



بررسی اثر یون کلر و نقش کاتیونهای Na^+ و Ca^{2+} در خوردگی فولاد در بتن

عبدالله... افشار، دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

حضور یونهای کلر در خمیر سیمانی می‌تواند سبب آسیب رساندن به محافظتی که توسط محیط قلیایی بتن برای آرماتورها فراهم آمده است شده و زمینه‌ای برای شروع خوردگی آرماتورها فراهم شود. در این مقاله اثر یون کلر بر میزان خوردگی آرماتورهای فولادی در بتن‌های حاوی سیمانهای نوع I و II هنگامی که به صورت افزودنی وارد ترکیب بتن شده باشند به روش مقاومت پلاریزاسیون، بررسی و مقایسه شده است.

نتایج حاصل از افزودن یون کلر به دو صورت NaCl و CaCl_2 به ترکیب بتن‌ها نشان می‌دهد که تا محدوده خاصی که تقریباً معادل NaCl ۱٪ و CaCl_2 ۷۵٪ می‌باشد، تغییرات مقاومت پلاریزاسیون و سرعت خوردگی آرماتورها در بتن حاوی سیمان نوع I تقریباً ناچیز بوده ولی با افزایش میزان یون کلر به بیش از مقادیر فوق مقاومت پلاریزاسیون سریعاً کاهش یافته و سرعت خوردگی افزایش می‌یابد. این مقادیر برای بتن حاوی سیمان نوع II اندکی کمتر می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که حضور یون کلر در بتن به صورت ترکیب NaCl مخرب‌تر از ترکیب CaCl_2 بوده و یا به عبارت دیگر سرعت خوردگی آرماتورها در حضور NaCl بیشتر است.

واژه‌ها: بتن مسلح، یون کلر، یون سدیم، خوردگی، فولاد

بتن معمولاً فولاد درون خود را تا حد زیادی در مقابل خوردگی محافظت می‌نماید. این بدین علت است که بتن یک محیط قلیایی قوی برای فولاد آماده می‌کند که آنرا در مقابل خوردگی حفظ و غیر فعال می‌نماید. در واقع بتن مسلح به عنوان یکی از مصالح تنوع پذیر و در عین حال بادوام شناخته شده است و به شرط طراحی صحیح سازه بتنی برای قرارگیری در معرض شرایط محیطی مورد نظر، می‌توان از خوردگی فولاد در بتن با کیفیت خوب جلوگیری نمود [۱].

در اکثر موارد علت خوردگی الکتروشیمیایی فولاد در بتن، عدم یکنواختی در آرماتورها و یا غیر یکنواختی‌هایی در محیط فیزیکی و شیمیایی که توسط بتن بوجود می‌آید می‌باشد. این غیر یکنواختی‌ها در شرایط خاصی می‌توانند، باعث اختلاف پتانسیل‌های الکتریکی قابل ملاحظه و خوردگی ناشی از آن شوند [۲]. اگر چه به علت وجود غیر یکنواختی فولاد در بتن و وجود مناطق فعال آندی، ممکن است شرایط لازم برای وقوع خوردگی الکتروشیمیایی مهیا گردد ولی معمولاً یک لایه روئین اکسید آهن که در مجاورت رطوبت، اکسیژن و محلولات قلیایی محلول در آب (که ضمن هیدراتاسیون سیمان تشکیل شده‌اند) بوجود آمده، از خوردگی فولاد در بتن جلوگیری می‌کند، مگر آنکه در اثر عواملی مثلاً حضور یونهای کلر این لایه روئین شکسته شده و از بین برود که در آن صورت خوردگی آرماتور آغاز می‌گردد [۳].

اکثر محققین معتقدند که واکنش خوردگی توسط یون کلر با از بین بردن لایه نازک طبیعی موجود در سطح آرماتور شروع می‌شود، اما لزومی ندارد که این عمل مستقیماً در اثر واکنش یونهای کلر و کاهش خاصیت قلیایی الکترولیت صورت گیرد [۴]. کلریدها به دو طریق می‌توانند وارد بتن شوند:

۱- به همراه ترکیبات بتن، بصورت آلودگی یا افزودنی.

