

تعیین ثابت‌های تافل از روی منحنی پلاریزاسیون و محاسبه خوردگی فولاد در محیط‌های با مقاومت الکتریکی بالا از قبیل بتن

چنگیز دهقان*

چکیده

نظریه اینکه بسیاری از تاسیسات دریایی، نیروگاه‌ها و... بتنی می‌باشد، لذا بررسی خوردگی فولاد در بتن حائز اهمیت است. تکنیک‌های الکتروشیمیایی با قدرت‌ترین روش‌ها برای تعیین خوردگی فولاد در بتن می‌باشند. با این همه استفاده از این روش‌ها در بتن بعلت مقاومت زیاد آن ایجاد مشکلاتی مینماید. این مطالعه، بعضی از نکات را در تعیین صحیح ثابت‌های تافل از روی منحنی‌های پلاریزاسیون و محاسبه میزان خوردگی روشن مینماید.

مقدمه

یکی از روش‌های تجزیه و تحلیل مکانیزم خوردگی فلز در بتن بوسیله اندازه‌گیری و رسم منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی و آنودی صورت می‌گیرد. قسمتی از این منحنی‌ها که بصورت خط مستقیم می‌باشد بنام ناحیه تافل موسوم است. در بتن بعلت مقاومت زیاد معادل با 10^{11} اهم سانتی‌متر برای بتن خشک [۱] و 10^4 اهم سانتی‌متر برای بتن اشباع‌شده [۲] اختلاف ولتاژ^۲ زیادی ایجاد می‌شود. این اختلاف ولتاژ بر روی ناحیه تافل اثر گذاشته و موجب بروز خطا در اندازه‌گیری پتانسیل و خوردگی می‌گردد. استفاده از الکترودم مخصوص 2PX [۳]، که می‌تواند در داخل بتن و در جوار فلز قرار گیرد، ویسا جبران افت ولتاژ بطور الکترونیکی تا اندازه‌ای رفع این مسئله را ممکن می‌سازد.

* استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

1. Tafel Slope
2. IR Drop
3. Cell

طرز قرار دادن الکترودها، و ترتیب هندسی پیل در دقت اندازه گیری پتانسیل و توزیع شدت جریان موثرند، که نتیجتاً در اندازه گیری آنالیتیکی و سینتیکی اثر میگذارند.

اساسی ترین عاملی که باید در نظر گرفته شود اندازه های طولی و عرضی و موقعیت نسبی قسمتهای داخل پیل است که میتواند یک تغییر محلی بر روی پتانسیل الکترو دکاری^۲ تولید کند [۷ - ۴].

برای مثال، موقعیت یک الکترو در فرانس در پیل الکتروشیمیایی ممکن است خطای بر روی پتانسیل حقیقی الکترو دکاری ایجاد نماید. این خطا توسط اختلاف ولتاژ حاصله بین الکترو دکاری و الکترو در فرانس ایجاد میگردد. بنا بر این موقعیت صحیح الکترو در فرانس بسیار مهم است. زیرا اختلاف ولتاژ حاصله در اثر مقیاس و متبتن بر روی پتانسیل اندازه گرفته شده اثر میگذارد.

در این مطالعه، اثرات ولتاژ بر روی ثابتهای تافل که از منحنی های پلاریزاسیون کاتدی بدست آمده بررسی شده، راههای جلوگیری از خطاهای موجود را که نمیتوان توسط کاهش واز بین بردن افت ولتاژ بر طرف ساخت مورد بحث قرار میگیرد.

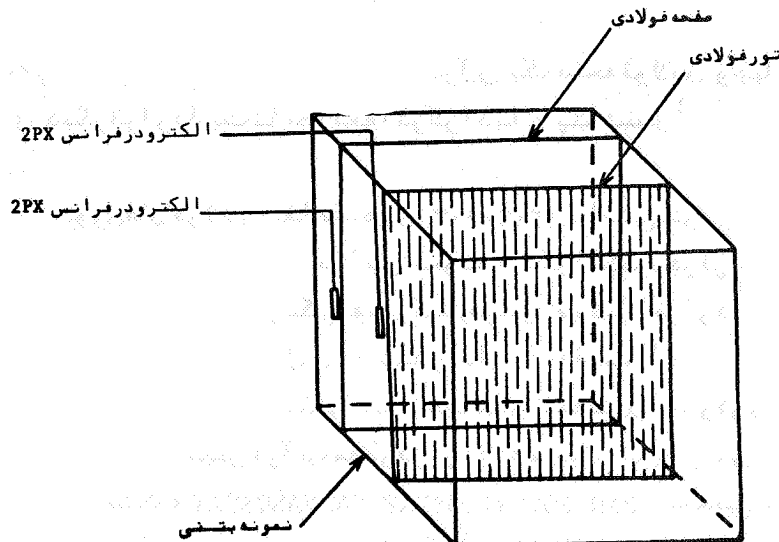
روش آزمایش

چهار نمونه بتنی از سیمان نوع یک^۳ بشکل مکعب با ابعاد ۷/۶×۷/۶×۷/۶ سانتیمتر تهیه شدند، هر مکعب دارای صفحه ای فولادی با اندازه ۳/۸×۵ سانتیمتر و یک الکترو در فرانس 2PX در جوار فولاد و در داخل بتن بود. در دو تا از این نمونه ها، یک توری فولادی^۴ در بین الکترو دکامکی (از جنس گرافیت) و الکترو دکاری (بشکل صفحه فولادی) قرار داشت. ترتیب قرار گرفتن الکترودها در شکل (۱) نشان داده شده است.

