

## بررسی خوردگی حفره‌ای فولاد ساده کربنی در محلول حفره بتن و نقش بازدارندگی نیتريت با بررسی پتانسیل و شدت جریان پیل با الکترودهای یکسان\*

محمد هادی موید<sup>(۱)</sup>مریم عباسپور<sup>(۲)</sup>

### چکیده

خوردگی حفره‌ای فولاد در بتن یکی از دغدغه‌های اساسی مهندسان عمران در بهره‌برداری بهینه از سازه‌های مسلح شده بتنی در محیط‌های آبی می‌باشد. معرفی روشی سهل و مطمئن برای پیش‌بینی امکان وقوع خوردگی حفره‌ای مورد توجه محققان خوردگی بوده است. هدف از تحقیق حاضر مقایسه مقادیر پتانسیل حفره‌دار شدن اندازه‌گیری شده از روشهای پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و آمپرتر با مقاومت صفر (Zero resistance ammeter) است. همچنین در این مقاله نقش بازدارنده نیتريت در حفره‌دار شدن فولاد ساده کربنی توسط دو روش یاد شده بررسی گردیده است. بررسی انجام شده بر روی رفتار پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر فولاد ساده کربنی در محلول حفره بتن (محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم) بیانگر رفتار رویینیگی تا وقوع فرایند فرا رویینیگی ناشی از اکسیداسیون آب است. همچنین دیده شد که اضافه شدن ۰/۵ مولار نمک کلرید سدیم به همین محلول باعث وقوع خوردگی حفره‌ای در پتانسیل ۳۲۷ میلی‌ولت می‌گردد. اضافه نمودن یون بازدارنده نیتريت به میزان ۰/۵ مولار به محلول حفره بتن حاوی ۰/۵ مولار یون کلراید، باعث انتقال پتانسیل خوردگی فولاد به سمت مقادیر آندی تر به میزان ۵۶۲ میلی‌ولت شده است. روش آمپرتر با مقاومت صفر برای اندازه‌گیری پتانسیل و شدت جریان اتصال دو الکتروود یکسان از فولاد مورد آزمایش در محلول‌های یاد شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده از تغییرات شدت جریان اتصال نشان دهنده وجود رویینیگی فولاد در محلول‌های حفره بتن و محلول حفره بتن حاوی یون‌های کلراید و نیتريت است حال آنکه خوردگی حفره‌ای فولاد در محلول اشباع حفره بتن حاوی یون کلراید پس از ۳۰۰ ثانیه به وقوع می‌پیوندد. وقوع خوردگی حفره‌ای را می‌توان با استفاده از نتایج حاصله به افزایش پتانسیل خوردگی از پتانسیل خوردگی به دست آمده از روش آمپرتر با مقاومت صفر پیش بینی کرد که نتایج آن با پتانسیل خوردگی حفره‌ای به دست آمده از روش پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر قابل مقایسه است.

**واژه‌های کلیدی** محلول حفره بتن، خوردگی حفره‌ای، بازدارنده نیتريت، آمپرتر با مقاومت صفر (ZRA).

### An Investigation on Mild Steel Pitting Corrosion in Concrete Pore Solution and Inhibitive Effect of Nitrite by Measuring Couple Current Density and Potential of Identical Electrodes

M.H. Moayed

M. Abbaspour

#### Abstract

Pitting corrosion of embedded mild steel in concrete is one of the main concerns of civil engineers. Introducing a reliable measuring method for prediction its corrosion has been intensely considered by corrosion researchers. The aim of the present study is to demonstrate the pitting potential measurement correlation between potentiodynamic polarization and zero resistance ammeter on two identical electrode techniques. Potentiodynamic polarization of mild steel in concrete pore solution (saturated Ca(OH)<sub>2</sub>) shows passivation prior to transpassivity due to water oxidation. Addition of 0.5 M NaCl to the above solution caused pitting corrosion at 327 mV. Meanwhile the presence of nitrite ions as an inhibitor by addition of 0.5M NaNO<sub>2</sub> to the concrete pore solution containing 0.5M NaCl caused an increase of 562 mV in pitting potential. Zero resistance ammeter (ZRA) technique was employed to measure the galvanic current density and potential of two coupled identical electrodes of investigated mild steel in the mentioned environments. The results of ZRA investigation revealed passivity behavior in concrete pore solution and concrete pore solution containing chloride and nitrite ions but pitting corrosion in concrete pore solution containing chloride ions after 300 second of immersion. Pitting corrosion occurrence was attributed to the establishment of pitting criteria by exceeding pitting corrosion from pitting potential. The value of pitting potential obtained by ZRA technique was very close to the one measured by potentiodynamic polarization technique.

**Key Words** Concrete Pore Solution, Pitting Corrosion, Nitrite Inhibitor, Zero Resistance Ammeter.

\* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۷/۴/۱۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۸/۱۰/۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) عهده دار مکاتبات: دانشیار گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) دانش آموزخته کارشناسی، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

## مقدمه

بتن را می توان یک ماده مرکب متشکل از شن (ماسه) در زمینه ای سخت از سیمان پرتلند دانست. محصول هیدراته شده سیمان پرتلند از هیدرات سلیکات کلسیم و هیدرواکسید کلسیم تشکیل شده است. اگرچه هیدرات سلیکات کلسیم حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد حجمی سیمان هیدراته را بخود اختصاص می دهد و نقش بسیار مهمی در خواص سیمان بعهده دارد اما بواسطه عدم حلالیت در محیط های آبی، ترکیب شیمیایی محلول حفره بتن که در اثر جذب آب به وجود می آید محلول اشباع از هیدرواکسید کلسیم است. محلول اشباع از هیدرواکسید کلسیم (محلول حفره بتن) در دمای محیط دارای pH برابر با ۱۲/۴ است و فولاد در تماس با آن در حالت روینگی قرار دارد. اگر چه فرایند کربوناسیون بتن که منجر به کاهش pH محلول حفره به کمتر از ۹ شود قادر به از بین بردن روینگی فولاد و افزایش سرعت خوردگی آن است اما خوردگی حفره ای مخرب ترین نوع تخریب روینگی فولادها در بتن گزارش شده است [1].

مکانیزم پیشنهادی برای شروع خوردگی حفره ای فولاد در بتن بر اساس مقدار آستانه غلظت یون کلراید (Chloride ion threshold concentration) در تماس با سطح فولاد بنا نهاده شده است [2-4]. اولین بار Hausmann [5] ارتباط بین پتانسیل حفره دار شدن و غلظت یون کلراید به منظور تشریح درجه پایداری لایه رویین در محلول قلیایی  $\text{Ca(OH)}_2 \text{ sat.} + \text{NaOH}$  را با مطالعه پتانسیل حفره دار شدن فولاد در غلظت های مختلف یون کلراید مطرح نمود. او مقادیر ۰/۵ تا ۰/۶ را برای نسبت غلظت یون کلراید به یون هیدرواکسید (Cl/OH) و پتانسیل حفره دار شدن بین ۵۰- تا ۴۵۰- میلی ولت را گزارش نمود. بررسی Ishikawa و همکارانش [6] بر روی خوردگی حفره ای فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم نشان داد هنگامی که غلظت یون کلراید در محلول به بیش از ۰/۸ نرمال برسد فولاد دچار خوردگی حفره ای می شود. آنها پتانسیل حفره دار شدن ۴۰۰- تا ۵۰۰-

میلی ولت را گزارش نمودند. پس از مدتی Gouda [7] با انجام آزمایش های مکرر در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و در مقادیر مختلف غلظت یون کلراید پتانسیل حفره دار شدن فولاد را در محدوده ۱۰۰- تا ۶۰۰- میلی ولت اعلام نمود. مطالعات بسیار متعدد انجام شده بر روی پتانسیل حفره دار شدن فولاد در محلول حفره بتن حاوی غلظت های مختلف بیانگر مقادیر مختلفی برای پتانسیل حفره دار شدن فولاد در این محیط است. محققان یکی از مهمترین دلایل این تفاوت را به روش به کار گرفته شده در این بررسی مرتبط می دانند. نتایج تحقیقات بیانگر این است که مقادیر گزارش شده برای پتانسیل حفره دار شدن اندازه گیری شده به روش پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت (Potentiostatic polarization) و پلاریزاسیون با شدت جریان ثابت (Galvanostatic polarization) کمتر از مقادیر گزارش شده به روش پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر است [8-10].