۲- نفوذ از محیط خارجی بتن، نظیر آب دریا، نمک‌های ضدیخ و...

در حالت اول در اثر حضور کلریدها در داخل بتن، بلافاصله واکنشهای خوردگی آغاز می‌گردد ولی در حالت دوم مقدار کلرید در داخل بتن با گذشت زمان افزایش می‌یابد تا جایی که سبب خوردگی آرماتورها شود [۵]. در هر دو حالت واکنشهای خوردگی زمانی آغاز می‌شوند که مقدار کلر در داخل بتن از یک حد بحرانی بیشتر باشد. این حد بحرانی علاوه بر نوع سیمان به حضور آنیونهای دیگری مثل سولفات‌ها، کربنات‌ها، کاتیونهای Ca^{2+} ، K^{+} و Na^{+} ، درجه حرارت و pH هم بستگی دارد [۶].

معمولاً به جای استفاده از یک سیمان بخصوص، این امکان وجود دارد که بعضی از خواص سیمانهای معمولی مورد استفاده را به وسیله ترکیب کردن آن با یک افزودنی تغییر داد. به عبارت دیگر چنین ترکیب کردنی تنها وسیله رسیدن به خاصیت مطلوب است. افزودنیهای شیمیایی اساساً تقلیل دهنده‌های آب، کندگیر کننده‌ها و تسریع کننده‌های گیرش هستند. معمولی‌ترین نوع تسریع کننده‌ها کلرور کلسیم ($CaCl_2$) می‌باشد که سرعت افزایش مقاومت بتن را در ابتدا بالا می‌برد. این افزودنی در مواقعی که بتن ریزی در دماهای پایین انجام می‌شود و یا در مواقعی که مجبور به انجام کارهای تعمیراتی فوری هستیم، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار کلرور کلسیم اضافه شده به مخلوط بتن باید به دقت کنترل شود تا احتمال خوردگی آرماتورهای بتن کاهش یابد [۷].

روش تحقیق

در این تحقیق از ملات بتنی با نسبت آب به سیمان ۰/۴۶ و ترکیب اشاره شده در جدول ۱ استفاده شده است. سیمانهای مصرفی از سیمان نوع I (کارخانه سیمان آبیک) و سیمان نوع II (کارخانه سیمان تهران) می‌باشند که ترکیب شیمیایی این دو نوع سیمان در جدول ۲ ارائه شده است. ابتدا نمونه‌های بتنی استوانه‌ای شکلی به قطر ۶cm و ارتفاع ۱۰cm با ترکیب اشاره شده تهیه گردید. در این نمونه‌ها ترکیب $CaCl_2$ و NaCl به صورت درصدی از وزن سیمان، به نسبت زیر به آب اختلاط اضافه شده و در ساخت نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است:

۱/۵ و ۱/۲۵، ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰ = درصد NaCl نسبت به وزن سیمان

۱/۵ و ۱/۲۵، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰ = درصد CaCl_2 نسبت به وزن سیمان

ترکیب CaCl_2 به صورت کریستالی آن ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) مورد استفاده قرار گرفته که هر ۱/۳۲ گرم آن معادل یک گرم CaCl_2 می باشد.

درون هر نمونه بتنی یک آرماتور فولادی ساده ساختمانی با ترکیب شیمیایی اشاره شده در جدول ۳ به قطر ۱۰mm و ارتفاع ۱۰cm قرار داده شده که ۴cm از طول آن جهت ایجاد اتصال الکتریکی خارج از بتن قرار گرفته و این قسمت جهت جلوگیری از واکنش با اتمسفر با رنگ و نوار تفلون پوشش داده شده است. سرعت خوردگی به روش مقاومت پلاریزاسیون، مطابق روش استاندارد G59-97 [۸] و با استفاده از دستگاه EG&G تعیین گردیده است.