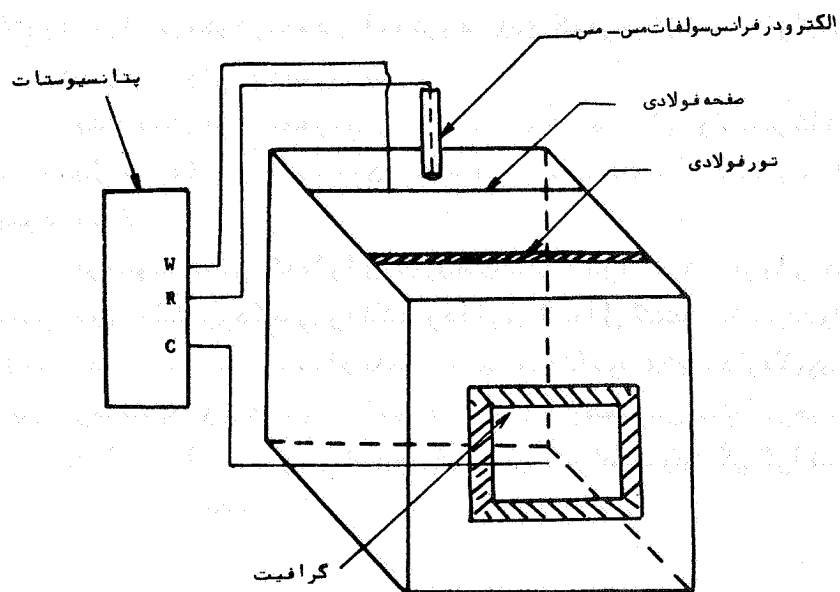
در ضمن نمونه بتنی دیگری بشکل مکعب مستطیل با ابعاد

1. Cell
2. Working Electrode
3. Type I
4. Screen Wire Mesh

تعیین ثابت های تافل از روی منحنی ...



شکل ۱۵- موقعیت و محل الکترودها ، تور و صفحه فولادی در بتن



شکل ۱۶- روش انجام آزمایش

۷/۶×۱۵/۲×۷/۶ سانتی‌متر ساخته شده که در آن یک صفحه فولادی و چهار توری فولادی دیگر قرار داشت تا مطالعه اثر گرادیان پتانسیل^۱ در بتن ممکن گردد.

توری‌های فولادی بفاصله‌های ۱۲،۹،۶،۳ سانتی‌متر از صفحه فولادی در داخل بتن قرار داشتند. در این نمونه، یک الکتروود فرانس از نوع 2PX در کنار صفحه فولادی و یکی هم در کنار هر توری فولادی قرار داشت. این نمونه با جزئیات آن در شکل (۲) نشان داده شده است.

نمونه‌های فوق الذکر جهت سخت شدن بمدت ۲۸ روز در یک محفظه با رطوبت صددرصد و سپس در آب مقطر قرار داده شدند. پس از این مراحل با استفاده از دستگاه PAR POTENTIostat/GALVANostat، منحنی‌های پلاریزاسیون (از نوع پتانسیودینامیک^۲) نمونه‌های فوق شامل فولاد واقع در بتن اشباع شده از آب، در دو حالت جبران و عدم جبران افت ولتاژ حاصله از مقاومت بتن در اندازه‌گیری‌ها تهیه شد. این آزمایشها با دو الکتروود فرانس تکرار شدند: الکتروود 2PX که در جوار فلز قرار گرفت و الکتروود خارجی سولفات مس - مس.

