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

چنگیز دهقانیان*

نشریه تحقیقاتی فنی - مهندسی استقلال، دانشگاه صنعتی اصفهان، شماره ۶ اسفند ۶۶

چکیده

نظر به اینکه بسیاری از تاسیسات دریائی، نیروگاهها و ... بتنی میباشد، لذا بررسی خوردگی فولاد در بتن حائز اهمیت است.

تکنیکهای الکتروشیمیائی با قدرت ترین روشها برای تعیین خوردگی فولاد در بتن میباشند. با این همه استفاده از این روشها در بتن بعلت مقاومت زیاد آن ایجاد اشکالاتی مینماید. این مطالعه، بعضی از نکات را در تعیین صحیح ثابتهای تافل از روی منحنی های پلاریزاسیون و محاسبه میزان خوردگی روشن مینماید.

مقدمه

یکی از روشهای تجزیه و تحلیل مکانیزم خوردگی فلز در بتن بوسیله اندازه‌گیری و رسم منحنی های پلاریزاسیون کاتدی و آندی صورت میگیرد. قسمتی از این منحنی ها که بصورت خط مستقیم میباشد بنام ناحیه تافل[1] موسوم است. در بتن بعلت مقاومت زیاد معادل با 10^{11} اهم سانتی متر برای بتن خشک [۱] و 10^{4} اهم سانتی متر برای بتن اشباع شده [۲] اختلاف ولتاژ[2] زیادی ایجاد میشود. این اختلاف ولتاژ بر روی ناحیه تافل اثر گذاشته و موجب بروز خطا در اندازه‌گیری پتانسیل و خوردگی میگردد.

استفاده از الکترود مخصوص 2PX[۳]، که میتوانند در داخل بتن و در جوار فلز قرار گیرد، و یا جبران افت ولتاژ بطور الکترونیکی تا اندازه‌ای رفع این مسئله را ممکن میسازد.

---

* استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

1. Tafel Slape 2. IR Drop 3. Cell

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

طرز قرار دادن الکترودها و ترتیب هندسی پیل[1] در دقت اندازه‌گیری پتانسیل و توزیع شدت جریان موثرند، که نتیجتاً در اندازه‌گیری آنالیتیکی و سینتیکی اثر میگذارند.

اساسی ترین عاملی که باید در نظر گرفته شود اندازه‌های طولی و عرضی و موقعیت نسبی قسمتهای داخل پیل است که میتواند یک تغییر محلی بر روی پتانسیل الکترود کاری[2] تولید کند [۷ -- ۴].

برای مثال، موقعیت یک الکترود در فرانس در پیل الکتروشیمیائی ممکن است خطائی بر روی پتانسیل حقیقی الکترود کاری ایجاد نماید. این خطا توسط اختلاف ولتاژ حاصله بین الکترود کاری و الکترود در فرانس ایجاد میگردد. بنابراین موقعیت صحیح الکترود در فرانس بسیار مهم است. زیرا اختلاف ولتاژ حاصله در اثر مقاومت بتن بر روی پتانسیل اندازه‌گرفته شده اثر میگذارد.

در این مطالعه، اثر افت 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 وازبین بردن افت ولتاژ برطرف ساخت مورد بحث قرار میگیرد.

روش آزمایش

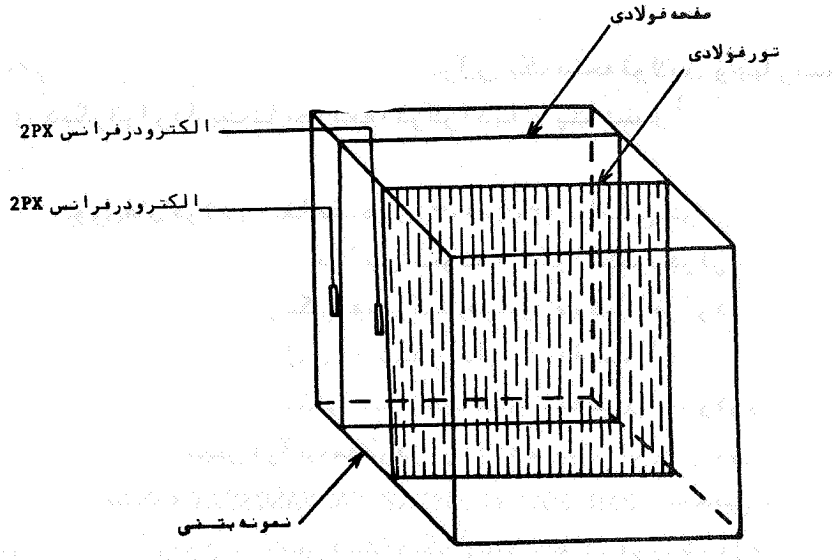
چهار نمونه بتنی از سیمان نوع یک[3] بشکل مکعب با ابعاد ۷/۶×۷/۶×۷/۶ سانتیمتر تهیه شدند، هر مکعب دارای صفحه‌ای فولادی با اندازه ۵×۳/۸ سانتیمتر و یک الکترود در فرانس 2PX در جوار فولاد و در داخل بتن بود. در دو تا از این نمونه‌ها، یک توری فولادی[4] در بین الکترود کمکی (از جنس گرافیت) و الکترود کاری (بشکل صفحه فولادی) قرار داشت. ترتیب قرار گرفتن الکترودها در شکل (۱) نشان داده شده است.

