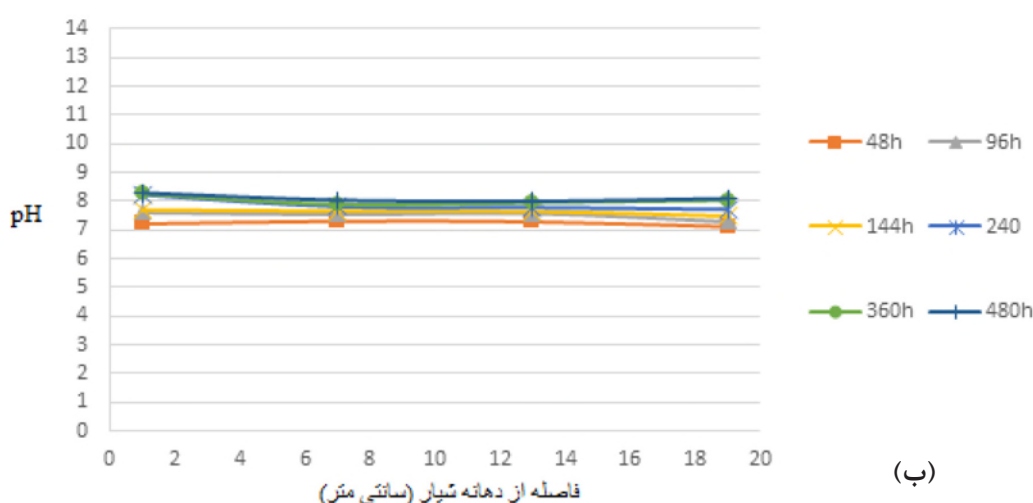


(ب)

شکل ۵- الف) نمودار تغییرات پتانسیل بر حسب فاصله از دهانه شیار در زیر پوشش جدا شده در شرایط اعمال پتانسیل حفاظتی -1200 میلی ولت نسبت به اکتروود استاندارد کالومل. ب) نمودار تغییرات pH در زیر پوشش جدا شده بر حسب فاصله از دهانه شیار در شرایط اعمال پتانسیل حفاظتی -1200 میلی ولت نسبت به اکتروود استاندارد کالومل.



(الف)

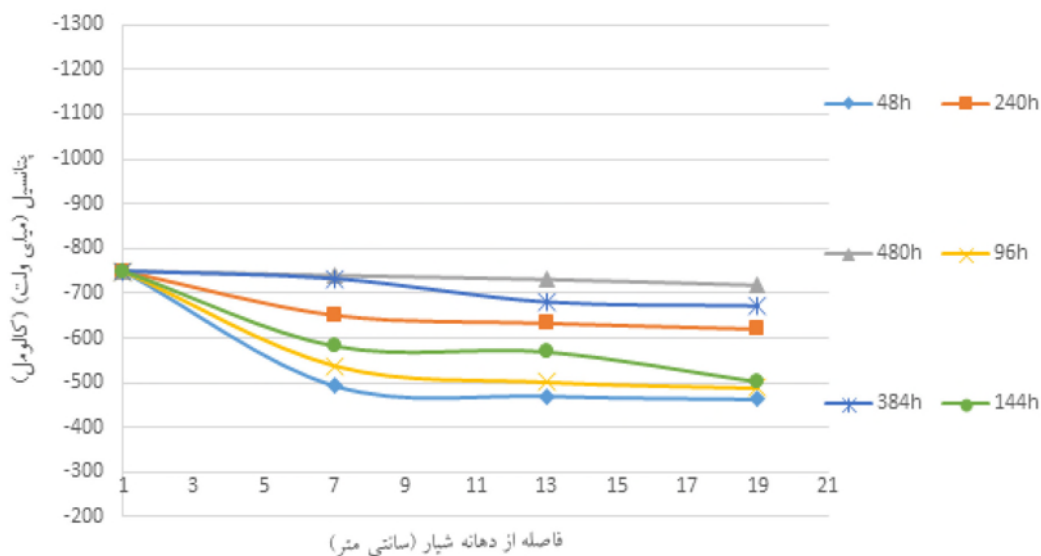


(ب)