از اواسط دهه ۱۹۷۰ میلادی یون نیتريت به عنوان بازدارنده پسیو کننده به صورت ماده افزودنی به بتن مورد استفاده قرار گرفت. قدرت بازدارندگی آن به صورت افزایش مقدار آستانه غلظت یون کلراید (Threshold chloride ion concentration) در خوردگی حفره ای بروز کرد [11-13]. در بیشتر این تحقیقات تأثیر بازدارندگی نیتريت به صورت نسبت یون نیتريت به یون کلراید ( $\text{NO}_2/\text{Cl}$ ) در محیط برای توقف خوردگی حفره ای مورد اشاره بوده است و این نسبت بین اعداد ۰/۵ تا ۱ گزارش شده است [12-13]. به منظور ارائه روشی عاری از خطای ناشی از افت پتانسیل بین الکتروود مرجع و الکتروود کاری بواسطه مقاومت بتن در اندازه گیری های مرسوم پلاریزاسیون، تحقیق پیش رو در صدد معرفی اطمینان از روش دو الکتروود به جای سه الکتروود می باشد. در این تحقیق برقراری ارتباط بین دو روش پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و آمپر متر با مقاومت صفر در پیش بینی وقوع خوردگی حفره ای فولاد در محلول حفره بتن ارائه می شود. روش آمپر متر با مقاومت صفر معمولاً در

ب) آماده سازی محلول: با توجه به حلالیت بسیار کم نمک هیدرواکسید کلسیم در دمای محیط، محلول فوق اشباع با اضافه کردن آن به آب مقطر و بهم زدن آن و جدا نمودن محلول بالای رسوب تشکیل شده در ته ظرف با پهاش ۱۲/۷ مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر غلظت یون‌های مهاجم کلراید محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار از نمک سدیم کلراید تهیه شدند. از طرفی به منظور تأثیر بازدارندگی یون نیتريت، به محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار نمک سدیم کلراید نمک نیتريت سدیم به میزان ۰/۵ مولار اضافه شده است. برای هر دو الی سه آزمون با توجه به نوع آزمایش ۵۰۰ میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده مورد استفاده قرار گرفته است.

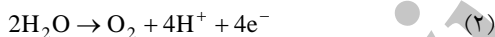
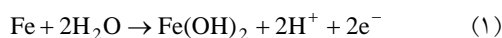
ج) آزمون‌های الکتروشیمی: در این تحقیق آزمون خوردگی بر اساس سه الکتروود و دو الکتروود یکسان و الکتروود مرجع بنا نهاده شده و اندازه گیری‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات (ACM Instrument) انجام شده است. الکتروود کاری پس از سمپاده کاری به صورت تر تا سمپاده شماره ۱۲۰۰، قبل از فرو بردن در محلول ابتدا با استن چربی زدایی و سپس با آب مقطر شستشو شده‌اند. در آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر ابتدا پس از چند دقیقه قرار دادن الکتروود کاری در محلول برای پایدار شدن پتانسیل خوردگی، الکتروود از ۵۰ میلی ولت منطقه کاتدی با نرخ ۱ میلی ولت بر ثانیه به سمت منطقه آندی پلاریزه شده تا بدین صورت پتانسیل خوردگی دینامیک (پتانسیل متناظر با شدت جریان خالص صفر) در نمودار پدیدار گردد. پتانسیل متناظر با شدت جریان ۱۰۰ میکروآمپر بر سانتیمترمربع، پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده است [17-18]. بدین صورت می‌توان با مقایسه پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حاوی یون کلراید و پتانسیل حفره‌دار شدن آن در محلول حاوی یون کلراید و یون نیتريت تأثیر بازدارندگی نیتريت را

مطالعه خوردگی گالوانیک به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد [14]؛ اگر چه این روش در بررسی خوردگی موضعی نیز مورد استقبال محققان در سال‌های اخیر بوده است [15-16].

### مواد و روش تحقیق

الف) آماده سازی نمونه‌ها: برای انجام آزمون نمونه‌هایی از جنس فولاد تجاری ساده کربنی (St37) به دو صورت تهیه شدند. برای آزمون اندازه گیری پتانسیل حفره‌دار شدن و به منظور جلوگیری از وقوع خوردگی شیاری، نمونه‌ها به صورت الکتروود میله ای به قطر ۶ میلی‌متر و ارتفاع ۷۰ میلی‌متر تهیه شدند. نمونه‌ها از فولاد مورد آزمایش بریده و پس از تراشکاری شکل نهایی آنها تهیه شد. سپس از آنجا که نمونه‌ها از یک انتها به داخل محلول فرو برده می‌شوند، به طرف دیگر آنها، به منظور اتصال الکتریکی، سیم مسی متصل گردید. سطح وارد شده در هر آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در حدود ۵ سانتیمتر مربع بوده است. برای آزمون‌های آمپر متر با مقاومت صفر به منظور اندازه گیری شدت جریان و پتانسیل اتصال دو الکتروود یکسان (Two identical electrode) (از نظر ابعاد، و آماده سازی) از ورق فولادی به ابعاد ۱ سانتیمتر مربع مانت شده در رزین، به مدت یکساعت با پتانسیو استات تغییر یافته به آمپر متر با مقاومت صفر اندازه گیری شد. به منظور جلوگیری از وقوع خوردگی شیاری در فصل مشترک فولاد و رزین، نمونه‌های فولادی قبل از مانت به مدت نیم ساعت در محلول ۴۰٪ اسید نیتريك و در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد پیش پسیو (Prepassivation) شدند. تمامی پتانسیل گزارش شده در این تحقیق نسبت به پتانسیل الکتروود مرجع اشباع کالومل (SCE) است. به منظور اطمینان از وقوع خوردگی حفره‌ای در پایان هر آزمون سطح نمونه با میکروسکوپ نوری و برخی از آنها توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند.

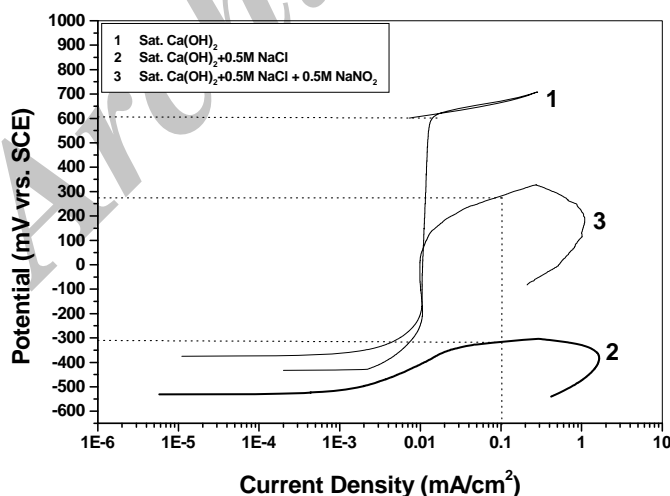
می‌باشد. با انجام این آزمون محقق قادر به اندازه گیری پتانسیل حفره دار شدن (Pitting potential) و پتانسیل حفاظت از خوردگی حفره ای (Protection potential) می‌باشد. فولادهای ساده کربنی در محیط‌های نزدیک خشتی و بازی از جمله محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم (پ هاش ۱۲/۶) رویین می‌باشند، به عبارتی پتانسیل خوردگی آن در منطقه رویینی قرار می‌گیرد. پلاریزاسیون آندی فولاد در این محیط از منطقه روینی شروع می‌شود. از آنجا که محلول تهی از یون‌های مهاجم است، پس از طی منطقه روینی وارد منطقه فراروینی ناشی از وقوع اکسیداسیون (تجزیه) آب می‌شود. شبیه به چنین نمودار پلاریزاسیونی در شکل (۱) از فولاد مورد آزمایش در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم مشاهده می‌شود. لذا واکنش آندی در منطقه روینی را به واکنش ۱ و واکنش منطقه فرا روینی را به واکنش الکتروشیمیایی ۲ می‌توان نسبت داد [19].



مشاهده کرد. برای بررسی مورفولوژی حفره‌های پایدار در پایان آزمون پلاریزاسیون و پس از اطمینان از وقوع خوردگی حفره ای در محلول حاوی یون کلراید، مورفولوژی حفره‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی رویشی (LEO 1450 VP) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفکیک خوردگی حفره ای از رفتار روینی فولاد در محیط‌های مختلف، آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت آندی ۲۵۰ میلی‌ولت بر روی فولاد در محلول‌های مورد استفاده با ثبت تغییرات شدت جریان آندی تولید شده انجام شد. آزمون اندازه گیری پتانسیل و شدت جریان اتصال دو الکتروود یکسان از فولاد با برقراری اتصال پتانسیو استات به صورت آمپر متر با مقاومت صفر و اندازه گیری شدت جریان و پتانسیل اتصال بین آنها توسط الکتروود مرجع انجام شد.