درضمن نمونه بتنی دیگری بشکل مکعب مستطیل با ابعاد

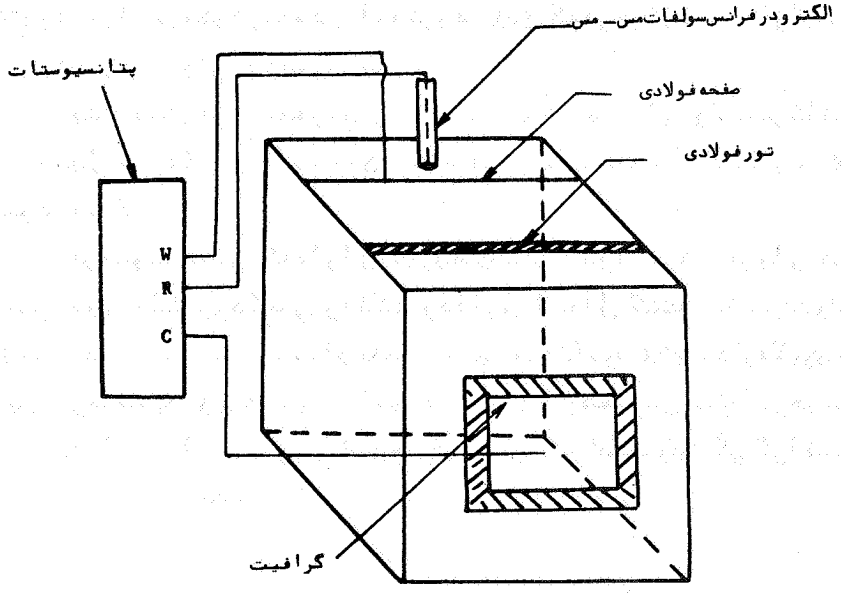
---

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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل 1a- موقعیت و محل الکترودها ، تور و صفحه فولادی در بتن



شکل 1b- روش انجام آزمایش

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

۷/۶×۱۵/۲×۷/۶ سانتی‌متر ساخته شدکه در آن یک صفحه فولادی وچهار توری فولادی دیگر قرار داشت تا مطالعه اثر گرادیان پتانسیل[1] در بتن ممکن گردد.

توری‌های فولادی بفاصله‌های ۳، ۶، ۹، ۱۲ سانتی‌متر از صفحه فولادی در داخل بتن قرار داشتند. در این نمونه، یک الکترود در فرانس از نوع 2PX در کنار صفحه فولادی ویکی 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 صد در صد و سپس در آب مقطر قرار داده شدند. پس از این مراحل با استفاده از دستگاه PAR POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT، منحنی‌های پلاریزاسیون (از نوع پتانسیودینامیک[2]) 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 الکترود در فرانس تکرار شدند: الکترود 2PX که در جوار فلز قرار گرفت و الکترود خارجی سولفات مس ـ مس.

