

## Study of Stress Cracking Corrosion Resistance of oil Storage Tanks

Dr. Fadi Mtawaj\*  
Dr. Ahmad Salamah\*\*  
Dima Sha'aban Ali\*\*\*

(Received 8 / 5 / 2024. Accepted 22 / 7 / 2024)

### □ ABSTRACT □

In this research, the effect of adding some types of inorganic fillers (aluminum oxide, calcium carbonate) on the mechanical and chemical properties of epoxy coatings used to protect the internal surfaces of oil tanks was studied. To achieve this goal, two types of samples were prepared: steel samples and polymeric samples. Polymeric samples were prepared from epoxy with the addition of different percentages of filler, and the surface hardness of these samples were measured, while the steel samples were painted with epoxy paints different from each other in type and percentage of filler, These samples were subjected to chemical corrosion and tensile experiments, and microscopic images of the samples were taken before and after chemical immersion. The results showed an improvement in the mechanical properties and corrosion resistance properties of the developed coating with an increase in the reinforcement ratio. They also showed that the aluminum oxide-reinforced coating was superior to all coatings by 15%.

**Keywords:** oil tank, steel, epoxy coating, aluminum oxide, calcium carbonate.

**Copyright**



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

---

\* Associate Professor, Department of Designing and Production Engineering ; Faculty of Mechanical and Electrical Engineering ; Tishreen University ; Lattakia : Syria.

\*\* Associate Professor, Department of Designing and Production Engineering ; Faculty of Mechanical and Electrical Engineering ; Tishreen University ; Lattakia : Syria.

\*\*\* Master student; Department of Designing and Production Engineering ; Faculty of Mechanical and Electrical Engineering ; Tishreen University ; Lattakia : Syria. deema.ali@tishreen-edu.sy

## دراسة مقاومة التآكل الإجهادي الانكساري للخزانات النفطية

د. فادي متوج \*

د. أحمد سلامة \*\*

ديمة شعبان علي \*\*\*

(تاريخ الإيداع 8 / 5 / 2024. قُبِلَ للنشر في 22 / 7 / 2024)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة تأثير إضافة بعض أنواع الملائات اللا عضوية (أوكسيد الألمنيوم، كربونات الكالسيوم) على الخصائص الميكانيكية والكيميائية لطلاءات الإيبوكسي المستخدمة في وقاية السطوح الداخلية للخزانات النفطية. لتحقيق هذا الهدف تم تحضير نوعين من العينات وهي العينات الفولاذية والعيّنات البوليمرية، حضرت العينات البوليمرية من مادة الإيبوكسي مع إضافة نسب مختلفة من المادة المائلة وتم قياس قساوتها السطحية، بينما العينات الفولاذية تم طلاءها بطلاءات إيبوكسي مختلفة عن بعضها في نوع ونسبة المادة المائلة، بخلطات طلاء مطابقة للعيّنات البوليمرية المصبوبة. تم إخضاع هذه العينات الفولاذية المطلية لتجربة التآكل الكيميائي وتجربة الشد، كما تم إجراء صور مجهرية للعيّنات قبل وبعد الغمر الكيميائي. أظهرت النتائج تحسن الخصائص الميكانيكية وخواص مقاومة التآكل للطلاء المطور مع زيادة نسبة التدعيم، كما أظهرت تفوق الطلاء المدعم بأوكسيد الألمنيوم بنسبة 15 % على جميع الطلاءات.

الكلمات المفتاحية: خزان النفط، الفولاذ، طلاء الإيبوكسي، أوكسيد الألمنيوم، كربونات الكالسيوم.



حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

\* أستاذ مساعد ، قسم هندسة التصميم والانتاج ، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية ، جامعة تشرين ، اللاذقية ، سورية .  
\*\* أستاذ مساعد ، قسم هندسة التصميم والانتاج ، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية ، جامعة تشرين ، اللاذقية ، سورية .  
\*\*\* طالبة ماجستير ، قسم هندسة التصميم والانتاج ، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية ، جامعة تشرين ، اللاذقية ، سورية .

deema.ali@gmail.com

**مقدمة:**

يعتبر التآكل الإجهادي الانكساري من أكثر أسباب الفشل شيوعاً في الكثير من التطبيقات الهندسية، وخصوصاً في مجال الصناعات النفطية، التي تمتاز بضغط عالية جداً، بالإضافة إلى بيئات كيميائية تآكلية متغيرة، حيث يقدر ما تصرفه الصناعات النفطية في العالم حوالي مليار دولار أميركي لحماية معداتها من التآكل، بينما تبلغ المبيعات السنوية لطلاءات حماية المعادن من التآكل حوالي 3000 مليون دولار، وتعتبر خزانات النفط-على الرغم من بساطة تصميمها-موضع اهتمام كثير من الباحثين، بسبب تعرضها لأحمال وزنية، وضغوط كبيرة، بالإضافة إلى وجود النفط بداخلها والذي بدوره لا يخلو من شوائب نشطة كيميائياً، وبالتالي بفعل الضغط والتآكل يحدث تآكل إجهادي انكساري يبدأ على شكل شقوق صغيرة تهاجم صفائح الخزان وتتمو لتلتقي بفعل استمرار وجود البيئة المهاجمة، واستمرار الأحمال إلى أن تصل في النهاية إلى فشل الخزان [AI-Sabaagh, 2017].

تعتبر طلاءات الإيبوكسي من أهم وسائل حماية الخزانات، إذ باتت تستخدم كبطانة داخلية واقية للخزان، إلا أن الطلاءات النقية ما زال فيها بعض أوجه القصور، يمكن تلافيها باستخدام المواد المألثة التي تساعد على نحو كبير في تحسين خصائص الطلاء وحماية السطوح الداخلية لخزانات النفط، وإن اختيار نوع ونسبة المادة المألثة الأفضل لطلاء إيبوكسي مستخدم في الحماية الداخلية للخزانات النفطية، هو موضع اهتمام الكثير من الباحثين [Esmael, 2020].

الدراسات السابقة:

دراسة Al-sabagh A.M. وآخرون (2017)

**Investigations using potentiodynamic polarization measurements, cure durability, ultra violet immovability and abrasion resistance of polyamine cured ilmenite epoxy coating for oil and gas storage steel tanks in petroleum sector.**

التحقيقات باستخدام قياسات الاستقطاب الديناميكي، ومثانة المعالجة، وعدم ثبات الأشعة فوق البنفسجية، ومقاومة التآكل لطلاء إيبوكسي الإلمينيت المعالج بالبوليامين لخزانات النفط والغاز الفولاذية في قطاع البترول.