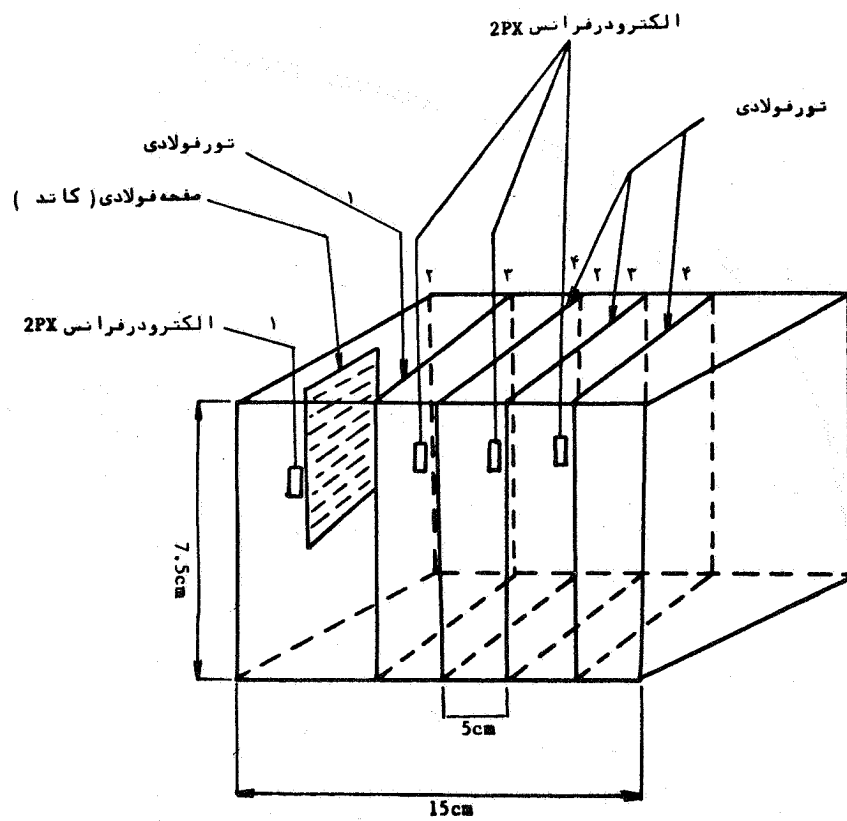
پتانسیل فولاد بتدریج و با سرعت ۰/۲۷۸ میلی ولت بر ثانیه از پتانسیل خوردگی فولاد تا ۱۵۰۰ - میلی ولت نسبت به الکتروود 2PX تغییر داده شد.

در نمونه‌هایی که دارای توری‌های فلزی بودند شدت جریان‌ها مختلفی بین الکتروود کمکی و الکتروود کاری اعمال گشته، تغییرات ولتاژ توری‌های فلزی در شدت جریان‌های مختلف نسبت به الکتروود 2PX اندازه‌گیری شد. در این آزمایشها از پتانسیوستات مدل PEC-B و همچنین یک ابرخیس شده از محلول اشباع کلرور پتاسیم برای تماس بین الکتروود کمکی گرافیت و بتن استفاده گردید.

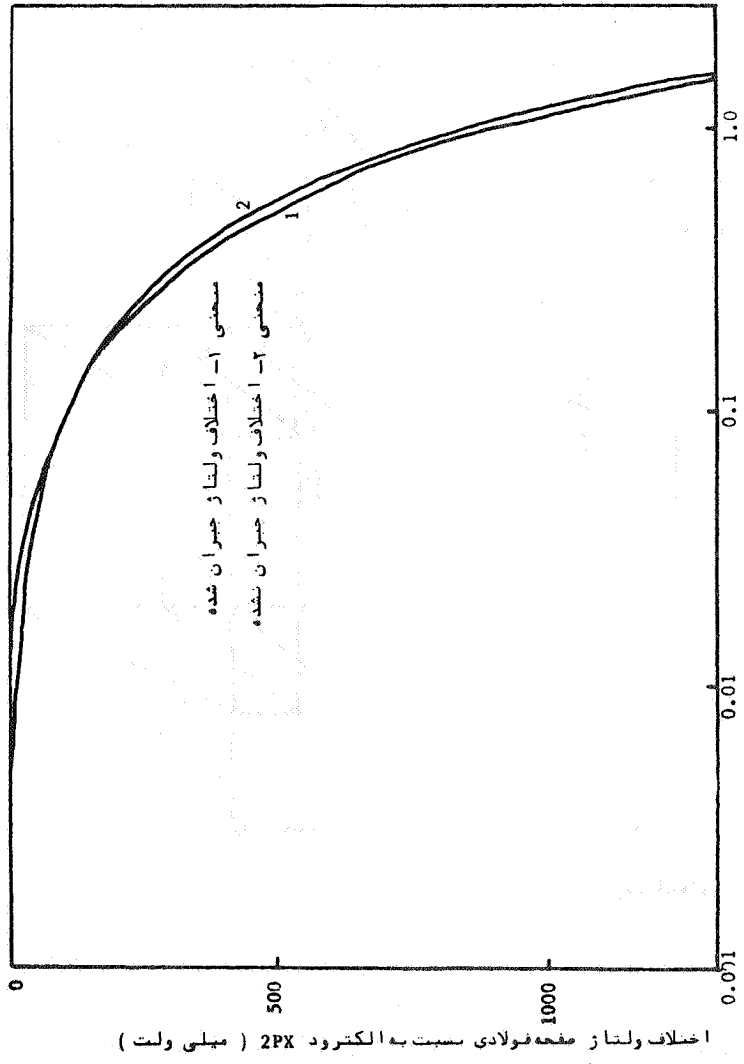
روش آزمایش

شکل (۳) منحنی پلاریزاسیون کاتدی را که بطریق پتانسیودینامیک

1. Potential Gradient 2. Potentio dynamic



شکل ۲- نمونه‌های بتونی با یک صفحه فولادی و چهار تور فولادی در فاصله‌های چهارسانتیمتری از یکدیگر در بین آندوکاتد