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

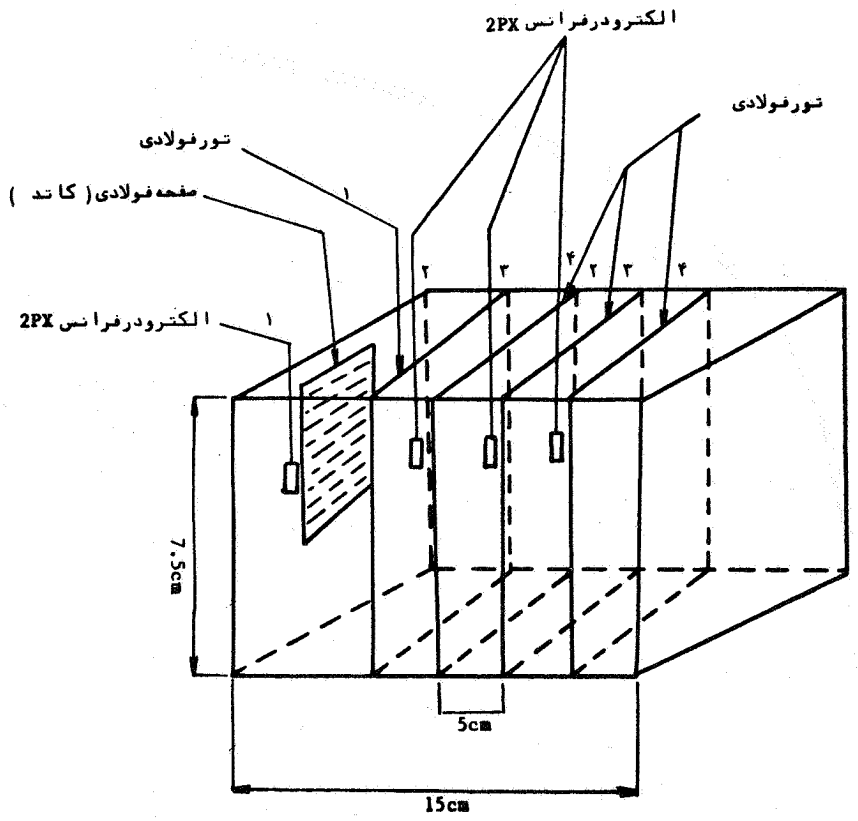
در نمونه‌هائی که دارای توری‌های فلزی بودند شدت جریان‌های مختلفی بین الکترود کمکی و الکترود کاری اعمال گشته، تغییرات ولتاژ توری‌های فلزی در شدت جریانهای مختلف نسبت به الکترد 2PX اندازه‌گیری شد. در این آزمایشها از پتانسیوستات مدل PEC-B و همچنین یک ابرخیس شده از محلول اشباع کلرور پتاسیم برای تماس بین الکترود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

روش آزمایش

شکل (۳) منحنی پلاریزاسیون کاتدی را که بطریق پتانسیودینامیک

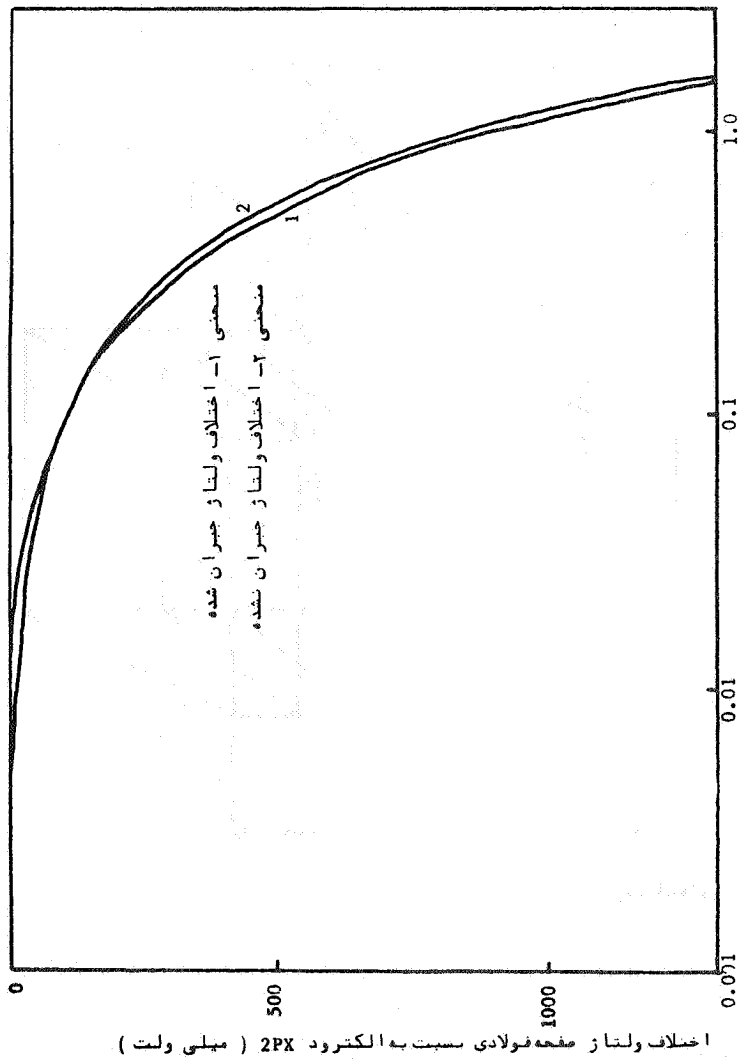
1. Potential Gradient 2. Potentio dynamic

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل ۲ـ نمونه‌های بتونی با یک صفحه‌فولادی وچهار تورفولادی درفاصله‌های چهارسانتیمتری ازیکدیگردربین آندوکاتد