هدفت الدراسة إلى تطوير تركيبات جديدة من طلاء الإيبوكسي المستخدم في خزانات النفط والغاز من خلال تدعيم طلاء الإيبوكسي المعالج بالبولي أمين، حيث قام الباحثون بدمج هذا الطلاء مع تركيزات مختلفة من جزيئات الإلمينيت ( $FeTiO_3$ ) المعالجة حرارياً بالكربنة، وذلك بهدف تشكيل خليط إيبوكسي إلمينيت، وهي مادة شديدة الترابط ذات شبكة ثلاثية الأبعاد، تم التحقق من أن جزيئات الإلمينيت المضافة ذات شكل صفائحي باستخدام المجهر الإلكتروني، مع مقارنة الإيبوكسي المعالج مع التقليدي من خلال قياسات الاستقطاب الديناميكي، تفوقت الطلاءات المعالجة كهروكيميائياً حيث كانت قيمة التيار المقاس أقل من  $15 \text{ nA.cm}^{-2}$ ، كما أظهر الطلاء المعالج مقاومة للمذيبات العضوية والنشوهات اللدنة والتجاعيد، في حين ارتفعت قابلية الطلاء للمعالجة وقابليته للالتصاق ومقاومته للخدوش، كما قام الباحثون باختبار مقاومة الطلاء للأشعة فوق البنفسجية لقياس مدة قدرته على مقاومة أضرار الشمس والأشعة فوق البنفسجية، وتبين أنه لا يوجد أي تشقق أو تقشر أو فقدان للالتصاق، أما بالنسبة لدرجة المعان فقد انخفضت من 22,9 إلى 21,65 عند درجة حرارة 60.

1- دراسة Esmael Israa Abdulsatar وآخرون (2020)

**Studying the Effect of Nano Filler on Epoxy Properties used in storage tank Low Carbon Steel Protection.**

دراسة تأثير المائات النانوية على خصائص الإيبوكسي المستخدمة في حماية خزانات الفولاذ منخفض الكربون.

هدفت الدراسة إلى تحضير طلاء إيبوكسي نانوي لحماية السطوح الخارجية والداخلية لخزان وقود فولاذي مصنوع من الفولاذ منخفض الكربون من التآكل، تم تقوية الطلاء البوليمري بمالنات مثل أكسيد الحديد الأحمر وفوسفات الزنك مع ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي  $TiO_2$ ، تم أخذ عينات من فولاذ نطف كربوني وتم طليه بطبقتين أول طبقة حضرت من إيبوكسي مع أكسيد الحديد الأحمر، والطبقة الثانية تم تحضيرها من الإيبوكسي مع ثاني أكسيد التيتانيوم وفوسفات الزنك، تمت دراسة نسب مختلفة لخلط المالنات وهي (0,7,10,13)%، أشارت نتائج التحليل إلى أن أحسن نسبة إضافة للمالنات هي (10-13)%، كما تم اختبار العينات بالغمر لمدة ثلاثة أشهر في درجة حرارة 25 درجة مئوية لمدة ثلاثة أشهر في النفط الخام مع إضافة 1% من كل من (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KCl) وبعد انتهاء المدة تم حساب فارق الوزن للعينات، كما وتم تشخيص الحجم الحبيبي لكل عينة من خلال اختبار حيود الأشعة السينية XRD، وأخيراً تم إجراء فحوصات كيميائية وفيزيائية على العينات لمعرفة أثر الغمر عليها، توصل الباحثون إلى أن إضافة المالنات النانوية إلى طلاءات الإيبوكسي العديد من المزايا مثل مقاومة التآكل وزيادة قوة الترابط بالتالي فهو مثالي للعديد من الاستخدامات كمواد لاصقة وطلاء واقى لمعادن أنابيب المياه وخزانات التخزين.

## 2- دراسة Buhari Aliyu Shehu وآخرون (2023)

### Mechanical and Corrosion Protection Characteristics of CNTs/epoxy resin Nanocomposite Coating on Buried API 5L X65 Steel Storage Tank

خصائص الحماية الميكانيكية والتآكلية على طلاءات الإيبوكسي المدعمة بأنابيب الكربون النانوية المستخدمة في طلاء خزان نفطي فولاذي مدفون من نوع API 5L X65.

قام الباحثون بدراسة القدرات الميكانيكية ومقاومة التآكل لخزانات النفط المدفونة المطلوبة براتجات الإيبوكسي المدعمة بأنابيب الكربون النانوية Carbon Nanotubes CNT، حيث تم خلط CNT في طلاء الإيبوكسي بنسب (1.5, 2.5, 3.5, 4.5) بالمئة من وزن الطلاء، بداية قاموا بتحليل تركيب العينات الفولاذية من خلال جهاز التحليل الطيفي للانبعاث البصري ليقوموا بعدها بتحضير عينات فولاذية مطابقة بالتركيب الكيميائي وغسلها جيداً بواسطة أسيتون تركيزه 97% لإزالة الشحوم والأوساخ والزيوت والأكاسيد، ثم قاموا بطلي العينات ووزنها بالميزان الرقمي لمعرفة فاقد الوزن بعد غمرها في محلول كيميائي محاكي لظروف التربة المحيطة، ولمعرفة ظروف التربة أجرى الباحثون تحليل عينات من التربة المحيطة بالخزان ووجدوا أنها تحتوي على محتوى من الكلوريد 272 mg/kg ومحتوى من الكبريت قدره 467,2 mg/kg، وبالنسبة للرقم الهيدروجيني للعينة فكان حامضياً لأنه يقع ضمن المجال 6,11 إلى 7,48، استخدم الباحثون ماسح ضوئي عالي الدقة لفحص مورفولوجية السطح قبل وبعد الغمر للفولاذ غير مطلي والفولاذ المطلي بإيبوكسي نقي، والفولاذ المطلي بإيبوكسي مدعم بأنابيب الكربون النانوية، كما وقاموا باختبار الشد واختبار القساوة السطحية ليلاحظوا ازدياد القساوة ومعامل الشد لراتجات الإيبوكسي مع إضافة CNT حيث أن أفضل نسبة إضافة هي 3,5% التي كان لها أفضل تأثير على القوة الميكانيكية للمركب، كما أظهرت النتائج أن الطلاءات هذه تمتاز بقوة خارقة كما وتمتاز بكونها كارهة للماء.

## 3- دراسة Zhong Zheng Goa وآخرون (2017)

### Study on AC Impedance Spectra of Ceramic Modified Epoxy Coatings Used for Crude Oil Storage Tank

دراسة أطياف مقاومة التيار المتردد لطلاءات الإيبوكسي المعدلة بالسيراميك المستخدمة في خزانات النفط الخام.