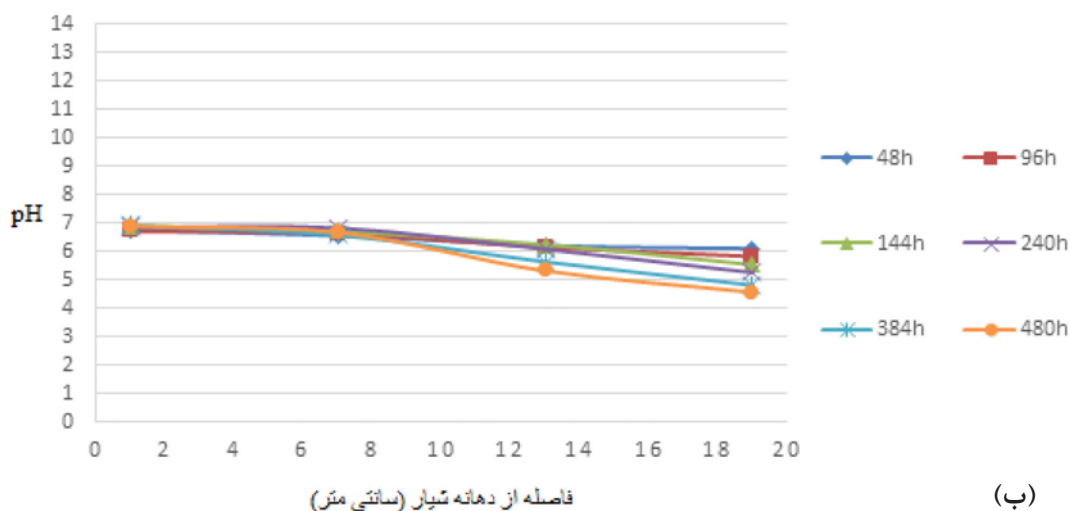
شکل ۶- الف) نمودار تغییرات پتانسیل بر حسب فاصله از دهانه شیار در زیر پوشش جدا شده در شرایط اعمال پتانسیل حفاظتی ۸۷۰- میلی‌ولت نسبت به اکتروود استاندارد کالومل. ب) نمودار تغییرات pH در زیر پوشش جدا شده بر حسب فاصله از دهانه شیار در شرایط اعمال پتانسیل حفاظتی ۸۷۰- میلی‌ولت نسبت به اکتروود استاندارد کالومل.

خوردگی و تشکیل لایه‌های اکسیدی بر سطح آن با گذشت زمان به سمت مقادیر نجیب تر تغییر می‌نماید. با توجه به عدم حفاظت کافی (۷۵۰- میلی‌ولت نسبت به کالومل)، همانطور که مشاهده می‌شود پتانسیل سطح فلز به مقدار پتانسیل اعمالی در تمامی نقاط اندازه‌گیری شده در زیر پوشش جدا شده رسیده است. pH در انتهای پوشش جدا شده، نسبت به دهانه آن اسیدی شده است که این می‌تواند به دلیل عدم نقش پتانسیل حفاظت در افزایش pH باشد (واکنش‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵). با توجه به مقدار pH انتظار می‌رود که خوردگی در این نقاط نیز افزایش یافته باشد.

ج- پتانسیل حفاظتی ۷۵۰- میلی‌ولت نسبت به کالومل نمودارهای تغییرات پتانسیل و pH بر حسب فاصله از دهانه شیار در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که در نمودار نشان داده شده است، میزان افت پتانسیل حفاظتی در این حالت نیز مشاهده می‌شود. اما آنچه که در این حالت رخ داده است، نزدیک شدن پتانسیل در تمام طول سل به پتانسیل اعمالی است که این پدیده پس از گذشت ۲۰ روز رخ داده است. علت این امر می‌تواند تغییر شرایط سطح فلز، و افزایش غلظت یون‌های حل شونده زیر پوشش جدا شده با گذشت زمان باشد. پتانسیل سطح فلز به علت



(الف)