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل ۲- منحنی های پلاریزاسیون کاتدی برای صفحه فولادی در بتن

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

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 الکترود 2PX کنترل شده است. شیبهای تافل برای منحنی های پلاریزاسیون کاتدی در ناحیه خطی یعنی در ۱۸۵- تا ۸۵- = $\Delta\phi$ میلی ولت نسبت به الکترود 2PX تعیین گردید، بعلاوه، ثابتهای تافل در قسمتی از منحنی که شدت جریان تحت کنترل نفوذحدی[1] بود تعیین شد. نتایج در جدول (۱) نشان داده میشود. ثابتهای تافل در ناحیه خطی منحنی های 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 نفوذحدی یعنی در ۵۳۰- تا ۲۸۶- = $\Delta\phi$ میلی ولت خیلی بالا نشان داده شدند. این پدیده نشان میدهد که ثابتهای تافل بدست آمده در ناحیه نفوذحدی از منحنی های پلاریزاسیون دقیق نبوده و باعث خطا در محاسبه میزان خوردگی میگردند.

شکل (۴) شبیه شکل (۳) است با این تفاوت که پتانسیل فولاد بوسیله الکترود سولفات مس - مس که در سطح بتن قرار دارد اندازه گیری شده است، در این شکل، شیبهای 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- = $\Delta\Phi$ میلی ولت نسبت به سولفات مس - مس صورت میگیرد.

ناحیه دوم جائی است که پولاریزاسیون غلظتی در ۷۰۰- تا ۳۵۰- = $\Delta\Phi$ میلی ولت نسبت به سولفات مس - مس اتفاق می افتد.

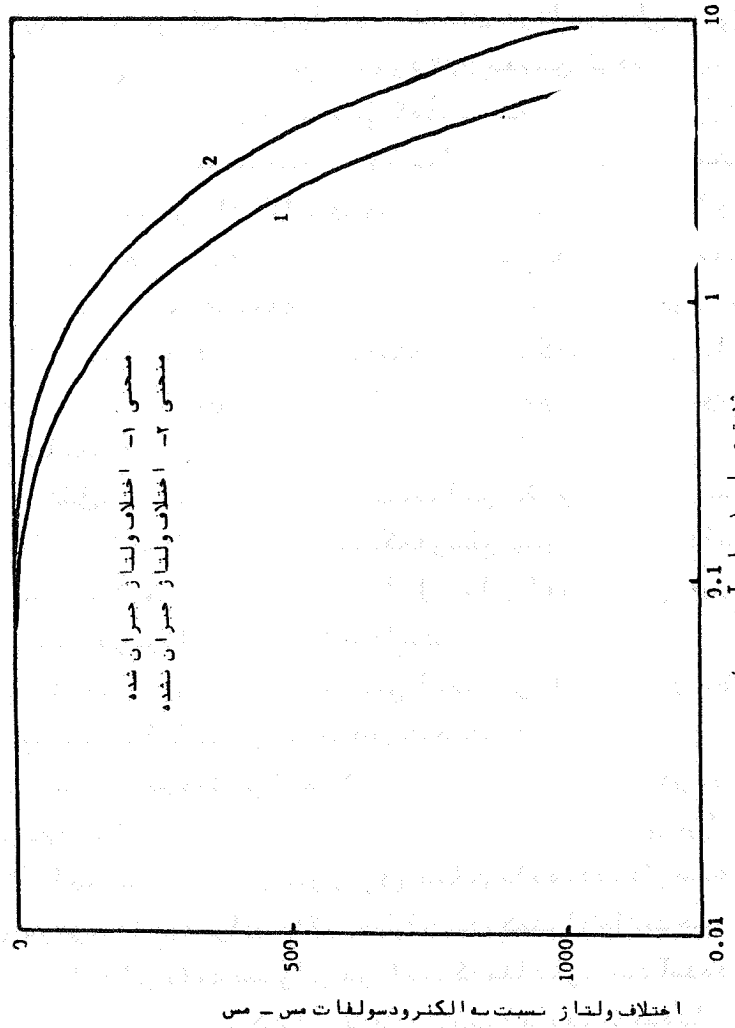
این نتایج که در جدول (۲) نشان داده شده نشان میدهد که ثابتهای تافل در هر دو ناحیه برای حالت جبران شده کمتر از حالت جبران نشده است. با اندکی دقت میتوان دریافت که مقادیر بدست آمده در ناحیه نفوذ حدی در حدود سه برابر بالاتر از مقادیر بدست آمده در ناحیه تافل میباشد.