هدف الباحثون إلى دراسة تأثير إضافة مواد مائنة سيراميكية لطلاءات الإيبوكسي التي تستخدم لطلي السطح الداخلي لخزان تخزين النفط الخام، بداية تم تحضير عينات فولاذية و صقلها باستخدام ورق صنفرة ثم تنظيفها بالأموح فوق الصوتية وإزالة الشحوم عنها بواسطة الأسيتون، تم تحضير طلاءين مختلفين من خلال دمج  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  مع راتنج الإيبوكسي والبولي أميدبنسب تدعيم (5,10,15)% بعد تطبيق الطلاءات تركت العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة أسبوع حيث قاموا بتحليل طلاء الإيبوكسي المعدل باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح وذلك من أجل اختبار توزيع مكونات السيراميك في الطلاء، كما قام الباحثون باستخدام التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية لدراسة السلوك الكهروكيميائي لطلاء الإيبوكسي السيراميكي المعدل والمحلول المستخدم في البحث كان محلول  $NaCl$  ذي التركيز 3,5% لمحاكاة مياه القاع في خزان النفط، أظهرت النتائج أن جزيئات  $Al_2O_3$  منتشرة في شبكة الإيبوكسي بشكل أفضل من جزيئات  $SiO_2$ ، كما أظهرت النتائج أن مقاومة الطلاء في المرحلة الأول من الغمر تكون عالية لكن بعد حوالي نصف فترة الغمر تتخفف مقاومة الطلاء من 10 إلى 7 دلالة عل اختراق المحلول للطلاء ووصوله لسطح الركيزة، ولكن بعد دقائق ترتفع المقاومة مجدداً بسبب تراكم منتجات التآكل في منطقة الاختراق وإيقاف التآكل.

#### 4- دراسة د. سامر عبد الكاظم صبيح الساعدي. (2020)

##### استخدام الطلاءات المترابطة لتثبيت التآكل الكيميائي في الخزانات المعدنية النفطية.

هدفت الدراسة إلى طلاء عينات فولاذية مطابقة لفولاذ الخزانات النفطية براتنج إيبوكسي مدعم بدقائق من فحم الكوك وأوكسيد المغنيزيوم مع تغيير نسبة التدعيم كالتالي (1,2,3) % وبعدها تم إجراء اختبار الصلادة السطحية للطلاء من خلال جهاز الصلادة Shore A ، واختبار متانة الالتصاق للطلاء، واختبار التآكل من خلال قياس العلاقة بين خسارة الوزن وزمن الغمر، كما وقام بدراسة التركيب المجهرية للعينات للكشف عن مدى تجانس طبقة الطلاء المترابك الهجين، أظهرت النتائج أن طبقة الطلاء المدعمة ب 3% تعطي أفضل النتائج من ناحية الصلادة السطحية ومتانة الالتصاق، وأوضحت الصور المجهرية أن تدعيم الطلاء بمادة هجينة يزيد من عملية التجانس بالتالي الحصول على خصائص حماية أفضل، أما من ناحية التآكل فأظهرت النتائج أن معدل التآكل يقل بفعل الطلاء المدعم لأنه يعمل كمادة عازلة تتأكسد وتتحد مع الأوكسجين لتمنعه من التفاعل مع المعدن، أكدت النتائج أيضاً أن الخواص الميكانيكية تتحسن بزيادة نسبة التدعيم بالمواد النانوية وذلك بسبب تغلغل المادة النانوية داخل السلسلة البوليمرية، وأن متانة الالتصاق تزداد مع زيادة الاتصال الانزلاقي بين سطح المعدن ومادة الطلاء بسبب عدم وجود مناطق خشونة والتي تساهم بزيادة قوة الاحتكاك بين السائل و سطح الطلاء، وأخيراً أن مقاومة التآكل الكيميائي والكهروكيميائي لسبيكة الفولاذ المطلية بالإيبوكسي المدعم تزداد إذا ما قورنت بمادة الإيبوكسي غير المدعم.

#### 5- دراسة عبد الحميد رحيم الصراف ود. سامر عبد الكاظم الساعدي (2019)

##### تقييم طلاءات مترابكات أوكسيد المغنيزيوم النانوي للسيطرة على التآكل في الخزانات المعدنية النفطية.

هدف البحث إلى دراسة تأثير الطلاءات النانوية المترابكة لسبيكة من الفولاذ المقاوم للصدأ والمستعملة في صناعة الخزانات المعدنية لتخزين المشتقات النفطية في شركة توزيع المنتجات النفطية بعد إضافة مادة سيليكات الصوديوم ونترات السيلولوز المدعمة بدقائق من أوكسيد المغنيزيوم  $MgO$  بنسب تدعيم وزنية (1-3)% ، كما قاما بدراسة طبوغرافية وطبيعة سطح الطلاء بواسطة مجهر القوة الذرية والمجهر الضوئي، كما أجريا فحص الصلادة على العينات بالإضافة إلى اختبار متانة الالتصاق ، واختبار التآكل الكيميائي واختبار التآكل الكهروكيميائي. أظهرت النتائج أن الصلادة تزداد ومعامل التآكل يقل مع زيادة نسبة التدعيم، وأن متانة الالتصاق ومقاومة التآكل لنترات السيلولوز أكبر

من سيليكات الصوديوم في حالة نسبة التدعيم % 3 wt ، كما أكدت النتائج أن التشققات الداخلية والتآكل الميكروي يقلان جداً بزيادة نسبة التدعيم وذلك بسبب تغلغل المواد النانوية داخل الشبكة البلورية.

#### 6- دراسة سجي إيباد كاظم (2015)

تحضير مواد متراكبة مدعمة بالكربون لمعالجة تآكل أبراج التصفية النفطية.

هدفت الدراسة بطلاء الفولاذ المقاوم للصدأ المستعمل في البطانة الداخلية للجزء العلوي من برج التصفية النفطية بمادة سيليكات الصوديوم لدراسة إمكانية التقليل من الآثار السلبية لأبخرة المكونات النفطية على العمر الافتراضي لهذه الأبراج. إذ حضرت عدداً من متراكبات سيليكات الصوديوم المدعمة بدقائق من الجرافيت الميكروي مرة ودقائق الكربون النانوي مرة أخرى بنسب تدعيم (1-5) % ، ثم أجرت الباحثة الاختبارات التالية على العينات المطلية: اختبار حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction، فحص مجهري، اختبار الصلادة، قياس متانة الالتصاق، قياس الموصلية الحرارية، اختبار التآكل، اختبار الاهتراء، وقياس سماكة الطلاء. أظهرت النتائج أن إضافة سيليكات الصوديوم يؤدي لخفض موصلية السبائك بمقدار 13,47 w/m.k ، وتستمر الموصلية بالانخفاض مع إضافة مواد التدعيم حتى تصل إلى 0,1909 w/m.k عند التدعيم بنسبة 1 % من مسحوق الجرافيت، و 0,09135 w/m.k عند التدعيم بنسبة 1% من الكربون النانوي، إلا أنه زيادة نسبة التدعيم بالجرافيت والكربون تؤثر سلباً على الموصلية الحرارية، كما وجدت كاظم أن صلادة السطح تزداد مع زيادة التدعيم للمسحوقين وإن معدل الاهتراء ينخفض تدريجياً مع زيادة نسب التدعيم للمسحوقين أيضاً، كما وجدت أن عملية طلاء السبيكة بسيليكات الصوديوم يؤدي إلى زيادة مقاومة التآكل الكهروكيميائي، كما تفوقت الطلاءات المدعمة بـ 1 % جرافيت ميكروي على تلك المدعمة بالكربون من ناحية التآكل في محلول حمضي لا عضوي HCL.