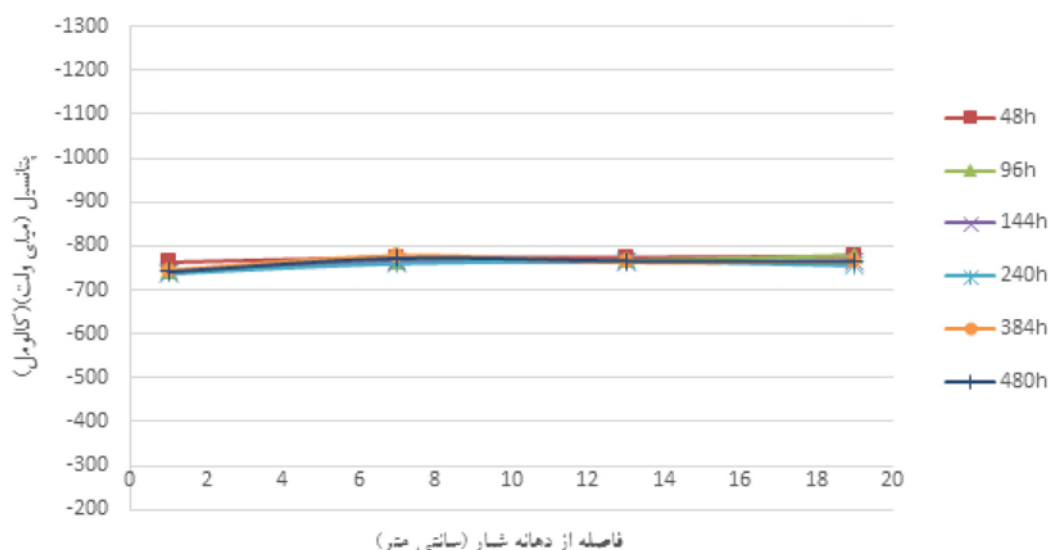
(ب)

شکل ۷- (الف) نمودار تغییرات پتانسیل بر حسب فاصله از دهانه شیار در زیر پوشش جدا شده در شرایط اعمال پتانسیل حفاظتی ۷۵۰- میلی‌ولت نسبت به اکتروود استاندارد کالومل. (ب) نمودار تغییرات pH در زیر پوشش جدا شده بر حسب فاصله از دهانه شیار در شرایط اعمال پتانسیل حفاظتی ۷۵۰- میلی‌ولت نسبت به اکتروود استاندارد کالومل.

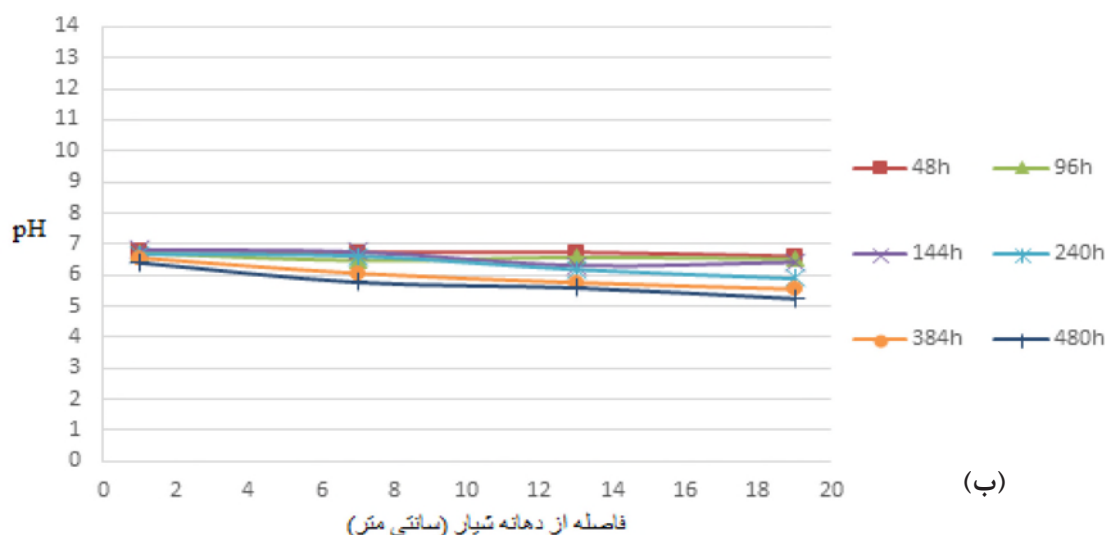
علت این امر می‌تواند ناشی از تغییر شرایط سطحی فلز با گذشت زمان (تشکیل لایه اکسیدی روی سطح آن) و یا تغییر غلظت یون‌های حل شده محلول به دام افتاده در زیر پوشش جدا شده باشد. هم‌چنین pH در محلول زیر پوشش مقداری اسیدی‌تر شده‌است، که علت آن می‌تواند تجمع یون‌های H^+ در اثر واکنش‌های تجزیه مقدار جزئی اسید کربنیک تولید شده در نتیجه حل شدن CO_2 درون محلول باشد.