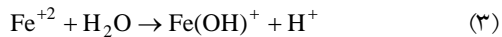
### بررسی و تحلیل نتایج

آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر یک روش رایج برای اندازه گیری خوردگی حفره ای فلزات و آلیاژها

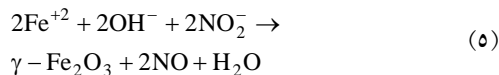


شکل ۱ نمودار E-log i فولاد ساده کربنی در محلول‌های اشباع هیدرواکسید کلسیم (خط ۱)، اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم (خط ۲) و اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتريت سدیم (خط ۳) در دمای محیط با نرخ تغییر پتانسیل یک میلی‌ولت بر ثانیه. در این شکل پتانسیل حفره دار شدن متناسب با شدت جریان ۱۰۰ میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع به صورت نقطه چین مشخص شده است.

(واکنش ۴) و تغییر پ هاش محلول حفره به سمت مقادیر بیشتر (کم شدن اسیدیته محلول حفره) و سهولت در روپین شدن حفره می‌دانند [21].



مکانیزم پیشنهادی دیگر که به طور گسترده ای مورد قبول محققان است بر اساس نفوذ یون نیتريت به داخل حفره و سهولت در تشکیل اکسید آهن و دو باره روپین شدن (Repassivation) حفره بر اساس واکنش ۵ بنا نهاده شده است [22].



دو مکانیزم بالا نقش نیتريت در اختلال تبدیل حفره‌های ناپایدار به حفره‌های پایدار را نشان می‌دهد. برخی از محققان نقش نیتريت را در مرحله آغازین خوردگی حفره‌ای مؤثر می‌دانند. این عده بر این باورند که وقوع خوردگی حفره‌ای بر اساس جذب سطحی یون کلراید و تخریب پیوند بین اتم‌های سطح و یون‌های هیدرواکسید اتفاق می‌افتد. وجود یون بازدارنده نیتريت و جذب همزمان آن با یون کلراید بر روی سطح موجبات اختلال در نقش مخرب یون کلراید را فراهم می‌آورد [22].

آزمون‌های متعدد در اندازه گیری پتانسیل حفره‌دار شدن در حضور و عدم حضور یون نیتريت در محلول هیدرواکسید کلسیم حاوی یون کلراید که نتیجه آن در جدول (۱) آورده شده است، تأثیر مؤثر نیتريت در جلوگیری از خوردگی حفره‌ای با انتقال پتانسیل حفره‌دار شدن به مقادیر مثبت تر را بیان می‌کند. به منظور بررسی بیشتر وقوع خوردگی حفره‌ای در محلول حاوی یون کلراید و بازدارندگی یون نیتريت، از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت استفاده شد. در این آزمون پتانسیل ثابت آندی ۲۵۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل

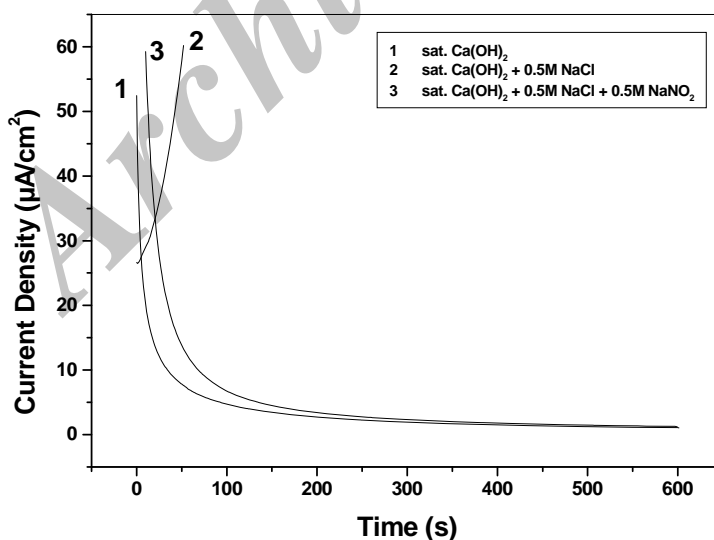
برگشت جهت پتانسیل پلاریزاسیون (Backscanning polarization) پس از وقوع فرایند فراروینگی (Transpassivity)، منجر به برگشت شدت جریان بر روی جریان تولیدی می‌شود که نشان دهنده وقوع فرایند آندی، نه به صورت موضعی ناشی از خوردگی حفره‌ای بلکه به صورت یکنواخت بر روی تمامی سطح است که از مشخصه‌های فرایند فراروینگی می‌باشد. اضافه شدن یون کلراید به محلول امکان وقوع خوردگی حفره‌ای را فراهم می‌کند. تحقیقات وسیعی در خصوص مکانیزم وقوع خوردگی حفره‌ای انجام شده است [20] که توضیح این مکانیزم‌ها خارج از محدوده تحقیق حاضر می‌باشد. وقوع خوردگی حفره‌ای با تشکیل حفره‌های پایدار در پتانسیل حفره‌دار شدن در حدود ۳۰۰ میلی‌ولت به وقوع می‌پیوندد. بر خلاف واکنش آندی ناشی از اکسیداسیون آب در منطقه فراروینگی، برگشت پتانسیل از حدود شدت جریان ۳۰۰ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع منجر به تشکیل لوپ ناشی از وقوع خوردگی حفره‌ای را نشان می‌دهد. در همین شکل تأثیر اضافه شدن یون نیتريت بر نمودار پلاریزاسیون فولاد نشان داده شده است. با اضافه شدن یون نیتريت پتانسیل حفره‌دار شدن در حدود ۵۰۰ میلی‌ولت به سمت مقادیر نجیب‌تر (مثبت تر) منتقل شده است. به عبارتی برای وقوع خوردگی حفره‌ای به پتانسیل اضافی در حدود ۵۶۲ میلی‌ولت در مقایسه با محلول حاوی یون کلراید نیاز می‌باشد. از طرفی اضافه شدن یون مهاجم کلراید به محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم باعث کاهش ۱۵۰ میلی‌ولت در پتانسیل خوردگی شده که این پتانسیل در محلول حاوی یون نیتريت به سمت مثبت تر منتقل شده است. نیتريت از جمله بازدارنده‌های آندی پسو کننده است. مکانیزم‌های متعددی برای توجیه بازدارندگی خوردگی حفره‌ای با یون نیتريت ارائه شده است [21-22]. برخی نقش نیتريت را در مصرف پرتون ناشی از واکنش هیدرولیز کاتیون در داخل حفره (واکنش ۳) و تولید یون آمونیوم

آندی به خاطر تشکیل و رشد حفره‌های پایدار به ۶۰ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسیده است. با توجه به اینکه سطح الکتروود کاری در این آزمون در حدود ۵ سانتیمتر مربع بوده است، جریان ناشی از تشکیل حفره یا حفره‌های پایدار در حدود ۳۰۰ میکرو آمپر می‌باشد. بررسی میکروسکوپی الکترونی سطح پس از آزمون نشان دهنده وجود حفره‌های پایدار می‌باشد. این حفره‌ها عموماً دارای قطر دهانه  $10\mu\text{m}$  هستند، (شکل ۳).

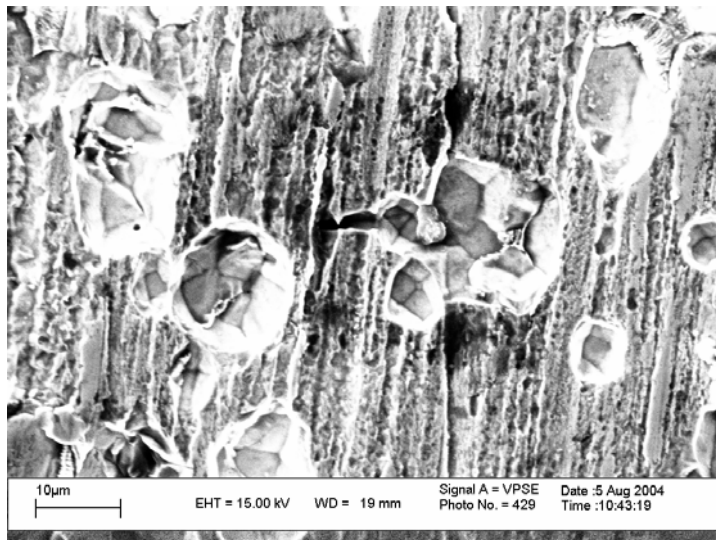
خوردگی انتخاب شد. این پتانسیل در منطقه رویینگی محلول‌های اشباع هیدرواکسید کلسیم و محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتريت و از طرفی بیشتر از پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حاوی یون کلراید است. شکل (۲) تغییرات شدت جریان آندی ناشی از اعمال پتانسیل آندی را با زمان نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود؛ تغییرات شدت جریان فولاد در محلول حاوی یون کلراید بشدت افزاینده و به گونه‌ای است که در مدت کمتر از هفتاد ثانیه شدت جریان