جدول ۱- ملات بتنی مورد استفاده جهت ساخت 1m^3 بتن

۱۳۳۰kg	ماسه (با ابعاد کوچکتر از ۰/۸mm)
۴۲۰kg	سنگریزه (با ابعاد بین ۸-۱۶mm)
۴۰۰kg	سیمان
۱۸۶Lit	آب

جدول ۲- ترکیب شیمیایی سیمانهای مورد استفاده

ترکیب شیمیایی	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Loi	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
نوع I	۲۱/۳	۵/۹۸	۳/۰۲	۶۴/۹۸	۳/۰۷	۲/۵۳	۱/۲۲	۴۹/۱	۲۴/۳	۱۱/۱	۹/۴
نوع II	۲۱/۴	۲/۷۸	۳/۳۸	۶۱/۹۳	۳/۴۸	۲/۳۲	۱/۷	۴۵/۹	۲۶/۸	۶/۹	۱۰/۳

جدول ۳- ترکیب شیمیایی آرماتور فولادی مورد استفاده

عنصر	Mn	Si	C	P	S	Fe
ترکیب	۱/۲۳	۰/۴۷	۰/۲۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	باقیمانده

اساس تعیین سرعت خوردگی با این روش این است که در محدوده پتانسیل هائی که با پتانسیل خوردگی $\pm 30\text{mv}$ اختلاف داشته باشند، چگالی جریان اعمالی، تابع خطی از پتانسیل الکتروود است. بنابراین شیب منحنی پلاریزاسیون ($\frac{dE}{dI}$) که بوسیله شدت جریان خوردگی (i_{corr}) تعیین می شود نسبت به شیبهای تافل (β_a, β_c) حساس نخواهد بود و مقاومت پلاریزاسیون (شیب منحنی چگالی جریان اعمالی نسبت به ولتاژ) از رابطه اشترن -گری بدست می آید [۹].

$$R = \frac{dE}{dI} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{Corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

مقاومت پلاریزاسیون بدست آمده از این روش بدلیل وجود افت اهمی در بتن معتبر نبوده و برای بدست آوردن مقدار حقیقی آنها، باید مقادیر بدست آمده اصلاح شوند. مقاومت پلاریزاسیون حقیقی از رابطه زیر محاسبه می گردد [۱۰]:

$$R_p = R_a = \rho l \quad (2)$$

که در رابطه فوق:

R_p : مقاومت پلاریزاسیون حقیقی (ohm.Cm^2)