د- پتانسیل مدار باز (*Open Circuit Potential*)

در این تحقیق، منظور از پتانسیل مدار باز حالتی است که هیچ‌گونه پتانسیل حفاظتی به نمونه‌ها اعمال نشده‌است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز و pH در شکل ۸ نشان داده شده‌است. همانگونه که مشاهده می‌شود تغییر قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل فلز و pH محلول در زیر پوشش جدا شده مشاهده نمی‌شود. اگرچه پتانسیل سطح فلز به طور جزئی به سمت مقادیر مثبت‌تر میل کرده‌است.



(الف)



(ب)

شکل ۸- (الف) نمودار تغییرات پتانسیل بر حسب فاصله از دهانه شیار در زیر پوشش جدا شده در شرایط پتانسیل مدار باز. (ب) نمودار تغییرات pH در زیر پوشش جدا شده بر حسب فاصله از دهانه شیار در شرایط پتانسیل مدار باز.

با مقایسه نرخ خوردگی در پتانسیل های ۷۵۰ میلی ولت و پتانسیل مدار باز (شکل ۱۰) مشاهده می شود که نقاط نزدیک به دهانه شیار، نرخ خوردگی نزدیکی دارند. علت این پدیده می تواند ناکافی بودن پتانسیل حفاظتی اعمال شده بر دهانه شیار و نزدیک بودن pH در زیر پوشش جدا شده در دو حالت مذکور در این نقاط باشد. لیکن همطور که مشاهده می شود برای پتانسیل ۷۵۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل، محلول زیر پوشش جدا شده نسبت به محلول در زیر پوشش در حالت پتانسیل مدار باز به مقدار قابل توجهی اسیدی تر می باشد. این موجب افزایش جزئی نرخ خوردگی در این نقاط شده است.

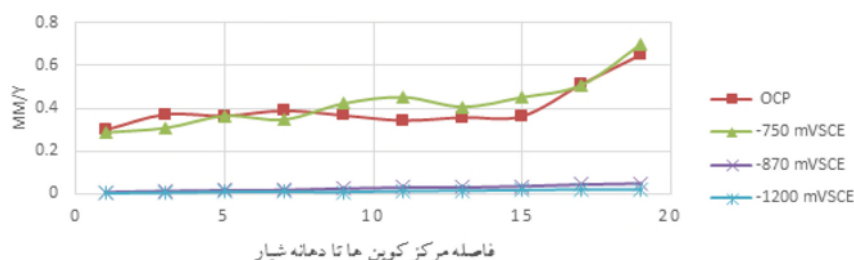
۳-۳- تغییرات وزنی در زیر پوشش جدا شده در شرایط مختلف حفاظت کاتدی

نتایج تغییرات وزنی برای کوپن های خوردگی در زیر پوشش جدا شده، در شرایط مختلف حفاظت کاتدی در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطوری که در این شکل مشاهده می شود به طور کلی در پتانسیل حفاظتی ۸۷۰ میلی ولت و ۱۲۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل، نرخ خوردگی در مقایسه با حالت مدار باز (بدون حفاظت) به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. این نشان دهنده میزان حفاظت کافی سطح فلز در پتانسیل های مزبور نسبت به حالت بدون اعمال پتانسیل حفاظتی (OCP) می باشد.