جدول ۱ مقادیر به دست آمده از میانگین به همراه انحراف معیار آن برای پتانسیل پایان رویینگی (Passivity breakdown potential) از آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر

محیط	Breakdown Potential (mV)	
	Ave.	S.D.
Sat Ca(OH) <sub>2</sub>	۶۲۳	۲۸
Sat Ca(OH) <sub>2</sub> + 0.5M NaCl	-۳۲۷	۲۳
Sat Ca(OH) <sub>2</sub> + 0.5M NaCl + 0.5M NaNO <sub>2</sub>	۲۳۵	۱۹



شکل ۲ تغییرات شدت جریان آندی بر حسب زمان از فولاد ساده کربنی در محلول‌های اشباع هیدرواکسید کلسیم (خط ۱)، اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم (خط ۲) و اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتريت سدیم (خط ۳) در پتانسیل آندی  $E_{\text{corr}}+250\text{ mV}$



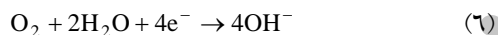
شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از حفره‌ای به وجود آمده بر روی فولاد پلاریزه شده در پتانسیل  $E_{corr} + 250 \text{ mV}$

متضاد نشان دهنده آن است که اولاً نقش تأثیر بخش تر نیتريت در برقراری روپينگی در مقایسه با یون کلراید در تخریب روپينگی است و ثانیاً تأثیر حضور این یون‌ها در ۳۰۰ ثانیه ابتدایی آزمون (که هنوز لایه روپين به ضخامت مناسب نرسیده است) در افزایش شدت جریان آندي در مقایسه با محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم است.

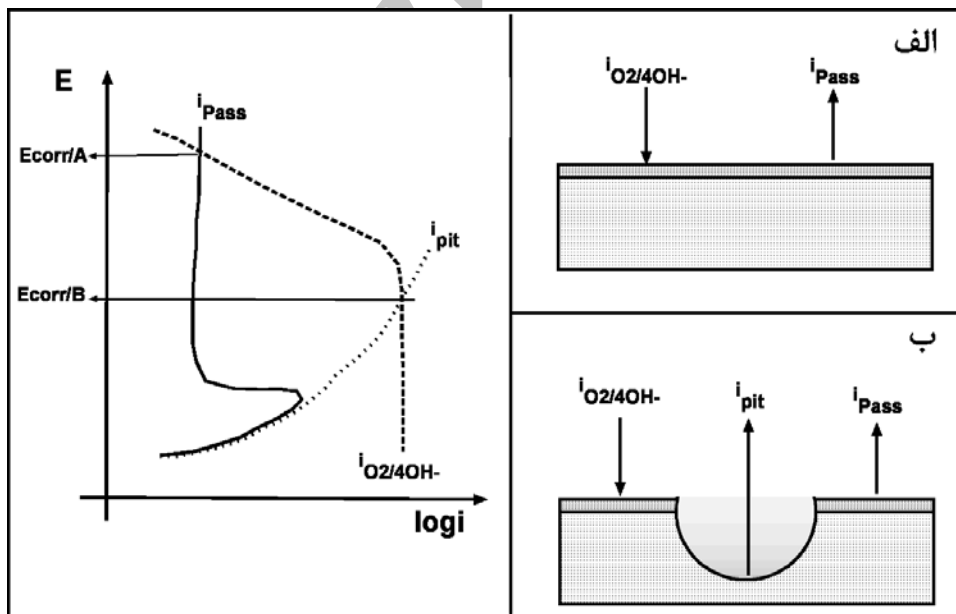
روش الکتروشیمیایی ZRA از جمله روش‌هایی است که در مطالعه خوردگی موضعی و خوردگی گالوانیک مورد استفاده وسیع محققان قرار گرفته است [14-16]. در این روش با تغییر جزئی مدار الکترونیکی دستگاه پتانسیو استات می‌توان جریان با مقاومت صفر را بین دو الکتروود متصل به پتانسیو استات اندازه‌گیری نمود. اگر دو الکتروود از نظر الکتروشیمیایی غیر یکسان باشند، یا به عبارتی دارای پتانسیل خوردگی متفاوت باشند، نتیجه جریان اندازه‌گیری را می‌توان به جریان گالوانیک بین دو الکتروود که یکی از آنها آند و دیگری کاتد می‌باشد، نسبت داد. با توجه به همین نظریه که به وجود آمدن پیل گالوانیک بین آند و کاتد تولید جریان از آند به کاتد را خواهد نمود، این تکنیک مورد استفاده

رفتار پلاریزاسیون آندي فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتريت شبیه به یکدیگر است؛ به گونه‌ای که شدت جریان آندي با زمان بشدت کاهش و رابطه  $i = kt - x$  که نشان دهنده برقراری روپينگی می‌باشد را نشان می‌دهد. نرخ کاهش شدت جریان در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم بیشتر از محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتريت است. کاهش سریعتر شدت جریان آندي در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم را می‌توان به عدم وجود یون مهاجم کلراید که با جذب سطحی خود در هنگام پلاریزاسیون آندي مانع برقراری سریعتر روپينگی می‌شود، مرتبط دانست [23]. در زمان‌های کمتر از ۳۰۰ ثانیه شدت جریان آندي به وجود آمده در اثر پلاریزاسیون در محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتريت بیشتر از محلول بدون این یون‌ها است. بیشتر بودن شدت جریان دقیقاً منعکس کننده نقش یون‌های کلراید و نیتريت که هر دو در هنگام پلاریزاسیون آندي جذب سطحی می‌شوند، است. نقش یون کلراید در ممانعت از برقراری روپينگی و نقش یون نیتريت کمک به برقراری روپينگی می‌باشد. برآیند این دو نقش

خوردگی گالوانیک دلیل اختلاف پتانسیل خوردگی بین دو فلز یا آلیاژ وجود تفاوت ترکیب شیمیایی و یا تفاوت مورفولوژی آنها است، حال آنکه در خوردگی حفره ای اختلاف پتانسیل خوردگی به وجود آمده بین دو الکتروود بواسطه فعال شدن یکی از الکتروودها در اثر وقوع خوردگی حفره ای است. برای درک واضحتر از به وجود آمدن اختلاف پتانسیل خوردگی بین دو الکتروود در اثر وقوع خوردگی حفره ای در یکی از آنها لازم است از نمودارهای ایوانز کمک گرفته شود. در شکل (۴) شمایی از شرایط روینگی و وقوع خوردگی حفره ای نشان داده شده است. هنگامی که فولاد در شرایط روینگی قرار دارد، شدت جریان آندی آن ناشی از واکنشهای الکتروشیمیایی ۱ می باشد و از طرفی بار الکتریکی تولید شده در اثر واکنش الکتروشیمیایی احیاء اکسیژن محلول (واکنش ۶) مصرف می گردد.

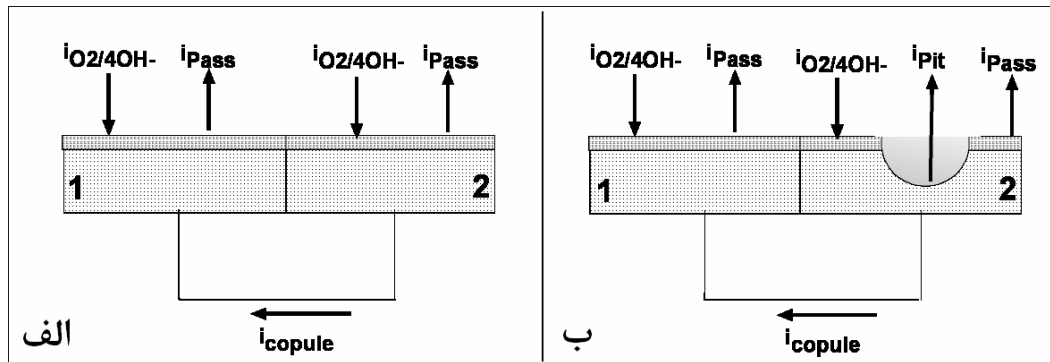


خوردگی موضعی نیز قرار گرفته شده است [15]. در بررسی خوردگی موضعی از دو الکتروود یکسان استفاده می شود. این دو الکتروود ظاهراً هیچگونه تفاوت پتانسیل خوردگی ندارند. از آنجاکه هر گونه تفاوت بین دو الکتروود ناشی از ابعاد، مورفولوژی و حتی آماده سازی سطح آنها منجر به بروز تفاوت در پتانسیل خوردگی آنها خواهد شد، لذا سعی می گردد دو الکتروود یکسان و کاملاً شبیه به یکدیگر باشند. دو الکتروود یکسان هنگامی که در حالت روینگی باشند، از آنجاکه از نظر پتانسیل خوردگی در شرایط یکسان و یا بسیار نزدیک به همدیگر واقع می شوند، طبیعی است که شدت جریان اندازه گیری شده از پیل چنین الکتروودهایی صفر و یا در محدوده صفر باشد. اما به محض شروع خوردگی حفره ای در یکی از آنها، شدت جریان قابل اندازه گیری متناسب با میزان خوردگی حفره ای بین دو الکتروود برقرار می گردد. ماهیت این شدت جریان از نوع شدت جریان گالوانیک همانند دو الکتروود غیر هم جنس است با این تفاوت که در