#### أهمية البحث وأهدافه:

من خلال الدراسات الميدانية لمصفاة بانياس والاطلاع على أعمال الصيانة في الخزانات النفطية والحديث مع رئيس قسم الصيانة تم تحديد مشكلة البحث من خلال تفاقم مشكلة التآكل في الخزانات النفطية كما هو موضح في الشكل 1، وخاصة في ظل عدم القدرة على استيراد طلاءات مناسبة لظروف التشغيل داخل الخزان، بالإضافة إلى قصور في عمل الطلاءات المحلية المستخدمة، ما يجعل الخزانات بحالة صيانة دورية يتم فيها تفريغ الخزان واستبدال كافة الألواح المتضررة منه، ومن هنا تشكلت فكرة البحث من حيث تدعيم طلاءات الإيبوكسي المستخدمة بمواد مألوفة مناسبة بغرض تطوير طلاءات مركبة أساسها مادة الإيبوكسي من خلال إضافة مواد مألوفة لا عضوية، التي قد تزيد من استقرار الطلاء ومقاومته للبيئات النفطية.

إن الاتجاهات الأساسية في تطوير طلاءات الإيبوكسي المستخدم كبطانة داخلية لخزان النفط، تتم بزيادة القساوة السطحية للطلاء وزيادة كثافته ومقاومته الكيميائية بحيث يمنع تغلغل المواد المهاجمة داخل شبكة الإيبوكسي، مع الحفاظ على خصائصه الميكانيكية.



الشكل 1 بعض أشكال التآكل في الخرانات النفطية

### أهداف البحث Research Objectives:

إن الهدف الأساسي للبحث هو النقاط التالية:

1. الحصول على طلاءات مركبة من طلاء الإيبوكسي النقي من خلال إضافة مواد مالئة لا عضوية.
2. دراسة تأثير نسب هذه المواد المألئة على خواص الطلاء:
  - قساوته السطحية.
  - مقاومته للتآكل.
  - تجانسه وتركيبه المجهري وطبوغرافية سطحه.
3. دراسة تأثير المادة المألئة على الخصائص الميكانيكية للعينات الفولاذية المطبقة بالطلاء المعالج.

### أهمية البحث Research Importance:

تأتي أهمية البحث من كونه يحقق:

- 1- التأكيد على أهمية طلاءات الإيبوكسي في مجال مقاومة التآكل.
- 2- إيجاد طلاء مقاوم للتآكل، اقتصادي، صديق للبيئة من مواد متوفرة في السوق المحلي.
- 3- تقليل التكاليف المرتبطة بتفريغ الخزان المتضرر وترحيل المواد لخرانات احتياطية واستبدال الألواح المتضررة بأخرى سليمة.
- 4- تقليل الفترات الزمنية اللازمة للصيانة التي لا تقل عن 50 يوم لكل خزان متضرر

### فرضيات البحث Research Hypotheses :

إن تحسين الخصائص الكيميائية والميكانيكية لطلاءات الإيبوكسي سيتم من خلال:

- 1- إضافة مواد مالئة لا عضوية بنسب مختلفة إلى الطلاء.
- 2- إجراء عدة اختبارات لتحديد الطلاء الأفضل.

### طرائق البحث ومواده:

اعتمدت منهجية البحث على الأسس التالية:

- 1- تحضير عينات بوليميرية من طلاء الإيبوكسي النقي من خلال إضافة مواد لا عضوية (أوكسيد الألمنيوم، كربونات الكالسيوم) بنسب مختلفة.
- 2- قياس القساوة السطحية للعينات المحضرة وتحديد الأفضل منها.
- 3- تحضير عينات فولاذية مطلية بطلاءات الإيبوكسي المدعمة مربعة الشكل تحضيراً لغمرها في محلول كيميائي وتحديد الأفضل منها.
- 4- التصوير المجهرى للعينات الفولاذية المطلية قبل الغمر الكيميائي وبعده.
- 5- تحضير عينات فولاذية مطلية لتجربة الشد لتحديد الأفضل منها.

#### محددات البحث Research Limitations

- 1- طلاء الإيبوكسي.
  - 2- الإضافات اللاعضوية (أوكسيد الألمنيوم، كربونات الكالسيوم).
  - 3- إجراء اختبار القساوة السطحية واختبار الشد.
  - 4- إجراء اختبار التآكل الكيميائي مع دراسة التركيب المجهرى للعينات قبل وبعد الغمر.
- عناصر صدع تآكل إجهاد في الخزانات النفطية:**

- 1- المادة: وهي معدن خزان النفط، وهي من الفولاذ منخفض الكربون.
- 2- الاجهادات: وهي إجهادات الشد المحيطة والحلقية التي تتولد في الخزان بفعل ضغط النفط بداخله.
- 3- البيئة: وهي المادة النفطية التي تصبح نشطة كيميائياً بفعل الشوائب الكيميائية الموجودة في النفط [zeineddine,2021].

#### المتغيرات البيئية التي تؤثر على SCC:

- 1- أنواع الأيونات في المحلول النشط كيميائياً وتركيزها.
- 2- الرقم الهيدروجيني PH للمحلول وتبدلاته.
- 3- محتوى الأوكسجين المذاب في المحلول.
- 4- تبدلات درجة الحرارة.
- 5- شيخوخة المواد.
- 6- نسبة الرطوبة حيث أن مشكلة SCC تتفاقم بارتفاع الرطوبة.
- 7- طبيعة السطح والعيوب المتواجدة فيه تأثير مباشر على معدل انتشار SCC إذ أن الفجوات السطحية تعتبر من العيوب المساعدة على تفاقم SCC من خلال امتزاز (امتصاص) ذرات من المادة الأكلة مما يعزز دخولها وانتشارها في البنية البلورية للمعدن [Obot, et al., 2019].

#### أنواع المواد الأكلة في النفط:

- 1- الشوائب الكبريتية.
- 2- ثنائي أكسيد الكربون.
- 3- الكلوريدات.
- 4- الأوكسجين.
- 5- البكتيريا المتواجدة في ماء القاع [AI-Moubaraki et Obot, 2021].