شکل ۲- محتمی های پلاریزاسیون کاتدی برای صفحه فولادی در پستین

برای فولاد در بتن تهیه شده نشان می‌دهد، در این شکل افت ولتاژ جبران شده بطریق الکترونیکی و جبران نشده را برای فولاد در نمونه بتنی نشان می‌دهد. پتانسیل فولاد توسط الکتروود 2PX کنترل شده است. شبیه‌های تافل برای منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی در ناحیه خطی یعنی در ۱۸۵- تا ۸۵- میلی ولت نسبت به الکتروود 2PX تعیین گردید، به علاوه، ثابت‌های تافل در قسمتی از منحنی که شدت جریان تحت کنترل نفوذ حدی^۱ بود تعیین شد. نتایج در جدول (۱) نشان داده می‌شود. ثابت‌های تافل در ناحیه خطی منحنی‌های کاتدی و برای اختلاف ولتاژ جبران شده و جبران نشده در حدود ۲۷۲ میلی ولت مشخص گردید در حالیکه ثابت‌های تافل بدست آمده در ناحیه نفوذ حدی یعنی در ۵۳۰- تا ۲۸۶- میلی ولت خیلی بالاتر نشان داده شدند. این پدیده نشان می‌دهد که ثابت‌های تافل بدست آمده در ناحیه نفوذ حدی از منحنی‌های پلاریزاسیون دقیق نبوده و باعث خطا در محاسبه میزان خوردگی می‌گردند.

شکل (۴) شبیه شکل (۳) است با این تفاوت که پتانسیل فولاد بوسیله الکتروود سولفات مس - مس که در سطح بتن قرار دارد اندازه‌گیری شده است، در این شکل، شبیه‌های تافل برای افت ولتاژ جبران شده و جبران نشده در دو ناحیه بدست آمده است:

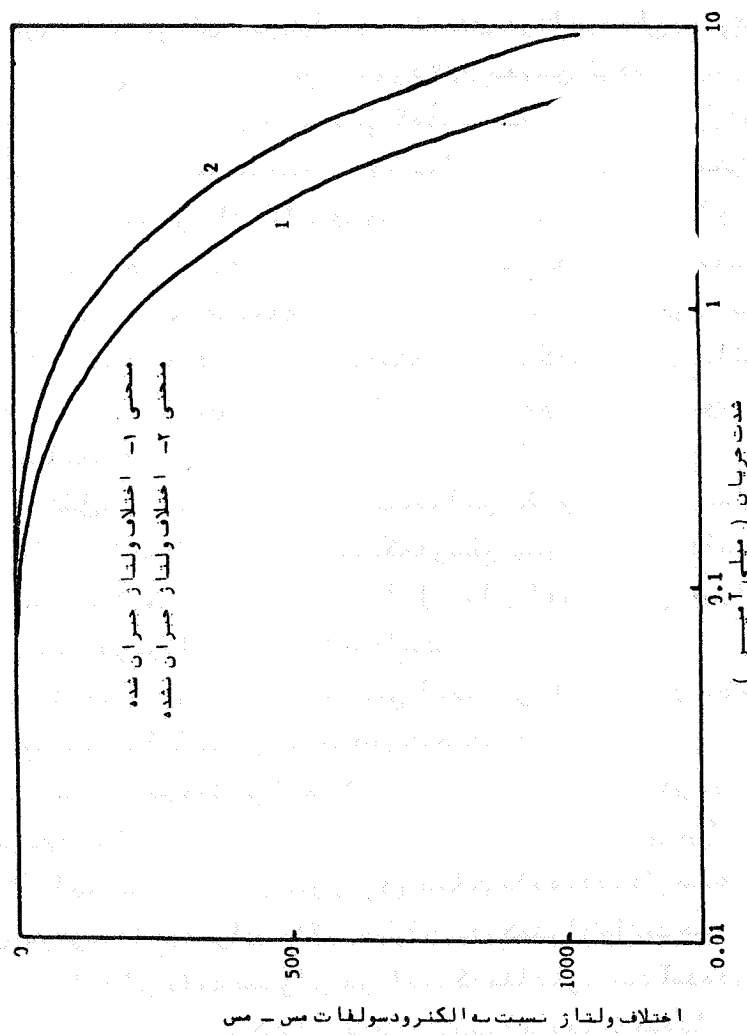
ناحیه اول رفتار تافل خطی است و در ۱۷۸- تا ۵۰- میلی ولت نسبت به سولفات مس - مس صورت می‌گیرد.

ناحیه دوم جایی است که پلاریزاسیون غلظتی در ۷۰۰- تا ۳۵۰- میلی ولت نسبت به سولفات مس - مس اتفاق می‌افتد.