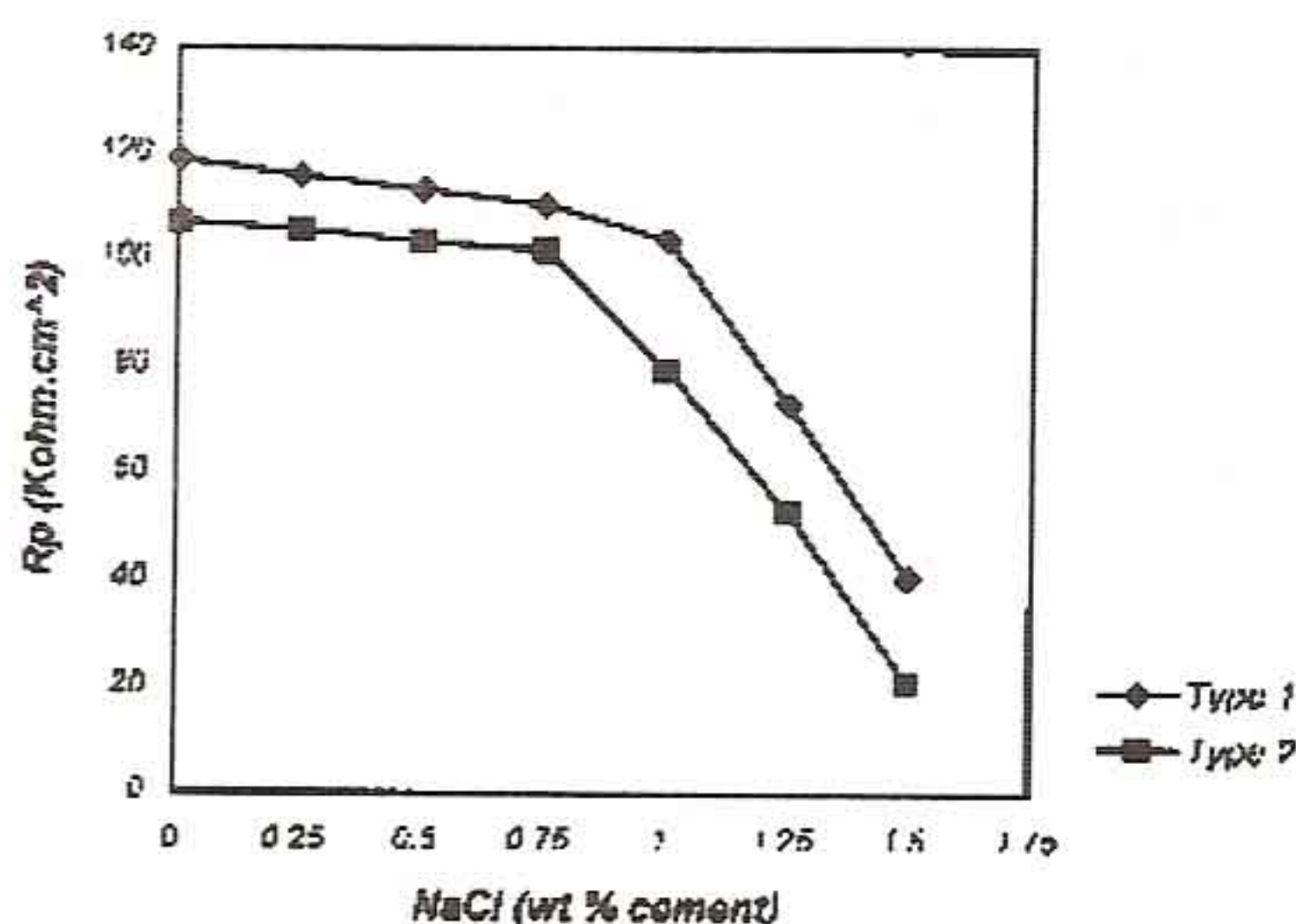
R_a : مقاومت پلاریزاسیون ظاهری (ohm.Cm^2)

ρ : مقاومت الکتریکی الکترولیت (ohm.Cm)