**أنواع التآكل في الخزان النفطي:**

- 1- التآكل العام: يحدث في جميع أنحاء الخزان.
- 2- التآكل المحلي: يحدث في مناطق محددة حيث تتركز الشوائب و أكثر المناطق هي صفائح القاع وصفائح الأطواق السفلية.
- 3- التآكل التقريري: يحدث في السطوح الأفقية بشكل خاص، أي ينتشر بكثرة في قاعدة الخزان.
- 4- تآكل وصلات اللحام: تآكل غلفاني بين وصلات اللحام ومعدن الخزان.
- 5- التآكل الحيوي: بفعل بكتيريا القاع.
- 6- التآكل الإجهادي الانكساري: بفعل تركيز الإجهادات مع المادة الأكلة.
- 7- التعب التآكلي بفعل تركيز الحمولات المتكررة والإجهادات المتبقية مع المادة الأكلة [Petryana, et al., 2015].

**وسائل السيطرة على SCC**

- 1- اختيار ومراقبة المواد: إن خط الدفاع الأول في السيطرة على التآكل الإجهادي يكون في مرحلة التصميم والبناء، من خلال اختيار مادة مقاومة ل SCC في بيئة الخدمة الموجودة، ثم تصنيع المادة وفق شكل وسماكة محسوبة بدقة ومن ثم تعريضها للمعالجات الحرارية المناسبة تحضيراً للتواجد في البيئة النشطة.
- 2- التحكم بالإجهادات: على اعتبار الإجهاد عنصراً أساسياً من عناصر SCC، فإن تقليله إلى دون حد العتبة المسببة ل SCC من الوسائل الجيدة في مكافحة المشكلة، وبما أنه لا يمكن التحكم بضغط العمل أي الضغوط الوظيفية في بعض الأحيان إلا أنه من الممكن التحكم بالإجهادات المتبقية التي تحدث أثناء اللحام أو التشكيل.
- 3- التحكم بالبيئة: الطريقة الأكثر مباشرة للتحكم في SCC من خلال البيئة هي من خلال إزالة أو استبدال مكون البيئة المسؤول عن المشكلة. فمثلاً من المعروف أن الفولاذ المقاوم للصدأ حساس لبيئة الكلوريد عند درجات حرارة عالية فبالتالي هناك حلان أما تخفيض تركيز الكلوريد من الماء عن طريق عملية التبادل الأيوني أو تخفيض درجة الحرارة. ولكن هناك حالات لا يمكن تغيير المادة النشطة كيميائياً، ولا يمكن التحكم بالحرارة، عندها يتم اللجوء إلى أحد الخيارين:
  - استخدام المثبطات وهي مواد كيميائية تتم إضافتها للبيئة لكي تمنع حدوث تفاعلات التآكل.
  - استخدام الطلاءات التي تشكل طبقات واقية تعزل المعدن عن البيئة، فمثلاً يعتبر طلاء الزنك شائعاً للفولاذ الكربوني، كما أن الطلاءات البوليمرية تحمي الطبقة الأساسية للمعدن إلى حد كبير بحكم مقاومتها الكهربائية العالية [Al-Sabaagh, 2017 ; Esmael, 2020].

**صفات طلاء الإيبوكسي التي تجعله مناسب كبطانة داخلية للخرانات النفطية:**

- 1- الالتصاق Adhesion: تعتبر واحدة من أكثر الخصائص المميزة للإيبوكسي حيث أنه يمتلك القدرة على الالتصاق بمعظم المواد.
- 2- القوة الميكانيكية Mechanical strength: حيث أنه لا يمكن لأي بلاستيك متصلب آخر أن يظهر نفس قوة الإيبوكسي، حيث يتجاوز إجهاد الشد التي يتحملها 80 ميغاباسكال.
- 3- المقاومة الكيميائية Chemical resistance: هناك إمكانية لتغيير خصائص الإيبوكسي من خلال تغيير الراتنج والمصلب المستخدمين والتحكم بدرجة وسرعة التفاعل، وبالتالي طالما من الممكن التحكم بخصائص الإيبوكسي المتصلب فإنه من الممكن جعله مقاوماً لأي مادة كيميائية.
- 4- عازل للماء Water Tightness: يعتبر الإيبوكسي المتصلب مانعاً للماء ويستخدم في التطبيقات الواجب عزلها عنه.

5- قدرة العزل الكهربائي Electrical Insulation capacity: يعتبر طلاء الإيبوكسي من العوازل الكهربائية الممتازة، حجم المقاومة الكهربائية  $15^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  عادة، بالإضافة لخصائصه المقاومة للرطوبة والمقاومة كيميائياً، وهذا ما يجعله مناسباً لصناعة المكونات الإلكترونية والمحولات.

6- المقاومة الحرارية Heat resistance: وهنا يتعلق الأمر إذا كان الإيبوكسي متصلب حرارياً أو متصلب في درجة حرارة الغرفة، فإن درجة حرارة الانحراف Heat Deflection Temperature للإيبوكسي المتصلب بحرارة الغرفة تتراوح بحوالي 70 درجة مئوية، بينما الإيبوكسي المتصلب حرارياً يمكن أن تصل إلى 250 درجة مئوية [Zhang, et al., 2002].

الدراسة التطبيقية واختبار الفرضيات:

أولاً: اختبار الشد:

تم تحضير عينات شد فولاذية من نوع St-37-2 وذلك بعد إجراء تحليل طيفي لعينة مأخوذة من الخزان، وكما هو موضح في الجدول 1 يكون تصنيف الفولاذ (St- 37 - 2) هو فولاذ منخفض الكربون وفقاً للمواصفات العالمية الألمانية، علماً أن الغاية من اختبار الشد هي دراسة تأثير الطلاء على الخصائص الميكانيكية للعينات الفولاذية.

جدول 1 التركيب الكيميائي للفولاذ St-37-2

العنصر الكيميائي	النسبة المئوية التحليلية %Wt
كربون C	0,17
سيليكون Si	0,30
منغنيز Mn	1,4
فوسفور P	0,045
كبريت S	0,045
نتروجين N	0,009

تم تحضير عينات الشد في مخبر آلات التشغيل، كما هو موضح في الشكل 2، بأبعاد قياسية للجزء العامل:

▪ طوله  $L= 56,5 \text{ mm}$ .

▪ عرضه  $b=20 \text{ mm}$ .

▪ سماكته  $a= 5 \text{ mm}$ .

ثم تم طلاء العينات الناتجة بسبع خلطات طلاء مختلفة، ليتم الحصول على العينات التالية:

▪ العينة A العينة الفولاذية غير المطلية.

▪ العينة B: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب.

▪ العينة C: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب + 5% أوكسيد ألمنيوم.