شکل ۴ تصویر شماتیک از جریان های آندی و جریان کاتدی (سمت چپ) در شرایط روینگی (الف) و وقوع خوردگی حفره ای (ب)



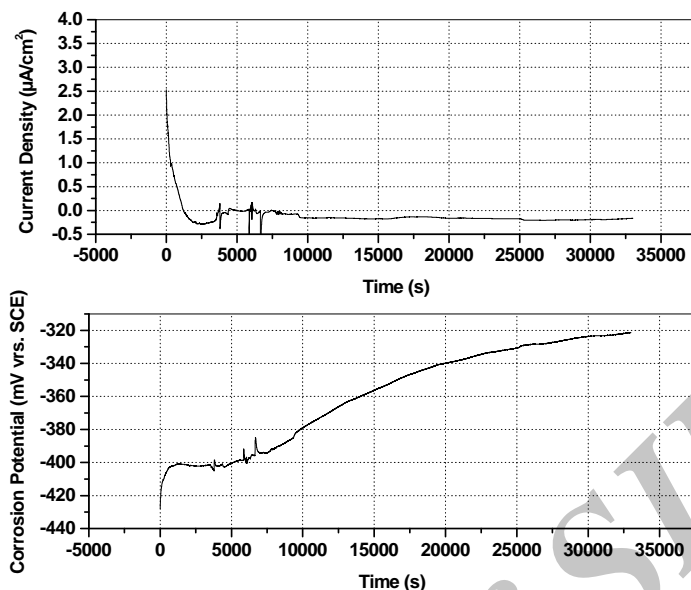


شکل ۵ تصویر شماتیک از شدت جریان‌های سطح الکترودهای یکسان هنگامی که هر دو الکترود در حالت رویینگی (الف) و هنگامی که در یکی از آنها خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاده است (ب).

از طرفی متناسب با تولید بار الکتریکی توسط واکنش آندی شدت جریان متناسب با آن به صورت کاتدی و بر اساس واکنش احیاء اکسیژن محلول (واکنش ۶) به صورت  $i_{O2/4OH-}$  بر روی سطح هر کدام از الکترودها اتفاق می‌افتد. شکل (۶) تغییرات شدت جریان و پتانسیل دو الکترود یکسان در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار از هر یک از نمک‌های کلرید سدیم و نیتریت سدیم را نشان می‌دهد. تغییرات پتانسیل که بیانگر پتانسیل خوردگی دو نمونه یکسان به هم متصل می‌باشد، بیانگر برقراری رویینگی (افزایش شدید اولیه در ۵۰۰۰ ثانیه اول) و ترمیم لایه رویین با افزایش تدریجی پتانسیل خوردگی در مدت یکساعت اندازه‌گیری می‌باشد. بر روی هر الکترود (شماره‌های ۱ و ۲) می‌توان شدت جریان آندی و شدت جریان کاتدی بر اساس واکنش‌های یاد شده را تعریف نمود. اما اندازه‌گیری یک شدن جریان اتصال  $i_{couple}$  بیانگر تفاوت زمانی برای برقراری کامل رویینگی بین دو الکترود به خاطر تفاوت جزئی در توزیع آخال‌های سطحی و یا کسر سطحی مرزهای دانه می‌باشد. اگر این شدت جریان اتصال بین دو الکترود را از تفاضل بین شدت جریانهای آندی و کاتدی در الکترود ۱ و شدت جریان کاتدی و آندی در الکترود ۲ مرتبط کنیم می‌توان نوشت:

بر اساس تئوری پتانسیل مخلوط واکنر فلز در شرایط پتانسیل خوردگی حالت A یعنی  $E_{corr/A}$  قرار می‌گیرد. در اثر وقوع خوردگی حفره‌ای در فلز، شدت جریان‌های آندی جمع جبری شدت جریان ناشی از خوردگی حفره‌ای ( $i_{Pit}$ ) (که در شکل شماتیک (۴) به صورت نقطه چین نشان داده شده است) و شدت جریان رویینگی بقیه سطح که شرایط رویینگی خود را حفظ کرده‌اند، می‌باشد. از آنجا که شدت جریان حفره‌ای بسیار بیشتر از شدت جریان رویینگی است، لذا می‌توان شدت جریان رویینگی را نادیده گرفت. از طرفی اگر شدت جریان کاتدی فقط احیاء اکسیژن محلول باشد، بر اساس تئوری مخلوط واکنر به محض وقوع خوردگی حفره‌ای، پتانسیل خوردگی فلز در موقعیت فعالتر یعنی  $E_{corr/B}$  قرار می‌گیرد.

شکل (۵) به صورت شماتیک تشکیل پیل‌های ناشی از الکترودهای یکسان را در حالتی که در شرایط رویینگی قرار دارد (الف-۵) و در شرایطی که در یکی از آنها، مثلاً الکترود شماره ۲، خوردگی حفره‌ای اتفاق می‌افتد (شکل ب-۵) را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل (ب-۵) مشاهده می‌شود، از آنجا که هر دو الکترود در شرایط رویینگی قرار دارند، لذا واکنش آندی آنها شدت جریان ناشی از رویینگی ( $i_{Pass}$ ) یا شدت جریان ناشی از وقوع واکنش الکتروشیمیایی ۱ و



شکل ۶ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اتصال (پتانسیل خوردگی) بر حسب زمان آزمون ZRA از فولاد ساده کربنی در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتريت سدیم.

روی الکتروود سطح ۲ مصرف می‌شود بلکه الکترون منتقل شده از الکتروود ۱ نیز توسط واکنش کاتدی الکتروود ۲ مصرف می‌گردد. زمانی که شدت جریان اتصال برابر با صفر می‌گردد (در حدود ثانیه ۱۰۰۰ ام) دقیقاً شدت جریان تولیدی و مصرفی بر روی هر دو الکتروود با هم مساوی بوده و لذا شدت جریان اتصال برابر با صفر می‌گردد. در بازه زمانی بین ۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ ثانیه دقیقاً همانند توضیحات بالا محل آنود و کاتد در پیل ساخته شده تغییر می‌کند. به این صورت که الکتروود ۱ نقش کاتد و الکتروود ۲ نقش آنود را ایفا خواهد نمود. لذا رابطه ۷ به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$i_{\text{copule}} = i_{(\text{O}_2/4\text{OH}^-)_1} - i_{(\text{Pass})_1} = i_{(\text{Pass})_2} - i_{(\text{O}_2/4\text{OH}^-)_2} \quad (8)$$

در بازه زمانی ۴۰۰۰ تا ۸۰۰۰ ثانیه شدت جریان اتصال صفر شده و سپس تا پایان آزمون الکتروود ۲ نقش آنود و الکتروود ۱ نقش کاتد را به خاطر تفاوت

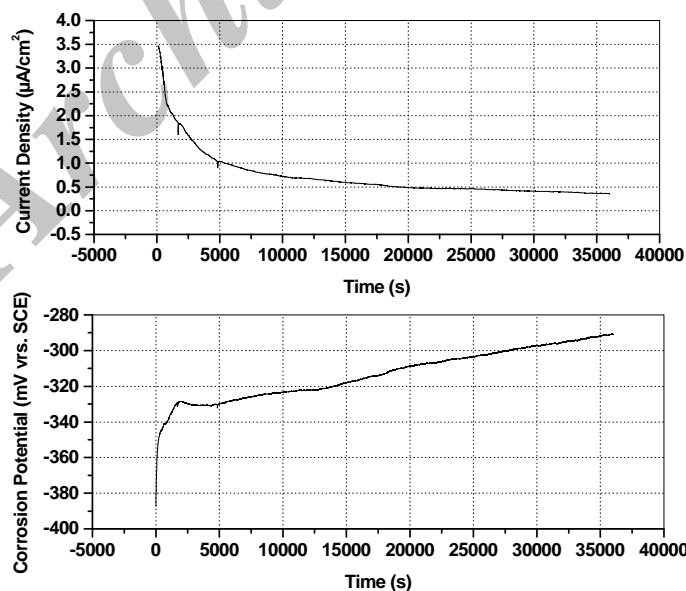
$$i_{\text{copule}} = i_{(\text{Pass})_1} - i_{(\text{O}_2/4\text{OH}^-)_1} = i_{(\text{O}_2/4\text{OH}^-)_2} - i_{(\text{Pass})_2} \quad (7)$$