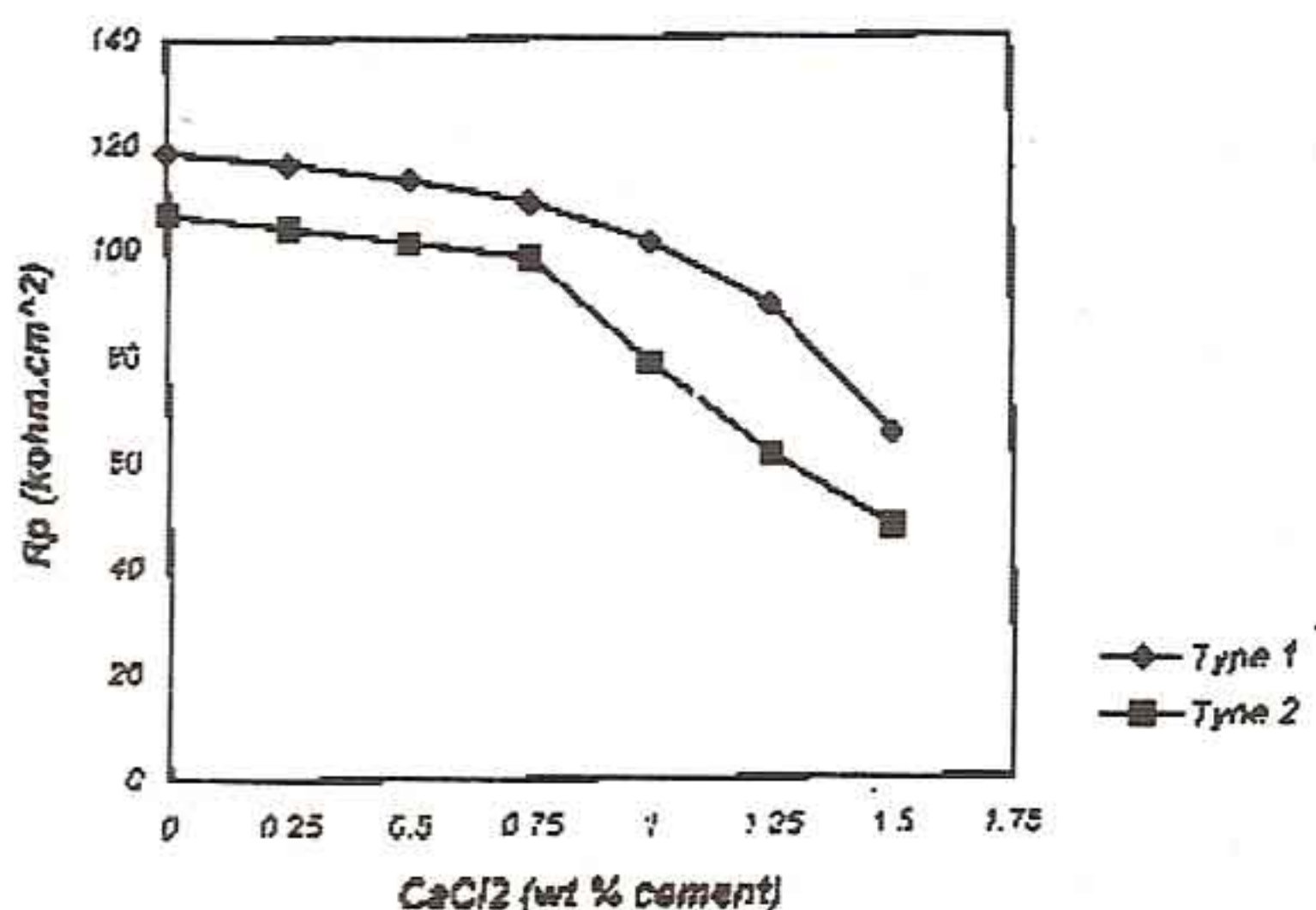
I : فاصله بین دو الکترود یا ضخامت نمونه (Cm)

نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه گیری و محاسبه مقاومت پلاریزاسیون حقیقی برای بتن های حاوی سیمانهای نوع I و II با درصدهای مختلف NaCl و CaCl_2 در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود تا محدوده معینی از غلظت NaCl تغییرات مقاومت پلاریزاسیون ناچیز بوده و بعد بطور ناگهانی کاهش می یابد. این محدوده برای بتن حاوی



شکل ۱- منحنی های تغییرات مقاومت پلاریزاسیون حقیقی آرماتور فولادی نسبت به درصد NaCl موجود در بتن های حاوی سیمانهای نوع I و II.



شکل ۲- منحنی های تغییرات مقاومت پلاریزاسیون حقیقی آرماتور فولادی نسبت به درصد CaCl_2 موجود در بتن های حاوی سیمانهای نوع I و II.