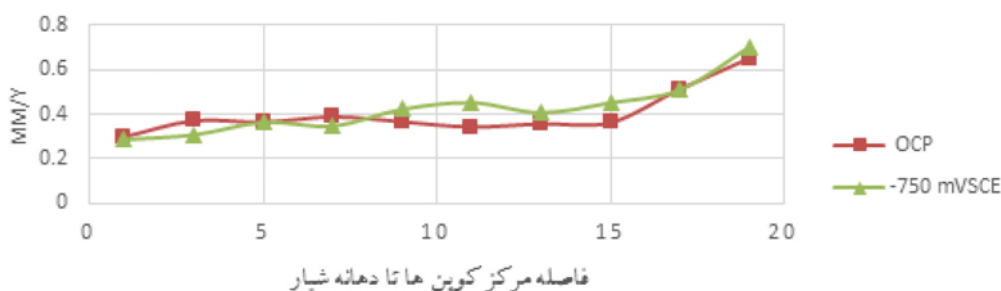
همان‌طور مشاهده می‌شود این تصاویر با نتایجی که از نمودار تغییرات وزنی به دست می‌آید در تطابق است که تایید کننده مطالب گفته شده در مورد تاثیر پتانسیل بر حفاظت از سطح فلز در برابر خوردگی می‌باشد زیرا همان‌گونه که در تصاویر نیز مشاهده می‌گردد، در پتانسیل‌های حفاظتی بالاتر، میزان خوردگی کاهش یافته‌است.

۳-۴- مشاهدات میکروسکوپی از سطح کوپن‌های خوردگی در زیر پوشش جدا شده

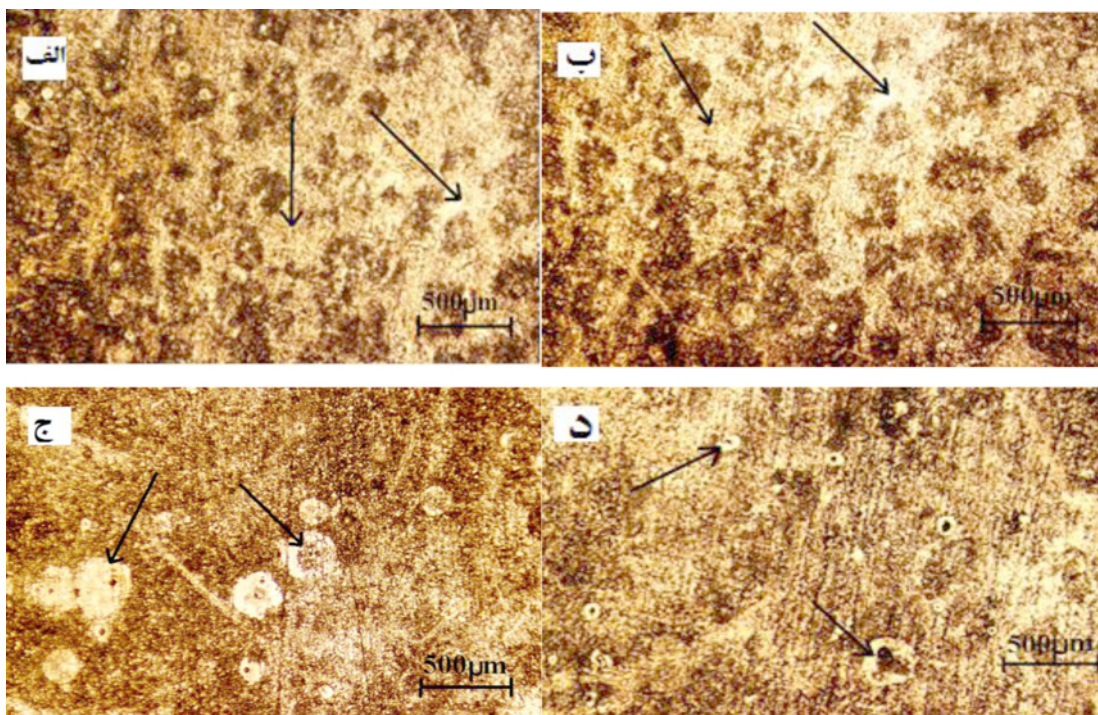
تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح نمونه‌ها در نقاط مختلف در زیر پوشش جدا شده در پتانسیل‌های ۱۲۰۰، -۸۷۰، -۷۵۰ میلی‌ولت بر حسب کالومل و پتانسیل مدار باز در شکل ۱۱ نشان داده شده‌است.