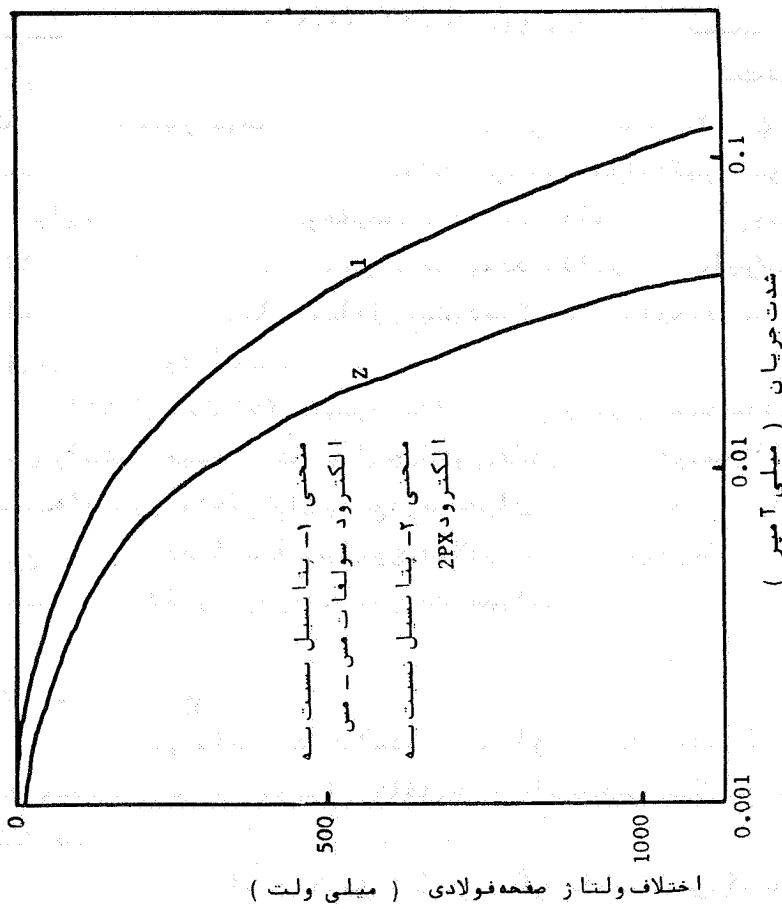
این نتایج که در جدول (۲) نشان داده شده نشان می‌دهد که ثابت‌های تافل در هر دو ناحیه برای حالت جبران شده کمتر از حالت جبران نشده است. با اندکی دقت میتوان دریافت که مقادیر بدست آمده در ناحیه نفوذ حدی در حدود سه برابر بالاتر از مقادیر بدست آمده در ناحیه تافل میباشد. نتایج ارائه شده در شکل (۵) تعیین کننده ثابت‌های تافل بر روی

1. Limiting Diffusion

استقلال



شکل ۲- منحنی پلاریزاسیون کاتدی برای صفحه فولادی



شکل ۵- منحنی های پلار برای سیون صفحه فولادی

منحنی‌های پلاریزاسیون را برای دو حالت مختلف :

- ۱- وقتی که پتانسیل نسبت به الکتروود داخلی 2PX اندازه‌گیری میشود .
- ۲- زمانی که پتانسیل نسبت به الکتروود بیرونی سولفات مس- مس اندازه‌گیری میگردد نشان داده شده است .

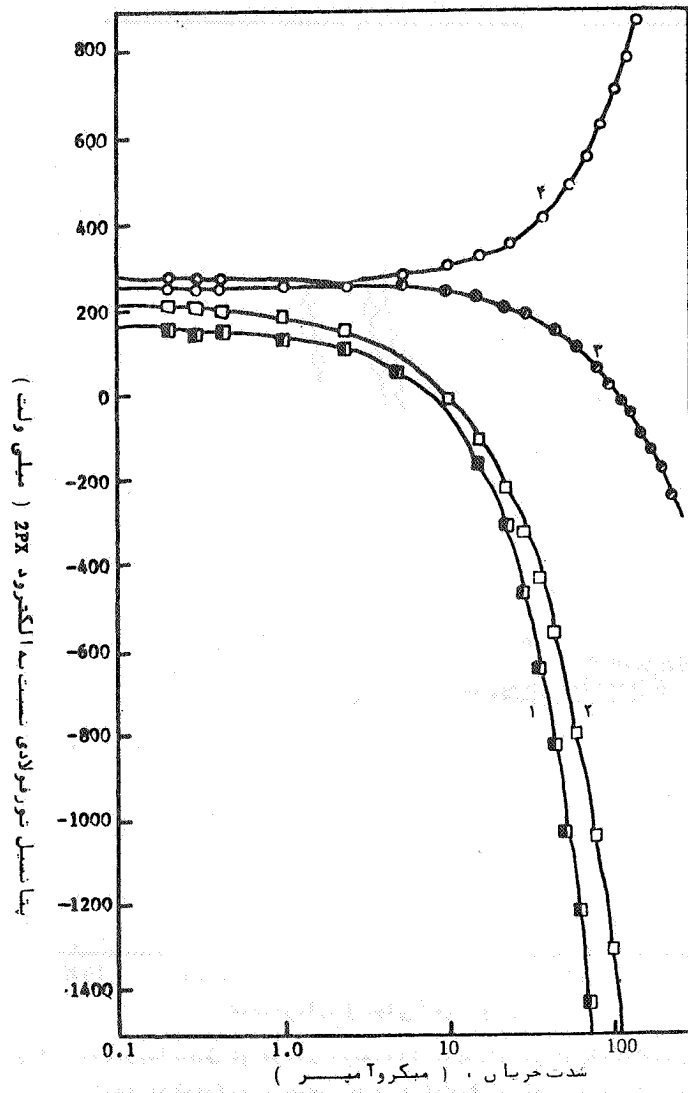
این نتایج نشان میدهد که ثابت تافل بدست آمده در ناحیه تافل داخلی 2PX (در حدود ۲۴۳ میلی‌ولت میباشد در حالی که ثابت تافل هنگامیکه پتانسیل در همان ناحیه تافل یعنی ۱۶۸- تا $\Delta\phi = -۳۵$ میلی‌ولت نسبت به الکتروود بیرونی سولفات مس- مس اندازه‌گیری شود در حدود ۳۱۰ میلی‌ولت است . این درحقیقت نشان میدهد که الکتروود درونی در مقایسه با الکتروود سولفات مس- مس بمقدار قابل ملاحظه‌ای از افت ولتاژ که باعث خطا در تعیین ثابت تافل میشود میکاهد و در نتیجه در اندازه‌گیری دقیق خوردگی موثر است .