تغییرات شدت جریان اتصال در شکل (۶) از تعویض جایگاه آنود و کاتد در پیل تشکیل شده حکایت می‌کند. در حدود ۱۰۰۰ ثانیه ابتدایی شدت جریان خالص مثبت اندازه گیری شده است. بر اساس متدولوژی فوق اگر الکتروود ۱ را آنود در نظر بگیریم، شدت جریان آنودی بر روی آن ( $i_{(\text{Pass})_1}$ ) و بزرگتر از شدت جریان کاتدی بر روی آن یعنی ( $i_{(\text{O}_2/4\text{OH}^-)_1}$ ) می‌باشد؛ به عبارتی مقداری الکترون باقی مانده از واکنش آنودی که توسط واکنش کاتدی مصرف نشده از الکتروود ۱ به الکتروود ۲ که همان شدت جریان اتصال می‌باشد، منتقل می‌شود. در همین بازه زمانی (قبل از ۱۰۰۰ ثانیه اول) بر روی الکتروود ۲ شدت جریان کاتدی بیشتر از شدت جریان آنودی بر روی آن می‌باشد. نه تنها تمامی الکترون تولید شده در اثر واکنش آنودی بر روی الکتروود ۲ توسط واکنش کاتدی

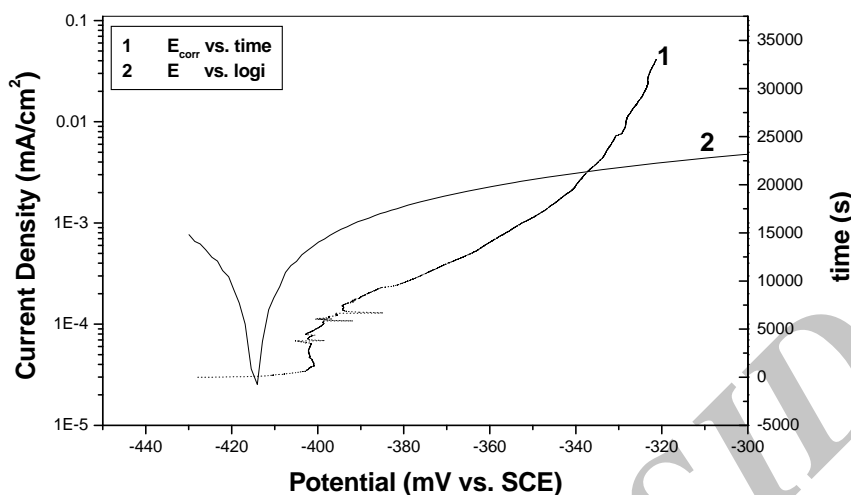
$$E_{\text{Corr}} > E_{\text{pit}} \quad (9)$$

پتانسیل حفره‌دار شدن ( $E_{\text{pit}}$ ) آلیاژ را می‌توان با آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر اندازه‌گیری نمود. از طرفی پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{Corr}}$ ) را براحتی می‌توان با قرار دادن الکتروود کاری تهیه شده از آلیاژ مورد مطالعه در محلول مورد مطالعه نسبت به الکتروود مرجع با ولت متر با مقاومت داخلی بالا اندازه‌گیری نمود. با در نظر گرفتن اطلاعات به دست آمده از شکل (۱) و شکل‌های (۶ و ۷) و ادغام دیاگرام‌های  $E$ - $\log i$  و تغییرات پتانسیل خوردگی با زمان از اندازه‌گیری‌های ZRA در یک نمودار، به روشنی دلیل برقراری روپینگی فولاد در دو محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و همچنین محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتريت مشخص می‌گردد. شکل‌های (۸ و ۹) نشان می‌دهند که در مدت یکساعت اندازه‌گیری پتانسیل خوردگی فولاد در این دو محلول، این پتانسیل هنوز در محدوده روپینگی قرار دارد و از این رو، شرط وقوع خوردگی حفره‌ای که در رابطه ۹ آورده شد، برقرار نشده است.

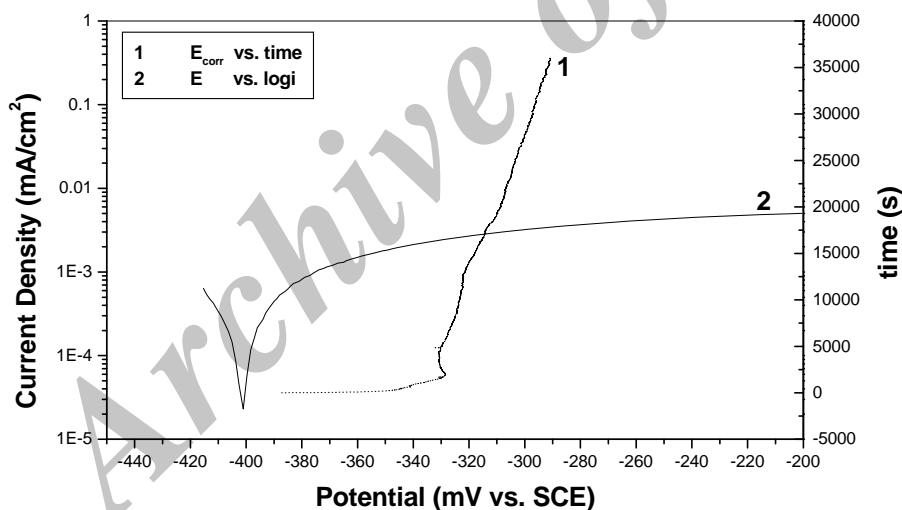
بسیار ناچیز احتمالاً در سطح تماس الکتروود با محلول و یا مورفولوژی ناشی از تفاوت در کسر سطحی مرزهای دانه و یا توزیع آخال‌ها مقدار جریان ناچیزی را تولید کرده است. خاطر نشان می‌سازد از آنجا که هر دو الکتروود در حالت روپین می‌باشند شدت جریان اتصال در حدود ۱۰۰ نانو آمپر بر سانتیمتر مربع باقی می‌ماند. شبیه به همین نتایج را می‌توان در رفتار تغییرات پتانسیل خوردگی و شدت جریان اتصال بین دو الکتروود یکسان از فولاد را در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم مشاهده نمود، (شکل ۷). از طرفی افزایش تدریجی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت تر و کاهش همزمان شدت جریان اتصال به سمت صفر نشان دهنده قطعی برقراری روپینگی بر روی سطح هر دو الکتروود می‌باشد. تنها تفاوت با حالت قبل را می‌توان در عدم تعویض موقعیت آند و کاتد در بازه زمانی آزمایش ذکر نمود. برای وقوع خوردگی حفره‌ای در یک آلیاژ واقع شده در محیط حاوی یون‌های مهاجم، از جمله کلراید، برقراری شرایط زیر ضروری می‌باشد [24]:



شکل ۷ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اتصال (پتانسیل خوردگی) بر حسب زمان آزمون ZRA از فولاد ساده کربنی در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم



شکل ۸ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان به دست آمده از آزمون ZRA (خط ۱) و ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر (خط ۲) در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتريت سدیم



شکل ۹ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان به دست آمده از آزمون ZRA (خط ۱) و ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر (خط ۲) در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم

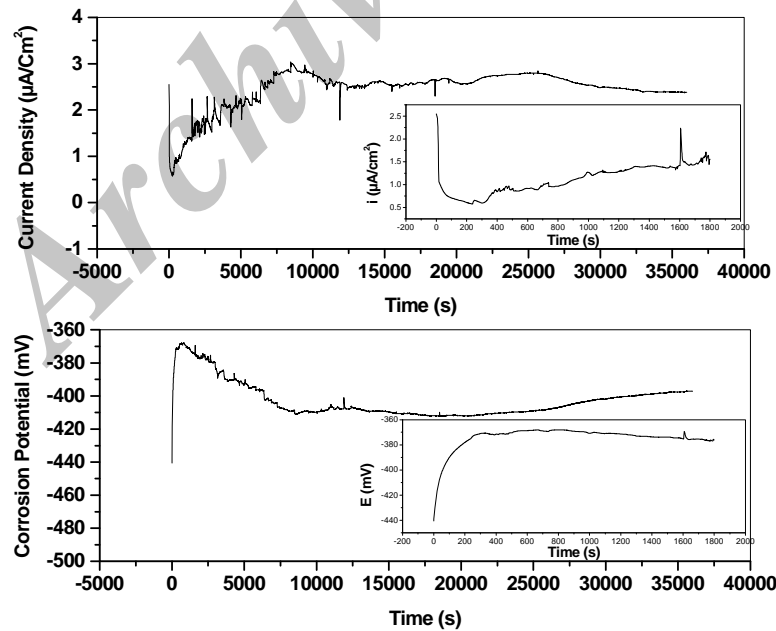
جریان و پتانسیل اتصال در ۳۰۰ ثانیه ابتدایی آزمون در گوشه شکل (۱۰) این تغییرات به تصویر کشیده شده است. به طور کلی رفتار الکتروشیمی فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی یون‌های کلراید را