▪ العينة D: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب + 10% أوكسيد ألمنيوم.

▪ العينة E: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب + 15% أوكسيد ألمنيوم.

▪ العينة F: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب + 5% كربونات كالسيوم.

▪ العينة G: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب + 10% كربونات كالسيوم.

▪ العينة H: العينة الفولاذية المطلية بإيبوكسي + مقسي + مذيب + 15% كربونات كالسيوم.



الشكل 2 عينات اختبار الشد قبل وبعد الطلاء

ثم بعد جفاف الطلاء وحصوله على الحد الأقصى من خصائصه المطلوبة تم اختبار العينات على آلة اختبار شد عامة، في مخبر مقاومة المواد في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول 2.

جدول 2 نتائج اختبار الشد

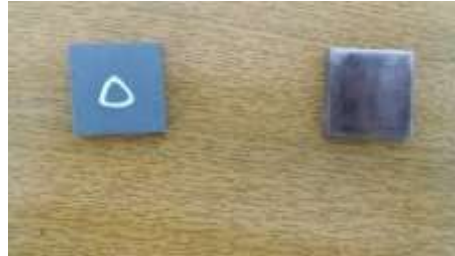
الاستطالة النسبية %	معامل المرونة [Gpa]	مقاومة الشد القصوى [Mpa]	حد الخضوع [Mpa]	العينة
37,722	46.812	412,89	303,94	A
39,585	47.894	419,25	320,49	B
39,669	53.238	424,44	326,68	C
39,899	54.366	430,88	329,57	D
39,663	54.589	432,02	335,81	E
39,994	48.125	422,44	325,48	F
40,081	53.617	426,44	327,9	G
39,987	54.130	429,05	329,95	H

وكما نلاحظ من النتائج تحسن خصائص الشد للعينات مع زيادة نسبة التدعيم وذلك لأن المادة المألثة تشكل جسور تعامد وتمانع انتشار الصدوع لذلك ارتفعت قيمة مقاومة الشد وإجهاد الخضوع للعينات مع ملاحظة تفوق الطلاء المدعم بأوكسيد الألمنيوم بنسبة 15%.

ثانياً: اختبار الغمر الكيميائي:

تم تحضير عينات فولاذية St-37-2 لاختبار التآكل الكيميائي مربعة (30x30x5 mm)، تم أخذ أبعاد العينات اعتماداً على الدراسات المرجعية، كما هو موضح في الشكل 3 في مخبر آلات التشغيل.

ومن ثم طلاءها بنفس الخلطات السبعة المستخدمة لطلاء عينات تجربة الشد، ليتم بعد جفاف الطلاء غمر العينات جميعها بماء مرافق مأخوذ من قاع خزان نفطي وهو ماء يحتوي شوائب كبريتية وأملاح منحلة كما أشارت التحاليل الكيميائية الموضحة في الجدول 3 ، إلا أنه لم يشتمل على بقايا تآكل أو شوائب مرئية بالعين المجردة. تمت مراقبة تغير وزن العينات لمدة شهرين، حيث تم ملاحظة انخفاض وزن العينات بسبب تفاعلها مع الأملاح وشوائب الكبريت الموجودة في قاع الخزان، يبين الشكل 4 تغير وزن العينات خلال فترة الغمر.

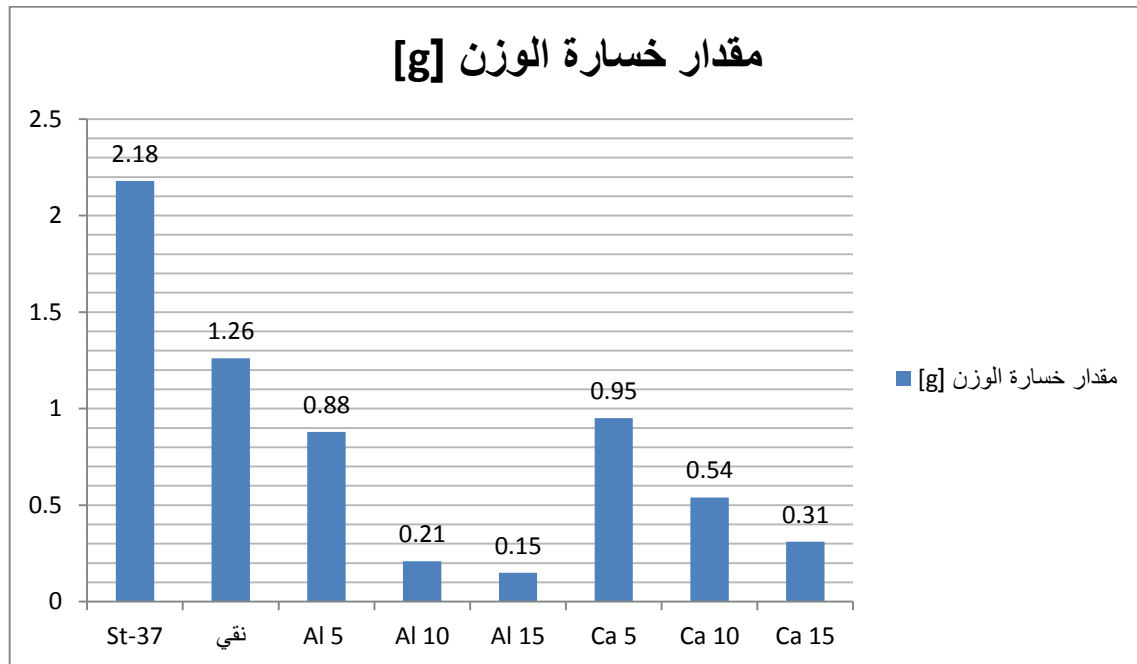


الشكل 3 عينات اختبار التآكل الكيميائي قبل وبعد الغمر

يوضح الجدول 3 نتائج التحليل الكيميائي لعينة مأخوذة من ماء القاع، والتي تم غمر العينات فيها.