اشکال (۶) و (۷) تغییر در پتانسیل توری فلزی نسبت به شدت جریان کاتدی را نشان میدهد . پتانسیل چهار توری فلزی واقع در بین آند و کاتد نسبت به الکتروود داخلی 2PX واقع در موضعی ۲ و ۴ اندازه‌گرفته شد . نتایج نشان میدهد که پتانسیل توری فولادی با افزایش جریان الکتریکی و فاصله توری از الکتروود در فرانس افزایش مییابد .

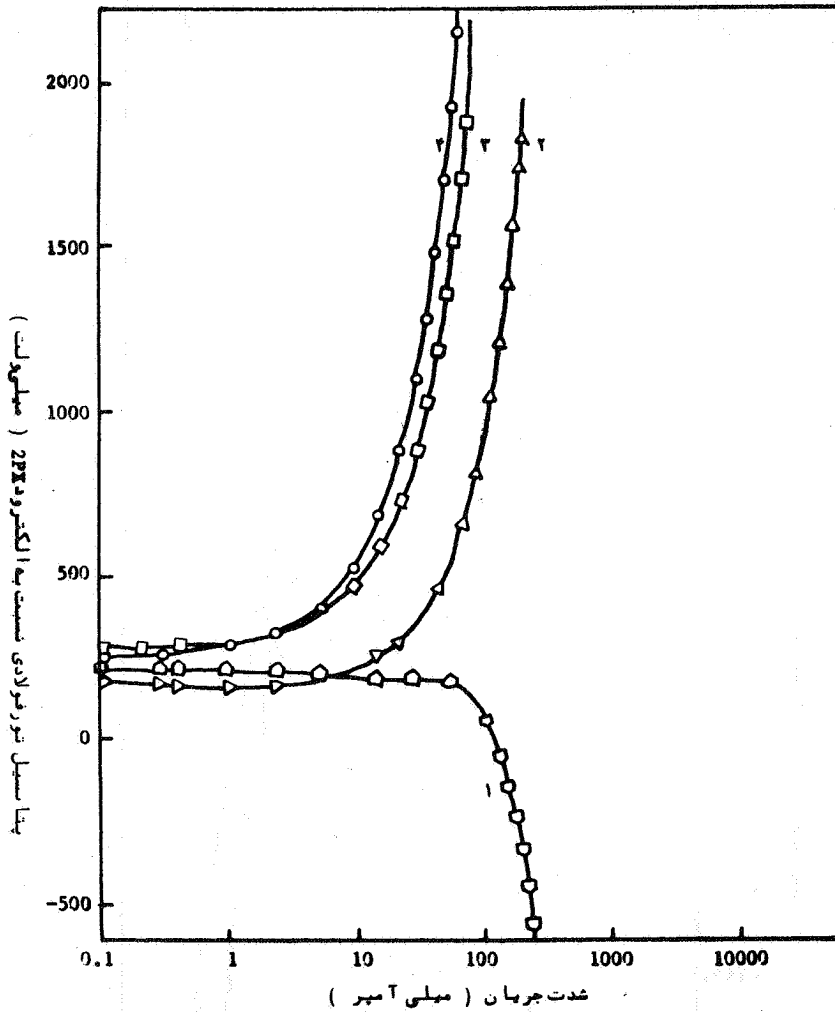
بحث درباره نتایج

بر اساس نتایج بدست آمده از این آزمایشها ، افت ولتاژ حاصله از مقاومت بتن بر روی شبیه‌های تافل حاصله از منحنی پلاریزاسیون اثر میگذارد .

جبران این افت بطریق الکترونیکی باعث میشود که ثابت‌های تافل بدست آمده از روی منحنی پلاریزاسیون هنگامیکه پتانسیل نسبت به الکتروود بیرونی سولفات مس- مس اندازه‌گیری میشود کاهش یابد ثابت‌های تافل در ناحیه خطی از منحنی پلاریزاسیون کاتدی به ترتیب در



شکل ۴ تغییر پتانسیل تور فولادی بعنوان تابعی از شدت جریان برای پلارایسین کاتدی صفحه فولادی .
 منحنی‌های ۴۰۳،۲۰۱ بر ترتیب پتانسیل تور فولادی در موقعیت ۴۰۳،۲۰۱ نسبت به الکتروود 2PX در موقعیت ۴ را نشان میدهد .



شکل ۷ - تغییر پتانسیل تور فولادی نسبت به شدت جریان برای پلاریزاسیون کاتدی صفحه فولادی. منحنی های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب پتانسیل تور فولادی در موقعیت ۲، نسبت به الکتروود 2PX در موقعیت ۲ را نشان می دهد.