نتایج ارائه شده در شکل (۵) تعیین کننده ثابتهای تافل برروی

---

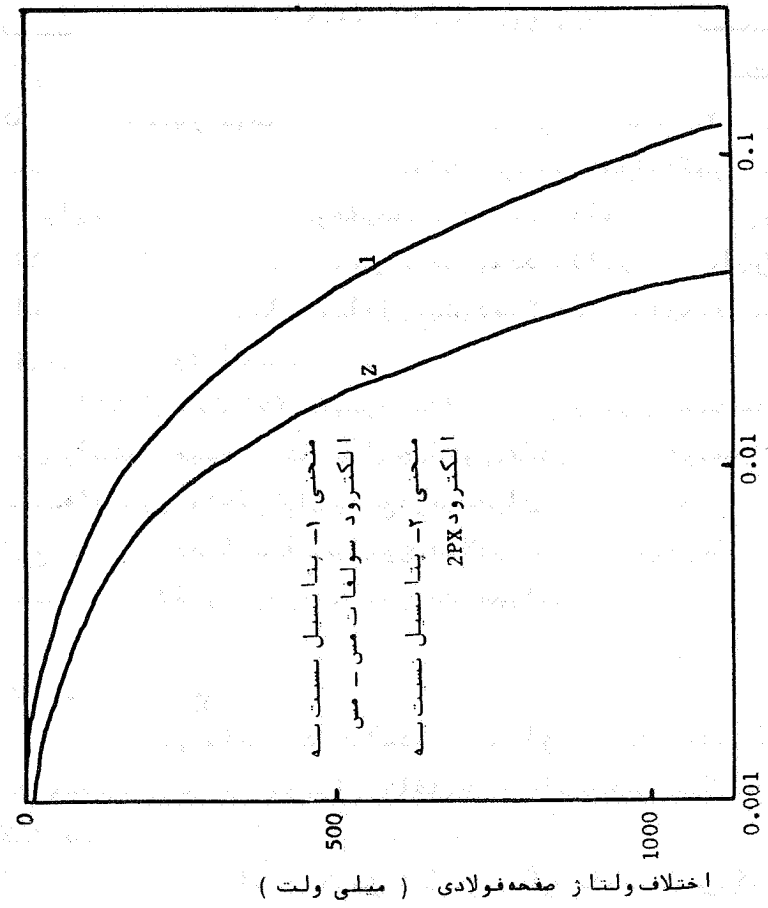
1. Limiting Diffusion

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون کاتدی برای صفحه فولادی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون صفحه‌فولادی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

منحنی‌های پلاریزاسیون را برای دو حالت مختلف :
۱ـ وقتیکه پتانسیل نسبت به الکترود داخلی 2PX اندازه‌گیری میشود .
۲ـ زمانیکه پتانسیل نسبت به الکترود بیرونی سولفات مس ـ مس اندازه‌گیری میگردد نشان داده شده است .

این نتایج نشان میدهد که ثابت تافل بدست آمده در ناحیه تافل (۱۶۸ـ تا ۳۵ـ $\Delta\phi=$ میلی ولت نسبت به الکترود داخلی 2PX) درحدود ۲۴۳ میلی ولت میباشد درحالیکه ثابت تافل هنگامیکه پتانسیل درهمان ناحیه تافل یعنی ۱۶۸ـ تا ۳۵ـ $\Delta\phi=$ میلی ولت نسبت به الکترود بیرونی سولفات مس ـ مس اندازه‌گیری شود درحدود ۳۱۰ میلی‌ولت است . این درحقیقت نشان میدهد که الکترود درونی در مقایسه با الکترود سولفات مس ـ 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 .