شکل ۹- مقایسه تغییرات وزنی در شرایط پتانسیل‌های مختلف در زیر پوشش جدا شده بر حسب میلی‌متر بر سال.



شکل ۱۰- مقایسه تغییرات وزنی در شرایط پتانسیل -۷۵۰ میلی‌ولت نسبت به اکترومد مرجع کالومل و پتانسیل مدار باز.



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپی نوری از سطوح خورده شده. مناطق خورده شده توسط پیکان مشخص شده‌است. الف) تصویر میکروسکوپی نوری از کوپن شماره ۱۰، واقع در انتهای سل، در پتانسیل -۷۵۰؛ ب) تصویر میکروسکوپی نوری از کوپن شماره ۱۰، واقع در انتهای سل، در پتانسیل -۸۷۰؛ ج) تصویر میکروسکوپی نوری از کوپن شماره ۱۰، واقع در انتهای سل، در پتانسیل -۱۲۰۰؛ د) تصویر میکروسکوپی نوری از کوپن شماره ۱۰، واقع در انتهای سل، در پتانسیل -۱۲۰۰.

۳-۵- دلایل تغییرات pH در انتها و ابتدای شیار

میزان pH در انتهای شیار به سمت مقادیر اسیدی میل کرده است که دلایل این پدیده را می توان این طور بیان کرد:

الف) به علت غلظت بسیار اندک اکسیژن در انتهای شیار [۱۸]، نوع واکنش های کاتدی در ابتدای شیار و انتهای آن تغییر کرده است. در ابتدای شیار به دلیل غلظت بالاتر اکسیژن که از طریق دهانه شیار به محلول حبس شده در زیر پوشش جدا شده نفوذ کرده است، واکنش کاتدی مطابق با واکنش ۶ (احیا اکسیژن) رخ می دهد. اما در انتهای شیار به دلیل غلظت پایین اکسیژن واکنش کاتدی مطابق با واکنش ۷ (احیا آب) رخ خواهد داد. واکنش ۶ نسبت به واکنش ۷، میزان بیشتری از یون های OH^- را آزاد می کند که سبب اختلاف pH در ابتدا و انتهای شیار می شود.

[۱۸]، پیل اختلاف دمشی در زیر پوشش جدا شده ایجاد می شود. توام با این عامل، مطابق با نتایج حاصل از اندازه گیری پتانسیل در زیر پوشش نیز نشان می دهد که پتانسیل در انتهای شیار مثبت تر از پتانسیل در ابتدای آن است. این دو عامل سبب افزایش خوردگی در انتهای شیار می گردند. به این معنی که نرخ واکنش آندی در انتهای شیار افزایش میابد. لذا در اثر این عامل میزان یون های فلزی در انتهای شیار بیشتر می شود. در اثر واکنش کاتیون های فلزی در انتهای شیار با آنیون های OH^- و مصرف شدن یون های pH، OH^- در انتهای شیار افت می کند.



این اسیدی شدن pH در انتهای شیار باعث می شود تا غلظت یون های H^+ در انتهای شیار افزایش یابد. در اثر واکنش های کاتدی و احیا این پروتون ها، گاز هیدروژن در انتهای شیار آزاد خواهد شد که پوشش را به جدایش بیشتر ترغیب می کند.



ب) به دلیل اختلاف در غلظت اکسیژن در ابتدا و انتهای شیار

۴- نتیجه گیری

۱- بیشترین میزان افت پتانسیل در زیر پوشش جدا شده در هنگام اعمال پتانسیل های حفاظتی مختلف مربوط به منطقه ای به عمق ۷ سانتی متر از دهانه شیار بوده است. این مطلب از این جهت حایز اهمیت است که در صورت جدایش در پوشش های خطوط لوله، حتی به میزان کم و در شرایط حفاظت کاتدی، خوردگی می تواند اتفاق بیفتد.

۲- با گذشت زمان میزان عمق حفاظت در زیر پوشش جدا شده افزایش یافته است. این نشان دهنده افزایش رسانایی محلول بدام افتاده در زیر پوشش جدا شده با گذشت زمان می باشد.