حدود ۲۵۰ و ۳۰۴ میلی‌ولت برای افت ولتاژ جبران شده و جبران نشده تعیین گردید. درحالی‌که مقدار آنها در ناحیه‌ای از منحنی پلاریزاسیون که پلاریزاسیون غلظتی (۷۰۰- تا $\Delta\phi = -۳۵۰$ میلی‌ولت) اتفاق می‌افتد بترتیب در حدود ۸۲۲ و ۹۸۲ میلی‌ولت برای افت ولتاژ جبران شده و جبران نشده تعیین گردید.

این مقادیر در حدود سه برابر بیشتر از ثابت‌های تافل بدست‌آمده در ناحیه خطی هستند. این پدیده که باعث خطای فاحشی در محاسبه خوردگی می‌گردد احتمالاً "بعلت اثر پلاریزاسیون غلظتی است". مشاهده می‌شود که با جبران کردن افت ولتاژ در منحنی‌های پلاریزاسیون ثابت‌های تافل بمقدار قابل ملاحظه‌ای نزول می‌کنند.

هنگامیکه پتانسیل فلز در بتن نسبت به الکتروود داخلی 2PX که در مجاور فلز قرار گرفته است، اندازه‌گیری شود، افت ولتاژ حاصله از مقاومت بتن کاهش می‌یابد و در نتیجه ثابت‌های تافل برای افت ولتاژ جبران شده و جبران نشده یکسان (در این آزمایشات برابر ۲۷۲ میلی‌ولت) خواهد بود. این امر نشان دهنده آنست که الکتروود داخلی 2PX به مقدار قابل توجهی خطای حاصله از افت ولتاژ را نقصان می‌دهد و در تعیین صحیح میزان خوردگی موثر است.

مولف معتقد است که برای محاسبه میزان خوردگی از طریق معادله استرن - گری^۱ بهتر است که ثابت‌های تافل را از ناحیه خطی از منحنی پلاریزاسیون تعیین نمود. بعضی از محققین [۸] معتقدند که در محیط‌های با مقاومت زیاد ثابت‌های تافل بسوی بی‌نهایت میل می‌کنند. برخی دیگر [۹] شبیه‌های تافل را در بتن در حدود ۸۵۰ تا ۱۵۷۰ میلی‌ولت بدست آورده‌اند که احتمالاً "متعلق به ناحیه‌ای از منحنی متناظر با پلاریزاسیون غلظتی می‌باشد. تعیین شبیه‌های تافل در این ناحیه باعث خطا در محاسبه میزان خوردگی می‌گردد. این خطا نه فقط بعلت مقاومت است بلکه نتیجه واکنش‌های الکتروشیمیایی که توسط نفوذ یونها در الکتروولیت پدید

1. Stern-Geary

می آید نیز می باشد. بعلت مقاومت زیاد بتن، بدست آوردن ناحیه خطی در طول دوسیكل از جریان الكتریکی بر روی منحنی پلاریزاسیون که معمولاً "توصیه شده مشکل است. از تجزیه و تحلیل نتایج این مطالعه چنین نتیجه میشود که میتوان خطاهای حاصله از مقاومت بتن را به مقدار زیادی کاهش داد بشرط آنکه ثابتهای تافل در پتانسیلهای بین ۵۰ تا ۱۸۰ میلی ولت اضافه بر پتانسیل خوردگی فلز تعیین گردند.

تغییرات حاصله در پتانسیل توری فولادی بعلت خطائی است که در اندازه گیری پتانسیل توسط افت ولتاژ تولید شده است. توری فولادی در میدان الكتریکی بین آند و کاتد واقع شده و در اثر مقاومت زیاد بتن پتانسیل اندازه گیری شده مجموع پتانسیل حقیقی فلز و افت ولتاژ تولید شده بین الكترود فرانس و توری فلزی میباشد. افت ولتاژ حاصله در اثر افزایش جریان الكتریکی افزایش مییابد و بنا بر این باعث تغییر در پتانسیل توری فلزی میگردد در حالی که پتانسیل توری فولادی ثابت است. محل اتصال الكترود فرانس نسبت به توری فلزی اثر مهمی در اختلاف ولتاژ دارد، بطوریکه افت ولتاژ با افزایش فاصله الكترود فرانس از توری فلزی افزایش مییابد.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده در این مطالعه میتوان یک رابطه اساسی بین افت ولتاژ و عوامل موثر از قبیل جریان الكتریکی، بصورت زیر نوشت:

$$IR = K.C.\rho$$

در این رابطه، IR افت ولتاژ، K یک ثابت، I جریان الكتریکی بین آند و کاتد و C ضخامت بتن فولاد و الكترود فرانس و ρ ضریب مقاومت بتن است.