جدول 3 التحليل الكيميائي لعينة ماء القاع

الخاصية	PH	تركيز الأوكسجين المنحل %	تركيز أيونات الأملاح ppm	تركيز أيونات الكبريت %
قيمتها	4-5	4.5%	2485-15760	5.27%



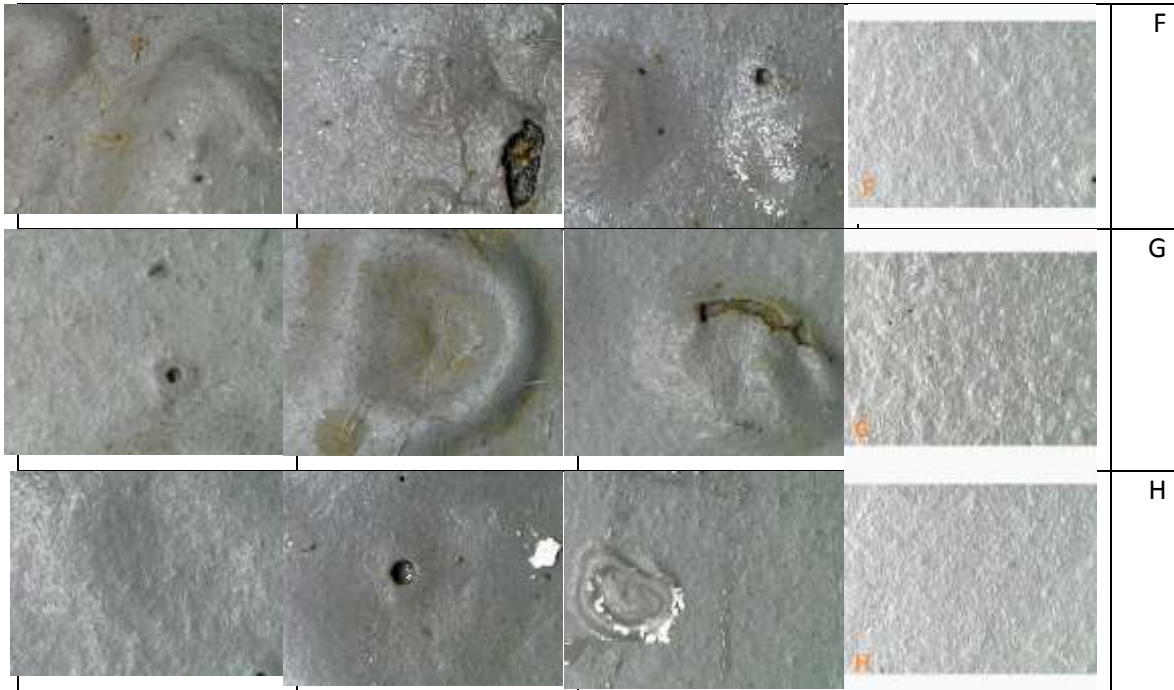
الشكل 4 مقدار خسارة الوزن للعينات بعد 60 يوم غمر

نلاحظ انخفاض نسبة خسارة الوزن مع زيادة نسبة التدعيم بكل من  $CaCO_3$  و  $AL_2O_3$  وذلك لأن الجزيئات المألثة تزيد من كثافة شبكة الطلاء وتقلل من قدرة البيئة الكيميائية على النفوذ في سطحه، وكما نلاحظ تفوق الطلاء المدعم بنسبة 15% من أوكسيد الألمنيوم على جميع الطلاءات.

#### ثالثاً: الصور المجهرية للعينات قبل وبعد الغمر الكيميائي:

تم استخدام المجهر الإلكتروني ذي قوة التكبير (500×)، لدراسة التركيب المجهرية وطبوغرافية سطح العينات قبل تعريضها للمحلول الكيميائي، وذلك بهدف مراقبة توزيع الجزيئات في الطلاء المعالج والكشف عن مدى تجانسه، كما تم استخدام المجهر مرة ثانية لتصوير العينات بعد انتهاء مدة الغمر وذلك لمراقبة التغيرات الحاصلة على سطحه، يوضح الشكل 5 الصور المجهرية للعينات قبل وبعد الغمر الكيميائي.

الصور المجهرية بعد الغمر			الصورة المجهرية قبل الغمر	العي ينة
				A
				B
				C
				D
				E



الشكل 5 الصور المجهرية للعينات قبل وبعد الغمر الكيميائي

نلاحظ من الصور المجهرية، زيادة كثافة كل من الطلاءين مع زيادة نسبة الملاء، مع ملاحظة بقاء الطلاء متجانساً مع ارتفاع نسبة الملاء، وما يمكن ملاحظته أيضاً هو تدهور السطح الفولاذي بعد غمره وظهور بؤر تآكلية فيه، أما بالنسبة للطلاء النقي B فكما هو ملاحظ نجد حدوث انتفاخات به وهذا ما يفسر انخفاض وزن العينة خلال فترة الغمر وذلك بسبب وصول الماء إلى السطح الفولاذي، عبر مروره في فراغات شبكة الإيبوكسي بينما لم نجد ذلك في طلاءات أكسيد الألمنيوم وطلاءات كربونات الكالسيوم، حيث أن جزيئات أكسيد الألمنيوم ملأت فراغات شبكة الإيبوكسي وشكلت حاجزاً يمنع وصول الماء إلى السطح الفولاذي بينما جزيئات كربونات الكالسيوم فتعاملت مع البيئة الكيميائية بطريقة أخرى من خلال امتصاصها لجزيئات الماء ومنعها من الوصول إلى السطح الفولاذي وهذا ما وجدناه في الصور المجهرية على شكل انتفاخات وبقاعات، ولكن ما يعيب الطلاءات المدعمة بكربونات الكالسيوم هو زيادة امتصاصها للماء مع زيادة نسبة التدعيم ما أدى في النهاية إلى تقشر طبقة الطلاء كما تبين من خلال الصور المجهرية.

#### رابعاً: اختبار القساوة السطحية:

تم تحضير عينات بوليمرية من أجل إجراء اختبار القساوة السطحية عليها، وذلك عبر صبها في قوالب أسطوانية قطرها 50 mm، حيث تم مزج كمية من طلاء راتنج الإيبوكسي مع ربع الكمية من مقسي البولي أميد ثم تمت إضافة المذيب Thinner، وأخيراً تمت إضافة المادة المألثة بنسب خلط مختلفة، تم الخلط كهربائياً بسرعة 500 rpm، لمدة 20 دقيقة لكل خلطة، تم تحضير 7 خلطات هي:

- النموذج B: إيبوكسي + مقسي + مذيب.
- النموذج C: إيبوكسي + مقسي + مذيب + 5% أكسيد ألمنيوم.
- النموذج D: إيبوكسي + مقسي + مذيب + 10% أكسيد ألمنيوم.
- النموذج E: إيبوكسي + مقسي + مذيب + 15% أكسيد ألمنيوم.