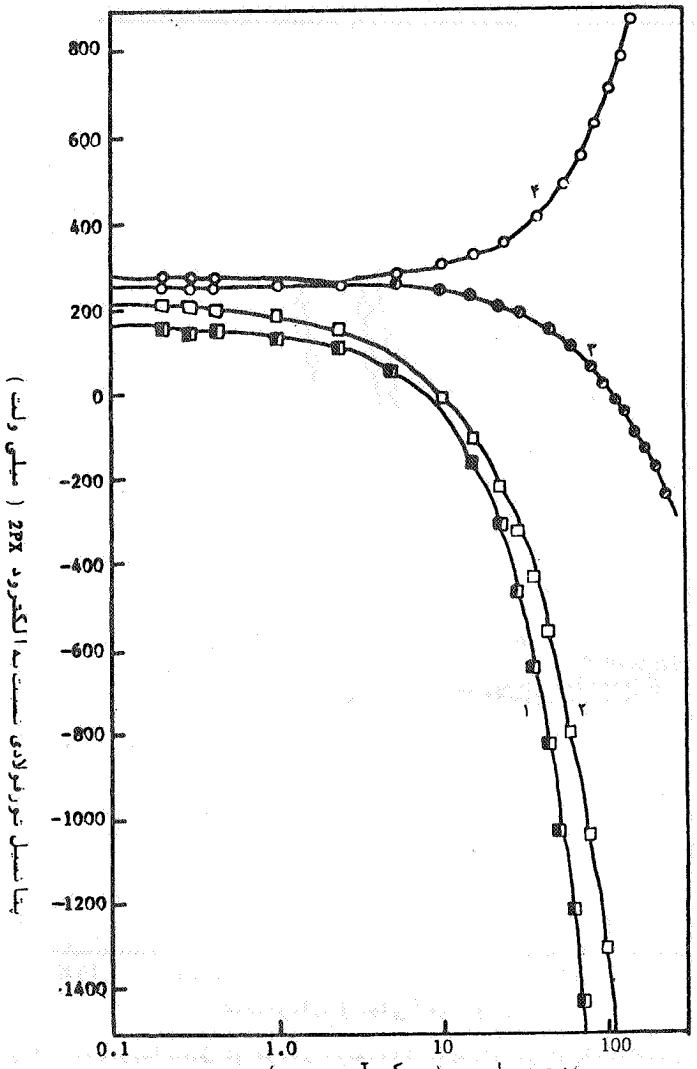
اشکال (۶) و (۷) تغییر در پتانسیل توری فلزی نسبت به شدت جریان کاتدی را نشان میدهد . پتانسیل چهارتوری فلزی واقع در بین آندو کاتد نسبت به الکترود داخلی 2PX واقع در موضعهای ۲ و ۴ اندازه‌گرفته شد . نتایج نشان میدهد که پتانسیل توری فولادی با افزایش جریان الکتریکی و فاصله توری از الکترود در فرانس افزایش میابد .

بحث درباره نتایج

براساس نتایج بدست آمده از این آزمایشها ، افت ولتاژ حاصله از مقاومت بتن برروی شیبهای تافل حاصله از منحنی پلاریزاسیون اثر میگذارد .

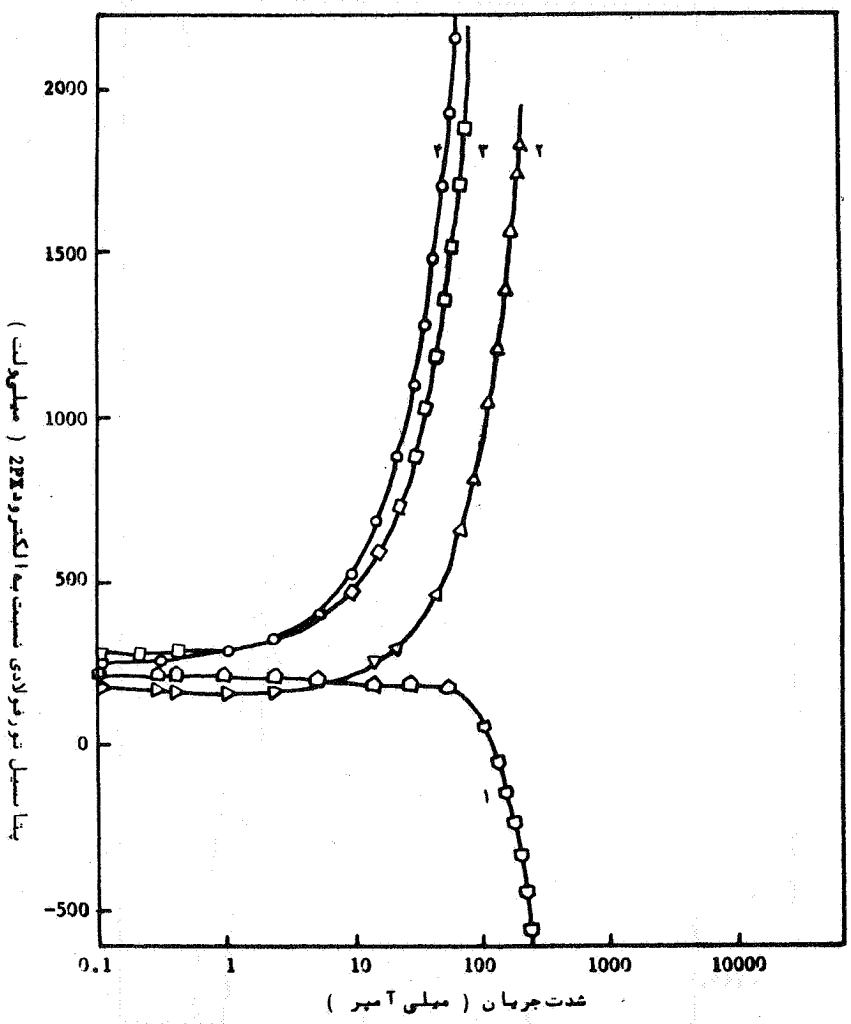
جبران این افت بطریق الکترونیکی باعث میشود که ثابتهای تافل بدست آمده از روی منحنی پلاریزاسیون هنگامیکه پتانسیل نسبت به الکترود بیرونی سولفات مس ـ مس اندازه‌گیری میشود کاهش یابد ثابتهای تافل در ناحیه خطی از منحنی پلاریزاسیون کاتدی به ترتیب در