۳- pH محلول حبس شده در زیر پوشش هم زمان تابع شرایط محیطی و پتانسیل اعمالی است. در شرایط عدم حفاظت کاتدی و یا کاهش آن، pH در زیر پوشش با فاصله گرفتن از دهانه شیار و سخت تر شدن تبادل یون ها با محیط بیرون، به سمت اسیدی شدن پیش می رود.

۴- نرخ خوردگی در زیر پوشش جدا شده به طور کلی با افزایش میزان پتانسیل حفاظت کاهش یافت. اگرچه برای حالت بررسی شده در پتانسیل حفاظت ۷۵۰- میلی ولت بر حسب کالومل، نرخ خوردگی نزدیک به حالت بدون حفاظت در برخی از نقاط بود.

مراجع

- [1] صادقی، رضا، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی خوردگی توام با تنش فولاد خط لوله در محلول شبیه سازی خاک"، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، ۱۳۹۴.
- [2] F.M. Song, N. Sridhar, Modeling pipeline crevice corrosion under a disbonded coating with or without cathodic protection under transient and steady state conditions, *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, Pp. 70-83
- [3] J. L. Pikas, Case histories of external microbiologically influenced corrosion underneath disbonded coatings, *Corrosion Conference*. 96, NACE, Denver, 1996, Pp. 198-191
- [4] F. Kajiya, K. Okamura, Evaluating cathodic protection reliability on steel pipe in microbially active soils, *Corrosion*, Vol. 55, 1999, Pp. 74-80
- [5] C. Manfredi, J.L. Otegui, Failures by SCC in buried pipelines, *Engineering Failure Analysis*., Vol. 9, 2002, Pp. 495-509
- [6] S.S. Abedi, A. Abdolmaleki, N. Adibi, Failure analysis of SCC and SRB induced cracking of a transmission oil products pipeline, *Engineering Failure Analysis*., Vol. 14, 2007, Pp. 250-261
- [7] F. Hasan, J. Iqbal, F. Ahmed, Stress corrosion failure of high-pressure gas pipeline, *Engineering Failure Analysis*., Vol. 14, 2007, Pp. 801-809
- [8] E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, Failure analysis of stress corrosion cracking occurred in a gas transmission steel pipeline, *Engineering Failure Analysis*., Vol. 18, 2011, Pp. 963-970
- [9] B. Saleem, F. Ahmed, M.A. Rafiq, M. Ajmal, L. Ali, Stress corrosion failure of an X52 grade gas pipeline, *Engineering Failure Analysis*., Vol. 46, 2014, Pp. 157-165
- [10] Y.F. Cheng, Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, Pp. 2661-2667
- [11] R. Norsworthy, Polyguard Products. Inc, Coatings used in conjunction with cathodic protection shielding vs non shielding pipeline coatings, 17th international corrosion congress, Texas, 2009.
- [12] M. Yan, J. Wang, E. Han, W. Ke, Local environment under simulated disbonded coating on steel pipelines in soil solution, *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, Pp. 1331-1339
- [13] F.M. Song, Predicting the chemistry, corrosion potential and corrosion rate in a crevice formed between substrate steel and a disbonded permeable coating with a mouth, *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 107-115
- [14] A. Eslami, B. Fang, R. Kania, B. Worthingham, J. Been, R. Eadie, W. Chen, Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment, *Corrosion Science*, Vol.52, 2010, Pp. 3750-3756
- [15] X. Chen, G. Wang, F. Gao Y. Wang, C. He, Effects of sulphate-reducing bacteria on crevice corrosion in X70 pipeline steel under disbonded coatings, *Corrosion Science*, Vol. 101, 2016, Pp. 1-11
- [16] B.S. Delanty, J. O'Beirne, Major field study compares pipeline SCC with coatings, *Oil & Gas Journal*, Vol.15, 1992, Pp. 39-44
- [17] R.N. Parkins, W.K. Blanchard, B.S. Delanty, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral PH, *Corrosion*, Vol.50, 1994, Pp. 394-408
- [18] X. Chen, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng, Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating, *Corrosion Science*., Vol. 51, 2009, Pp. 2242-2245
- [19] A. Eslami, PhD Thesis, Near-neutral pH stress corrosion crack initiation under simulated coating disbondment, University of Alberta, Department of Chemical and Materials Engineering, Fall 2012