رابطه بالا در نمونه بتنی $7/6 \times 7/6 \times 7/6$ سانتی متر امتحان شد. مقاومت بتن تقریباً "ثابت بود چون میزان رطوبت بتن تقریباً "ثابت نگاه داشته شد. ضخامت بتن و شدت جریان I بین الكترودها تغییر داده شدند و یک رابطه خطی بین افت ولتاژ نسبت به شدت جریان و ضخامت بتن

بدست آمد. ناگفته نماند که این آزمایش تنها روی یک نمونه انجام گرفته است و امکان دارد مقدار R تابعی از شکل و اندازه الکترودهای بکار رفته در بتن باشد. بنابراین آزمایشهای بیشتری لازم است تا مقدار R را در رابطه با لاقبل از بکارگرفتن آن در تاسیسات بتنی مورد بررسی قرار دهد.

تغییرات در پتانسیل و جریان الکتریکی که بعلافت ولتاژ ناشی از مقاومت بتن حاصل میشود یکی از موضوعهای حادی است که در حفاظت کاتدی فولاد در بتن باید به آن توجه شود، خطای ناشی از اندازه‌گیری پتانسیل برای حفاظت کاتدی فلزات در بتن تحت شرایطی که بعلافت ولتاژ جبران نشده باشد میتواند مسئله ساز باشد. زیرا خطا در اندازه‌گیری پتانسیل ممکن است بنوبه خود باعث کاهش تخمین مقدار پتانسیل حقیقی تاسیسات فولادی در بتن گشته، مانع جلوگیری کامل از خوردگی آنها شود.

نتیجه‌گیری

۱ - براساس این مطالعه، بعلافت ولتاژ تولید شده بعلافت مقاومت زیاد بتن بر روی ثابتهای تافل حاصله از منحنی‌های پلاریزاسیون تاثیر گذارنده و باعث بروز خطا در محاسبه میزان خوردگی مینماید.

۲ - مقادیر ثابتهای تافل تعیین شده در بتن (در ناحیه‌های خطی) در مقایسه با مقادیر ثابتهای تافل گزارش داده شده برای اکثر فلزات در محلولهای مختلف که در حدود ۸۰ تا ۲۰۰ میلی ولت است [۵]، مطابقت دارد.

۳ - اندازه‌گیری پتانسیل فلز در بتن دارای خطای است که بعلافت ولتاژ ناشی از مقاومت زیاد بتن حاصل میشود. این بعلافت با توسعه دادن رابطه‌ای که بتواند اختلاف ولتاژ بتن را تعیین کند قابل محاسبه است.

۴ - الکتروود داخلی 2PX هنگامیکه در مجاورت فلز در بتن قرار گیرد میتواند مقدار زیاد موثری بعلافت ولتاژ ناشی از مقاومت بتن را تقلیل

دهد.

۵ - اثرات ولتاژ بر روی ثابتهای تافل وانده زه‌گیری پتانسیل که در این مقاله ذکر شده است تنها برای بتن اشباع شده از آب است که دارای مقاومتی معادل با 10^4 اهم سانتی‌متر می‌باشد، در حالیکه این اثر برای بتن‌های خشک بعلت مقاومت زیادتر بتن شدیدتر است.

جدول ۱- ثابتهای تافل بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون شکل ۴

افت ولتاژ IR	β_c در $\Delta\phi = -۱۸۵$ تا -۳۵ میلی ولت نسبت به الکتروود 2PX	β_c در $\Delta\phi = -۵۳$ تا ۲۶۸ میلی ولت نسبت به الکتروود 2PX
جبران شده	۲۷۲	۷۲۹
جبران نشده	۲۷۲	۱۳۱۵

جدول ۲- ثابتهای تافل بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون شکل ۵

افت ولتاژ	β_c در $\Delta\phi = -۱۷۸$ تا -۵۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مس- سولفات مس	β_c در $\Delta\phi = -۳۵۰$ تا -۷۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مس- سولفات مس
جبران شده	۲۵۰	۸۲۲
جبران نشده	۳۰۴	۹۸۲

مراجع:

1. Monfore, G. E., "Research and Development Laboratories", Journal PCA, Val. 10, N.2; pp35-84, May 1968.
2. Locke C. E. and Ismalla, D. A., "Polymer impregnated Concrete and Polymer Concrete", Final Report, Vol.1, Presented to Oklahoma Department of Transportation April 1980.
3. Pending Patent.
4. Mueller, T. R., "Mercury Cathod Cell Design for Controlled Potential Coulometry", U. S. Atomic Energy Comm., Report ORNL-3750, P.5, 1965 .
5. Stelzer, R. W., Kelley M. T. and Fisher S. J., "Reference Electrode Placement in Controlled-Potential Coulemetry", U. S. Atomic Energy Comm., Report ORNL 3537, pp343-348, NOV. 1967.
6. Stern M. and Geary A., "Electrochemical Polarization" , J. Electrochemical SOC. 104, 56, 1957 .
7. Greene N. D. and Gandhi R. H., "Calculation of Corrosion Rates from Polarization Data with a microcomputer", Materials Performance, Vol. 21, July 1982.
8. Jones D. A. and Lowe T. A., "Polarization Methods for

Measuring the Corrosion of Metals Buried Under Ground",
JMLSA, Vol. 4, No, 3, Sept. 1969.

9. Locke C. E. and Siman A., "Corrosion of Reinforcing Steel
in Concrete", ASTM, STP 713-PP3-16, Philadelphia, 1980.