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل ۶- تغییر پتانسیل تورفولادی بعنوان تابعی از شدت جریان برای پلاریزاسیون کاتدی صفحه فولادی .
منحنی های ۱، ۲، ۳، ۴ بترتیب پتانسیل تورفولادی در موقعیت ۱، ۲، ۳، ۴ نسبت به الکترود 2PX در موقعیت ۴ را نشان میدهد .

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]



شکل ۷ ـ تغییرپتانسیل تورفولادی نسبت به شدت جریان برای پلاریزاسیون کاتدی صفحه فولادی . منحنی های ۴۰۳۰۲۰۱ بترتیب پتانسیل تور فولادی درموقعیت ۴۰۳۰۲۰۱ نسبت به الکترود 2PX درموقعیت ۲ را نشان میدهـــد .

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

حدود ۲۵۰ و ۳۰۴ میلی ولت برای افت ولتاژ جبران شده وجبران نشده تعیین گردید، درحالیکه مقدار آنها درناحیه ای ازمنحنی پلاریزاسیون که پلاریزاسیون غلظتی (۷۰۰- تا ۳۵۰- = $\Delta\phi$ میلی ولت) اتفاق می‌افتد بترتیب درحدود ۸۲۲ و ۹۸۲ میلی‌ولت برای افت ولتاژ جبران‌شده وجبران نشده تعیین گردید.

این مقادیر درحدودسه برابربیشتر از ثابتهای تافل بدست‌آمده درناحیه خطی هستند. این پدیده که باعث خطای فاحشی در محاسبه خوردگی میگردد احتمالا "بعلت اثرپلاریزاسیون غلظتی است. مشاهده میشودکه باجبران کردن افت ولتاژدرمنحنی های پلاریزاسیون ثابتهای تافل بمقدار قابل ملاحظه ای نزول میکنند.

هنگامیکه پتانسیل فلزدربتن نسبت به الکترودداخلی 2PX که درمجاور فلزقرارگرفته است،اندازه‌گیری شود،افت ولتاژ حاصله از مقاومت بتن کاهش میابدودرنتیجه ثابتهای تافل برای افت ولتاژ جبران شده وجبران نشده یکسان (دراین آزمایشات برابر ۲۷۲ میلی- ولت) خواهدبود.این امرنشان دهنده آنست که الکترودداخلی 2PX به مقدار قابل توجهی خطای حاصله ازافت ولتاژرانقصان میدهدودرتعیین صحیح میزان خوردگی موثراست.

مولف معتقداست که برای محاسبه میزان خوردگی‌ازطریق معادله استرن - گری[1] بهتراست که ثابتهای تافل را از ناحیه خطی‌ازمنحنی پلاریزاسیون تعیین نمود. بعضی ازمحققین [۸] معتقدندکه درمحیطهای با مقاومت زیادثابتهای تافل بسوی بی نهایت میل میکنند. برخی دیگر[۹] شیبهای تافل رادربتن درحدود ۸۵۰تا ۱۵۷۰ میلی‌ولت‌بدست آورده اندکه احتمالا" متعلق به ناحیه ای ازمنحنی متناظربا پلاریزاسیون غلظتی میباشد. تعیین شیبهای تافل دراین ناحیه باعث خطادرمحاسبه میزان خوردگی میگردد. این خطانه فقط بعلت مقاومت است بلکه نتیجه واکنشهای الکتروشیمیائی که توسط نفوذیونها درالکترولیت پدید

1. Stern-Geary

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

می‌آیدنیز میباشد. بعلت مقاومت زیادبتن، بدست‌آوردن ناحیه خطی‌در طول دوسیکل ازجریان الکتریکی برروی منحنی پلاریزاسیون که‌معمولا" توصیه‌شده مشکل است. ازتجزیه وتحلیل نتایج این مطالعه چنین نتیجه میشودکه میتوان خطاهای حاصله ازمقاومت بتن را به مقدارزیادی کاهش دادبشرط آنکه ثابتهای تافل درپتانسیلهای بین ۵۰ تا ۱۸۰ میلی‌ولت اضافه‌برپتانسیل خوردگی فلزتعیین گردند.