شکل (۱۰) تغییرات شدت جریان و پتانسیل اتصال بین دو الکترود یکسان فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم را نشان می‌دهد. به منظور تمیز داده شدن رفتار شدت

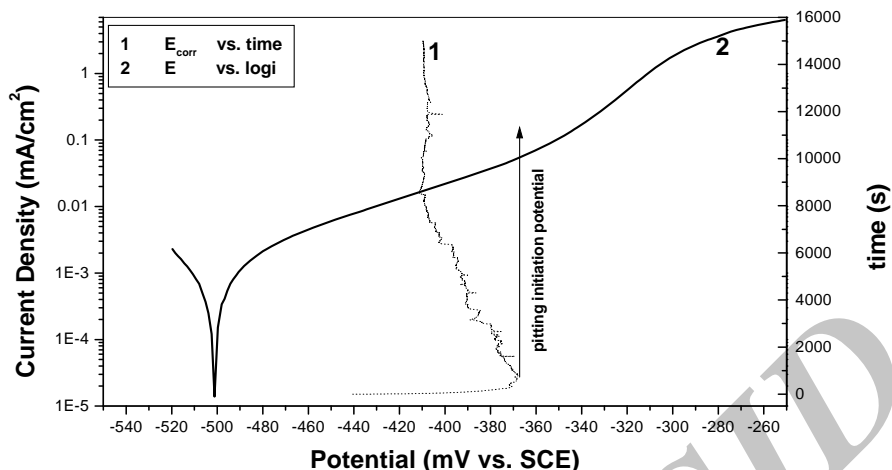
متغیر و تغییرات پتانسیل خوردگی اندازه گیری شده از آزمون ZRA را نشان می‌دهد.

این شکل به روشنی چگونگی برقراری شرط وقوع خوردگی حفره‌ای یعنی بیشتر شدن پتانسیل خوردگی از پتانسیل حفره‌دار شدن را نشان می‌دهد. با وقوع خوردگی حفره‌ای در یکی از الکترودها، مثلاً الکتروده ۲، این الکتروده نقش آند و الکتروده دیگری که هنوز در شرایط روینگی قرار دارد، نقش کاتد را در پیل ایفا خواهند نمود، (شکل ۵ - ب). بر روی الکتروده ۱ می‌توان وقوع حداقل دو شدت جریان آندی و یک شدت جریان کاتدی را مد نظر داشت. آنها شدت جریان روینگی ( $i_{(Pass)2}$ ) و شدت جریان بسیار بیشتر آندی انحلال فلز در داخل حفره ناشی از خوردگی حفره‌ای ( $i_{(Pit)2}$ ) هستند. برای شدت جریان آندی انحلال فلز ناشی از خوردگی حفره‌ای، می‌توان بر اساس نظریه گالوله [25] واکنش الکتروشیمیایی زیر را ارائه داد.

می‌توان به دو منطقه تقسیم کرد. منطقه ابتدایی که تا محدوده زمانی ۳۰۰ ثانیه از آغاز آزمون می‌باشد. در این منطقه پتانسیل خوردگی از مقدار اولیه ۴۴۲- میلی ولت به سمت مقادیر آندی تغییر می‌کند و در ۳۰۰ ثانیه اول به ۳۷۰- میلی ولت می‌رسد. درست در همین محدود رفتار شدت جریان اتصال به صورت نزولی بوده و از ۲/۵ به ۰/۶ میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع کاهش می‌یابد. به عبارتی رفتار فولاد در این محدود بیانگر روینگی و استمرار روینگی می‌باشد. با توجه به شکل (۱) و جدول (۱) این فولاد دارای پتانسیل حفره‌دار شدن میانگین ۳۲۷- میلی ولت می‌باشد. به محض برقراری شرایط یاد شده برای وقوع خوردگی حفره‌ای (رابطه ۹) خوردگی حفره‌ای با کاهش تدریجی پتانسیل و همزمان افزایش شدت جریان اتصال به وقوع می‌پیوندد. با توجه به شکل (۴) دلیل کاهش پتانسیل خوردگی به محض شروع خوردگی حفره‌ای را می‌توان به روشنی ملاحظه کرد. شکل (۱۱) تصویر نمودارهای ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل



شکل ۱۰ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی و شدت جریان اتصال بر حسب زمان از آزمون ZRA در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم.



شکل ۱۱ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان به دست آمده از آزمون ZRA (خط ۱) و ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر (خط ۲) در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم.

$$i_{(net)1} = i_{(O_2/4OH^-)1} - i_{(pass)1} \quad (12) \quad Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^- \quad (10)$$

لذا می توان برای شدت جریان اتصال روابط زیر را نوشت:

$$i_{copule} = i_{(net)2} = i_{(net)1} \quad (13)$$

با اندازه گیری سطح زیر منحنی تغییرات شدت جریان آندی بر حسب زمان (Q=iidt) که نشان دهنده میزان بار الکتریکی تولید شده است، می توان مقایسه مقدار بار الکتریکی تولید شده در اثر خوردگی حفره ای در محلول حاوی یون کلراید در مقایسه با دو محلول دیگر در بازه زمانی یکساعت را در شکل (۱۲) نشان داد. قدر مطلق مقدار بار الکتریکی به وجود آمده در مدت یکساعت در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی یون کلراید، محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و همین محلول اما حاوی یون های کلراید و نیتريت به ترتیب ۰/۰۹، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۰۱ کولمب بر سانتیمتر مربع است. با توجه به سطح مقطع برابر با واحد الکترودها می توان مقادیر بالا را به عنوان مقدار کولمب بار الکتریکی تولید شده در هر پیل در نظر گرفت.

از طرفی بر روی همین الکتروود شدت جریان کاتدی ناچیز احیاء اکسیژن محلول (i(O2/4OH-2)) را نمی توان از نظر دور داشت. بر روی الکتروود ۱ که در مورد آن شدت جریان کاتدی احیاء اکسیژن محلول (i(O2/4OH-1)) بمراتب بیشتر از شدت جریان های آندی آن که همان شدت جریان رویینگی (i(Pass)1) بر روی مناطق رویین آن می باشد برقرار می گردد، (شکل ۴/ب). در این حالت الکتروود ۱ کاتد پیل و الکتروود ۲ آند پیل را تشکیل می دهند. شدت جریان پیل که همان شدت جریان اتصال می باشد از تفاضل مجموع شدت جریانهای آندی و کاتدی بر روی الکتروود ۲ تشکیل می شود. به عبارتی بر روی الکتروود ۲ شدت جریان خالص آندی (i(net)2) و بر روی الکتروود ۱ شدت جریان خالص کاتدی (i(net)1) به صورت زیر به وجود می آید.

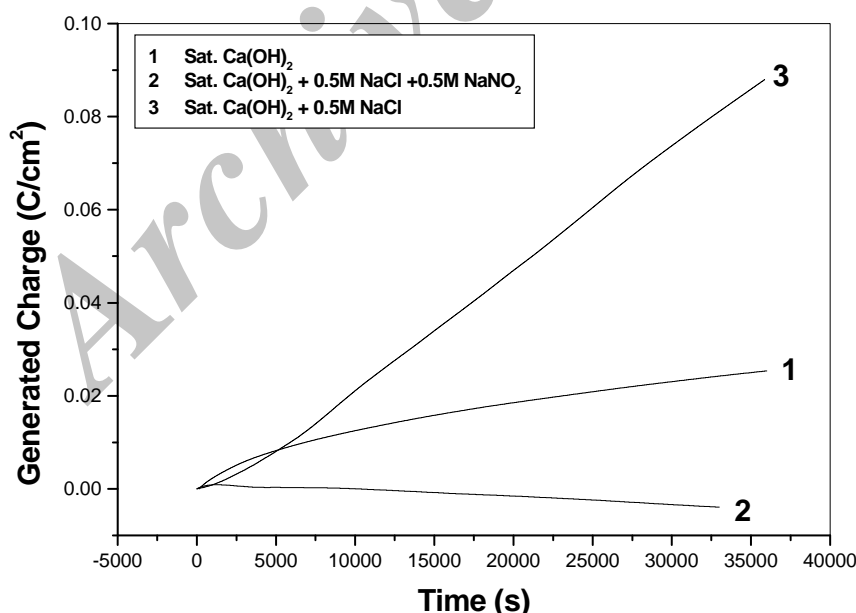
$$i_{(net)2} = [i_{(pit)2} + i_{(pass)2}] - i_{(O_2/4OH^-)2} \quad (11)$$

شده حجمی برابر با  $10^{-6} \times 3/35$  سانتی متر مکعب از خود بجای گذاشته است. اگر حفره به وجود آمده از این خوردگی را به صورت نیم کره در نظر بگیریم، حفره‌ای به شکل نیم کره و با شعاع ۱۱۶ میکرو متر در اثر خوردگی به وجود آمده است.