سیمان نوع I در حدود ۱٪ و برای بتن حاوی سیمان نوع II در حدود ۰/۷۵٪ می باشد. چنانچه مقدار یون کلر ناشی از مقادیر فوق NaCl را محاسبه نمائیم، مشخص می شود که مقاومت پلاریزاسیون نمونه های بتنی حاوی سیمان نوع I تا حدود ۰/۶ درصد وزنی و نمونه های بتنی حاوی سیمان نوع II تا حدود ۰/۴۸ درصد وزنی یون کلر نسبت به تغییرات مقدار کلر حساس نمی باشند. با افزایش میزان کلر به بیش از مقادیر فوق، مقاومت پلاریزاسیون به شدت کاهش می یابد. این کاهش ناشی از رسیدن مقدار کلر به حد بحرانی آن و در نتیجه شروع خوردگی آرماتورها می باشد.

اثر افزودن یون کلر به صورت CaCl_2 هم مشابه اثر افزودن NaCl می باشد (شکل ۲)، با این تفاوت که اگر چه مقدار یون کلر ناشی از افزودن یک درصد معین CaCl_2 بیشتر از مقدار یون کلر ناشی از همان درصد NaCl می باشد، ولیکن کاهش مقاومت پلاریزاسیون آن کمتر می باشد. بطوریکه مقدار مقاومت پلاریزاسیون بتن های حاوی سیمانهای نوع I و II در حضور CaCl_2 تقریباً ۱/۵ و ۲ برابر مقادیر مربوط در حضور NaCl می باشد.

در حال حاضر این موضوع روشن شده است که اگر کلرور کلسیم به میزان صحیحی مورد استفاده قرار گیرد، بجز در بعضی حالات خاص، در موارد دیگر میزان خوردگی چندان تشدید نخواهد شد. تأثیر کم افزودن CaCl_2 در میزان سرعت خوردگی احتمالاً، بخاطر اثر یون مشترک Ca^{2+} در واکنش تعادلی ذیل می باشد:



محلول منفذی بتن دارای مقادیر بالایی از یونهای Ca^{2+} می باشد. لذا با افزایش میزان یونهای Ca^{2+} در طرف چپ واکنش تعادلی فوق، طبق اصل لوشاتلیه واکنش به سمت راست پیشرفت کرده و از میزان حضور یونهای کلر محلول کاسته شده و این امر سبب کاهش اثر یون کلر در سرعت خوردگی آرماتورها می شود.

نتایج حاصل از محاسبه چگالی شدت جریان خوردگی و سرعت خوردگی آرماتورها، در حضور مقادیر مختلف یون کلر در شکلهای ۳ تا ۶ نشان داده شده است. از آنجائی که شدت جریان و سرعت خوردگی آرماتورها تابعی از مقاومت پلاریزاسیون یعنی تغییرات و نحوه رفتار آنها نیز مشابه منحنی های مربوط به مقاومت پلاریزاسیون آنهاست، لذا تا یک حد معینی از یون کلر، مقادیر نسبتاً ثابت بوده است و سپس بطور ناگهانی افزایش می یابند. همچنین مشاهده می شود که همواره شدت جریان و سرعت خوردگی فولاد در بتن حاوی سیمان نوع II به مراتب بیشتر از بتن حاوی سیمان نوع I می باشد. این امر ناشی از ترکیبات شیمیایی این دو نوع سیمان است. بتن حاوی سیمان نوع I به علت داشتن ترکیب سه کلسیم آلومینات (C_3A) که ترکیبی از اکسید کلسیم و اکسید آلومینیم می باشد، توانایی جذب شیمیایی یون کلر بیشتری را داشته و از میزان آنها در محلول منفذی می کاهد. از این رو از شدت عمل یون کلر محلول که عامل تخریب لایه روئین فولاد می باشد کاسته شده و لذا شدت جریان و سرعت خوردگی آرماتور فولادی در این نوع بتن کمتر است.