تغییرات حاصله درپتانسیل‌توری‌فولادی بعلت خطائی است که در اندازه‌گیری پتانسیل توسط افت ولتاژ تولیدشده‌است. توری‌فولادی‌در میدان الکتریکی بین آندوکاتدواقع شده‌ودراثرمقاومت زیادبتن پتانسیل اندازه‌گیری شده مجموع پتانسیل حقیقی فلزوافت ولتاژ تولیدشده‌بین الکترودرفرانس‌وتوری‌فلزی میباشد. افت ولتاژحاصله دراثرافزایش جریان الکتریکی افزایش میابدوبنابراین‌باعث تغییر درپتانسیل‌توری‌فلزی میگرددرحالیکه پتانسیل‌توری‌فولادی ثابت‌است. محل اتصال الکترودرفرانس نسبت‌به توری‌فلزی اثرمهمی‌دراختلاف ولتاژ دارد، بطوریکه‌افت ولتاژ باافزایش فاصله‌الکترودرفرانس‌ازتوری فلزی افزایش میابد.

باتوجه‌به‌نتایج بدست‌آمده‌ازآزمایشات انجام‌شده‌دراین مطالعه میتوان یک رابطه‌اساسی بین افت‌ولتاژ وعوامل موثرازقبیل جریان الکتریکی ،بصورت زیرنوشت:

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

دراین رابطه، IR افت‌ولتاژ، K یک ثابت، I جریان‌الکتریکی بین آندوکاتدو C ضخامت بتن فولادوالکترودرفرانس و ρ ضریب مقاومت بتن است.

رابطه‌بالادرنمونه‌بتنی ۷/۶×۷/۶×۷/۶ سانتی‌مترامتحان شد. مقاومت‌بتن تقریبا "ثابت بودچون‌میزان رطوبت‌بتن تقریبا "ثابت نگاه‌داشته‌شد. ضخامت‌بتن وشدت‌جریان I بین الکترودها تغییرداده شدندویک رابطه‌خطی بین افت‌ولتاژنسبت‌به‌شدت‌جریان وضخامت‌بتن

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

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

تغییرات در پتانسیل و جریان الکتریکی که بعلت افت 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 افت ولتاژ جبران نشده باشد میتواند مسئله‌ساز 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 ـ براساس این مطالعه، افت ولتاژ تولیدشده بعلت مقاومت زیاد بتن بر روی ثابتهای تافل حاصله از منحنی های پلاریزاسیون تاثیر گذاشته و باعث بروز خطا در محاسبه میزان خوردگی مینماید.

۲ ـ 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 ـ اندازه‌گیری پتانسیل فلز در بتن دارای خطائی است که بعلت افت ولتاژ ناشی از مقاومت زیاد بتن حاصل میشود. این افت با توسعه دادن رابطه‌ای که بتواند اختلاف ولتاژ بتن را تعیین کند قابل محاسبه است.

۴ ـ الکترود داخلی 2PX هنگامیکه در مجاورت فلز در بتن قرار گیرد میتواند بمقدار زیاد و موثری افت ولتاژ ناشی از مقاومت بتن را تقلیل

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

دهد .

۵ ـ اثر افت ولتاژ برروی ثابتهای تافل واندازه‌گیری پتانسیل که در این مقاله ذکر شده است تنها برای بتن اشباع شده از آب است که دارای مقاومتی معادل با 10^4 اهم‌سانتی‌متر میباشد، درحالیکه این اثر برای بتن های خشک بعلت مقاومت زیادتر بتن شدیدتر است .

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

جدول ۱ـ ثابتهای تافل بدست‌آمده از منحنی پلاریزاسیون شکل ۴

β_c در ۵۳۰ـ تا ۲۶۸ = $\Delta\phi$ میلی ولت نسبت به الکترود 2PX	β_c در ۱۸۵ـ تا ۳۵ـ = $\Delta\phi$ میلی ولت نسبت به الکترود 2PX	افت ولتاژ IR
۷۲۹	۲۷۲	جبران شده
۱۳۱۵	۲۷۲	جبران نشده

جدول ۲ـ ثابتهای تافل بدست‌آمده از منحنی پلاریزاسیون شکل ۵

β_c در ۷۰۰ـ تا ۳۵۰ـ = $\Delta\phi$ میلی ولت نسبت به الکترود مس ـ سولفات مس	β_c در ۱۷۸ـ تا ۵۰ـ = $\Delta\phi$ میلی ولت نسبت به الکترود مس ـ سولفات مس	افت ولتاژ
۸۲۲	۲۵۰	جبران شده
۹۸۲	۳۰۴	جبران نشده

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]

Measuring the Corrosion of Metals Burried 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.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1366.6.1.3.0]