### نتیجه گیری

(۱) پلاریزسیون آندی فولاد ساده کربنی در محلول حفره بتن بیانگر روینگی آن قبل از واکنش فرا روینگی به خاطر اکسیداسیون آب است. اضافه شدن ۰/۵ مولار یون کلراید به محلول فوق منجر به وقوع خوردگی حفره‌ای در پتانسیل -۳۲۶ میلی ولت شده است. حضور یون بازدارنده نیتريت به میزان ۰/۵ مولار در محلول حفره بتن حاوی ۰/۵ مولار یون کلراید منجر به انتقال پتانسیل خوردگی حفره‌ای فولاد به میزان ۵۶۱ میلی ولت به سمت مقادیر آندی تر شده است.

تغییرات مقدار بار الکتریکی پیل برای محلول حاوی یون کلراید که خوردگی حفره‌ای در آن به وقوع پیوسته، به صورت خطی با افزایش زمان افزایش یافته است، حال آنکه رفتار پارابولیک آن در دو محلول دیگر نشان دهنده کاهش بار با زمان می‌باشد. با یک محاسبه ساده و با به کار گیری قانون فارادی ( $W = Z.I.t / nF$ ) می‌توان وزن فلز حل شده،  $W$ ، را محاسبه نمود. برای مقدار بار تولید شده در محلول حاوی یون کلراید (۰/۰۹ کولمب) و با در نظر گرفتن مقادیر ۵۶ گرم بر مول، ۹۶۵۰۰ کولمب بر مول و ۲ به ترتیب برای جرم اتمی فولاد ( $Z$ )، ثابت فارادی ( $F$ ) و تعداد الکترون ( $n$ ) شرکت کننده در واکنش مشخص می‌گردد که این مقدار بار الکتریکی در اثر انحلال ۰/۰۲۶ میلی گرم فولاد تولید شده است. با در نظر گرفتن دانسیته ۷/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب برای فولاد، این مقدار جرم حل



شکل ۱۲ تغییرات بار الکتریکی تولید شده با زمان محاسبه شده از تغییرات شدت جریان اتصال به دست آمده از آزمون ZRA برای سه نوع محلول به کار رفته

روش ZRA با افزایش ناگهانی شدت جریان اتصال پیل الکترودهای یکسان و کاهش همزمان پتانسیل خوردگی بروز می‌کند. از آنجا که پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در این محلول نزدیک به پتانسیل خوردگی می‌باشد، با تغییرات پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل حفره‌دار شدن، پس از ۳۰۰ ثانیه از شروع زمان اندازه‌گیری، شرایط وقوع خوردگی حفره‌ای با بیشتر شدن پتانسیل خوردگی از پتانسیل حفره‌دار شدن برقرار شده و این خوردگی در فولاد به وقوع پیوسته است.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد در قالب قرارداد طرح‌های ویژه کمال تشکر و امتنان را دارند.

(۲) بررسی انطباق پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حفره بتن حاوی یون کلر با به کارگیری روش آمپر متر با مقاومت صفر با مقدار اندازه‌گیری شده از آزمون پلاریزاسون با پتانسیل متغیر بیانگر قابل اعتماد بودن این روش است.

(۳) تحلیل شدت جریان و پتانسیل اتصال اندازه‌گیری شده از روش ZRA بیانگر آن است که کاهش شدت جریان اندازه‌گیری شده به سمت صفر همزمان با افزایش پتانسیل به سمت مقادیر آندی‌تر، نشان دهنده برقراری روینگی فولاد در محلول‌های حفره بتن و محلول حفره بتن حاوی یون‌های کلراید و نیتريت می‌باشد چرا که پتانسیل خوردگی فولاد در این دو محلول هیچگاه به پتانسیل پایان روینگی نرسیده است.

(۴) وقوع خوردگی حفره‌ای فولاد در محلول حفره بتن حاوی ۰/۵ مولار یون کلراید در اندازه‌گیری به

### مراجع

1. L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore and P. Pedferri, in "Corrosion of reinforcement in concrete construction", editors: C.L. Pages, P.B. Bamforth and J.W. Figg, SCI, Cambridge, pp. 389 (1996)
2. P. Lambert, C.L. Page and P.R.W. Vassie, "Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate/sodium chloride/water", *Mat. Stru.*, 24, pp.351 (1991)
3. G.K. Glass and N.R. Buenfeld, "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete" *Corros. Sci.*, 39, pp. 1001 (1997)
4. C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote and P. Castro, "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar", *Cem. Conc. Res.*, 30, pp.1047 (2000)
5. D.A. Hausman, "Study of Corrosion of Prestressing Steel- Effect of Stress, Metallurgical Structure" *24<sup>th</sup> Conference of NACE*, Cleveland (1968)
6. T. Ishikawa, I. Cornet and B. Bresler, "Electrochemical study of the corrosion behaviour of galvanised steel in concrete", *Mat. Protec*, 7, pp.44 (1968)
7. V.K. Gouda, "Corrosion behaviour of steel in stagnant salt solutions", *Br. Corros. J.*, 5, p.198 (1970)
8. M. Pourbaix, "Lectures on electrochemical corrosion", Plenum press, New Cork, (1973)
9. J.B. Vrable and B.E. Wild, "Electrical-potential requirements for cathodic protection of steel in simulated concrete", *Corros., NACE* 36, pp.18 (1980)
10. L.T. Mammoliti, L.C. Brown, C. Hansson and B.B. Hope, "The influence of surface finish of



- reinforcing steel and ph of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions", *Cem. Conc. Res.*, 26, pp.545 (1996)
11. G.M. Gaidis and A.M. Rosenberg, "The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments", *Mater. Perform.*, 18, pp.45 (1979)
  12. B. El-Jazairi, N.S. Berke, "The use of calcium nitrite corrosion inhibitors in concrete, in": *at Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, Editors: C.L. Page, P.B. Bamforth, J.W. Figg, Cambridge UK*, pp. 571 (1990)
  13. N.S. Berk, "Corrosion Inhibitors in Concrete", *Concr. Int.*, 13, pp.24 (1991)
  14. C.M. Abreu, M.J. Cristobal, M.F. Montemor, X.R. Novoa, G. Pena and M.C. Perez, "Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels ", *Electrochim. Acta*, 47, pp.2271 (2002)
  15. N.J. Laycock, J. Stewart and R.C. Newman, "The initiation of crevice corrosion in stainless steels", *Corros. Sci.*, 39, pp.1791 (1997)
  16. S. Richter, R.I. Thorarinsdottir and F. Jonsdottir, " On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. II. Localized corrosion", *Corros. Sci.*, 49, pp.1907 (2007)
  17. E.A. Abd El Meguid and A.A. Abd El Lattif, " Electrochemical and SEM study on Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions", *Corros. Sci.*, 46, pp.2431 (2004)
  18. H. Young Ha, C. Jin Park and H. Sang Kwon, "Effects of Aging at 475 on Corrosion. Properties of Tungsten Containing Duplex Stainless Steels ", *Corros. Sci.*, 49, pp.1266, (2007)
  19. M. Pourbaix, "Thermodynamics of aqueous solution", Vol. 1. London, Arnold, (1949)
  20. Z. Szkarska-Simiaowska, "Pitting corrosion of metals", NACE, (1986)
  21. S. A. M. Refaey, S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh and R. A. Ahmed, "Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , and  $\text{NO}_2^-$  anions ", *Appl. Sur. Sci.*, 158, pp. 190 (2000)
  22. S.S. Abdel Rehim, H.H. Hassan and N.F. Mohammed, " Anodic behaviour of tin in maleic acid solution and the effect of some inorganic inhibitors", *Corros. Sci.*, 46, pp. 1071 (2004)
  23. M.H. Moayed and R.C. Newman, "Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature ", *Corros. Sci.*, 48, pp.1004, (2006).
  24. M.H. Moayed and M. Golestanipour, "An investigation on the effect of bleaching environment on pitting corrosion and transpassive dissolution of 316 stainless", *Mat. and Corros.*, 56, pp.39, (2005)
  25. J.R. Galvele, "Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals", *J. Electrochem. Soc.*, 123 (4), pp.464, (1976)