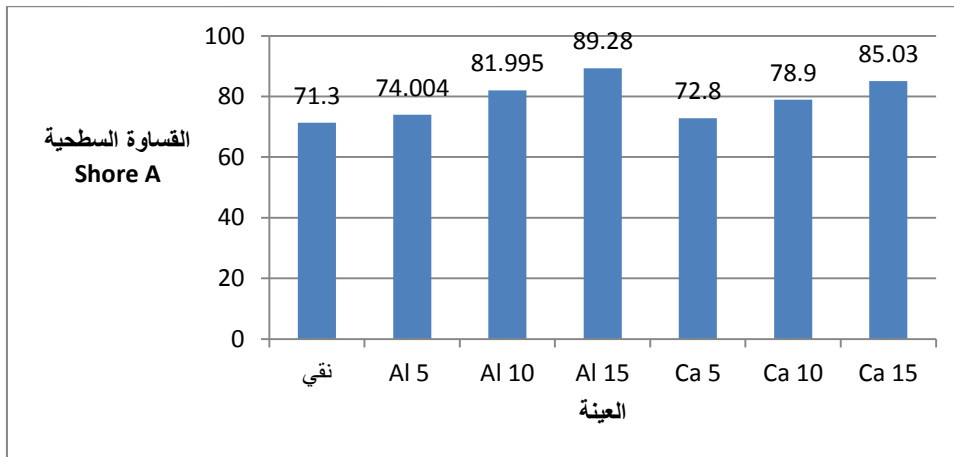
- النموذج F: إيبوكسي + مقسي + مذيب + 5% كربونات كالسيوم.
- النموذج G: إيبوكسي + مقسي + مذيب + 10% كربونات كالسيوم.
- النموذج H: إيبوكسي + مقسي + مذيب + 15% كربونات كالسيوم.

يوضح الشكل 6 بعض العينات البوليمرية المصبوبة.

ومن ثم تم استخدام جهاز القساوة السطحية Shore A لقياس القساوة السطحية للعينات تحت وزن مطبق 10 N لمدة 6 sec ، يوضح الشكل 7 نتائج اختبار القساوة السطحية للعينات.



الشكل 6 بعض العينات البوليمرية المصبوبة



الشكل 7 نتائج اختبار القساوة السطحية Shore A للعينات

وكما موضح من الشكل 7 نلاحظ تحسن القساوة السطحية للعينات مع زيادة نسبة التدعيم، مع حصول العينة المدعمة بـ 15% أكسيد الألمنيوم على أعلى نسبة قساوة سطحية بين جميع العينات المختبرة.

### الاستنتاجات والتوصيات:

#### الاستنتاجات:

- 1- أدى استخدام مواد الإضافة ( $Al_2O_3, CaCO_3$ ) إلى تحسين الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل لطلاءات الإيبوكسي المستخدمة في حماية السطوح الداخلية للخرانات النفطية.
- 2- تحسن خصائص الطلاء مع زيادة نسبة التدعيم.
- 3- أظهرت النتائج تفوق الطلاء المدعم بأوكسيد الألمنيوم بنسبة 15% على جميع الطلاءات.

#### التوصيات:

##### التوصية العملية:

استخدام الطلاء المركب (إيبوكسي-أوكسيد الألمنيوم بنسبة 15%) في حماية السطوح الداخلية للخزانات النفطية، وخاصة منطقة القاع والأطواق السفلية كبديل لطلاء الإيبوكسي النقي.

##### التوصيات البحثية:

1- نوصي بتكرار الدراسة باستخدام مواد مألوفة جديدة مثل: أوكسيد المغنيزيوم- أوكسيد التيتانيوم، ألياف الكربون، الألياف الزجاجية.

2- نوصي بتجريب نفس المواد بحجم حبيبات نانوي.

#### References:

- [1] Al-Sabaagh, A.M , Abdou, M.I, Migahed, M.A, Abd Elwanees, S,Fadl, A.M, Deiab,A. *Investigations using potentiodynamic polarization measurements, cure durability, ultra violet immovability and abrasion resistance of polyamine cured ilmenite epoxy coating for oil and gas storage steel tanks in petroleum sector.* Egyptian Journal of Petroleum. 2017, 21 (3): 1-11.
- [2] Esmael I, Ibraheem N, Ahmed F. *Studying the Effect of Nano Filler on Epoxy Properties used in storage tank Low Carbon Steel Protection.* Journal of Petroleum Research & Studies.2020,29 (12): 121-136.
- [3] Buhari A , Abdulrahman A , Lawalm S , Abdulkareem A, Muriana R , Jimoh O, Ibrahim H, Busari Y. *Mechanical and Corrosion Protection Characteristics of CNTs/epoxy resin Nanocomposite Coating on Buried API 5L X65 Steel Storage Tank.* Journal of Physical Science.2023,34(1): 87–108.
- [4] Gao Z, Zeng W, Ma Y. *Study on AC Impedance Spectra of Ceramic Modified Epoxy Coatings Used for Crude Oil Storage Tank.* Advances in Engineering Research. 2017, 118: 439-447.
- [5] Al -Saadi. S. , Use of overlay coatings to inhibit chemical corrosion in petroleum metal tanks. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 2020,26 (17), 1-10. (In Arabic).
- [6] Al-Sarraf, A. Al- Saadi, S. Evaluation of Nano-Magnesium Oxide Composite Coatings for Corrosion Control in Mineral Petroleum Reservoirs. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 2019, 18(5) , 17-29. (In Arabic).
- [7] Kazm, S. Preparation of carbon-reinforced composite materials for treating the corrosion of oil refinery towers. *Journal of the University of Technology, Department of Applied Sciences*,2015, 22 (16), 45-61. (In Arabic).
- [8] Zhang, W. Song, Z. Song, J. Shi, Y. Qu, J.Zhang, R. *A systematic laboratory study on an anticorrosive cool coating of oil storage tanks for evaporation loss control and energy conservation.* Energy.2013, 58: 617-627.
- [9] Guin, A. Mallik, B.P. *Electrochemical and mechanical studies on influence of curing agents on performance of epoxy tank linings.* *Progress in Organic Coatings*. 2015; 78: 340-347.
- [10] Zeineddine F. *Stress Corrosion Cracking and Mechanisms.* Corrosion Science Engineering. 2021,865. 1-20.
- [11] Obot I.B, Solomon M, Umoren. S, Suleiman .R, Elanany. M, Alanazi. N, Sorourm. A. *Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present and future perspectives.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019, 79: 1-18.



- [12] Al-Moubaraki A, Obot I. *Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook*. Journal of Saudi Chemical Society. 2021, 25: 1-35.
- [13] Petryna, Y. Hoholm V. M . Zvirkom ,I . Nykyforchyn ,Y. CORROSION AND CORROSION-MECHANICAL FRACTURE OF THE STEEL OF CRUDE-OIL TANKS. Materials Science. 2015, 51: 666-672.
- [14] Zhang ,S. Ding, Y. Junli, S. Wenluo, X. Zhou, W. *Effect of polymeric structure on corrosion protection of epoxy coating*. Corrosion science.2002, 44: 861-869.
- [15] Ramakrishnan T , Karthikeyan R, Tamilselvan V , Sivakumar S , Gangodkar D, Singh A, Waji Y. Study of Various Epoxy-Based Surface Coating Techniques for Anticorrosion Properties. Advances in Materials Science and Engineering. 2022; 1-8.