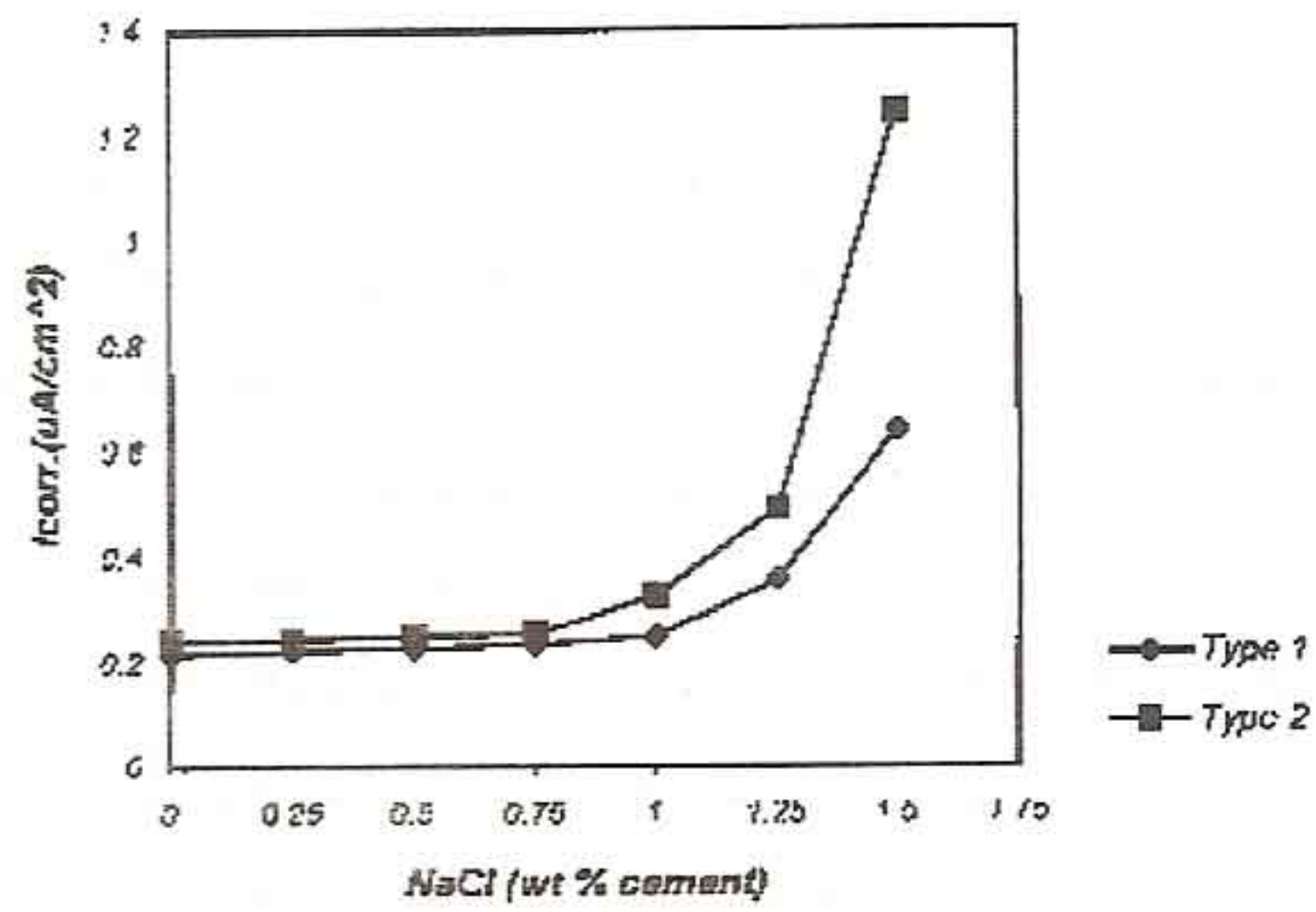
نتیجه گیری

۱- تا رسیدن به مقادیر بحرانی یون کلر در بتن، تغییرات مقاومت پلاریزاسیون، شدت جریان و سرعت خوردگی فولاد در بتن ناچیز است.

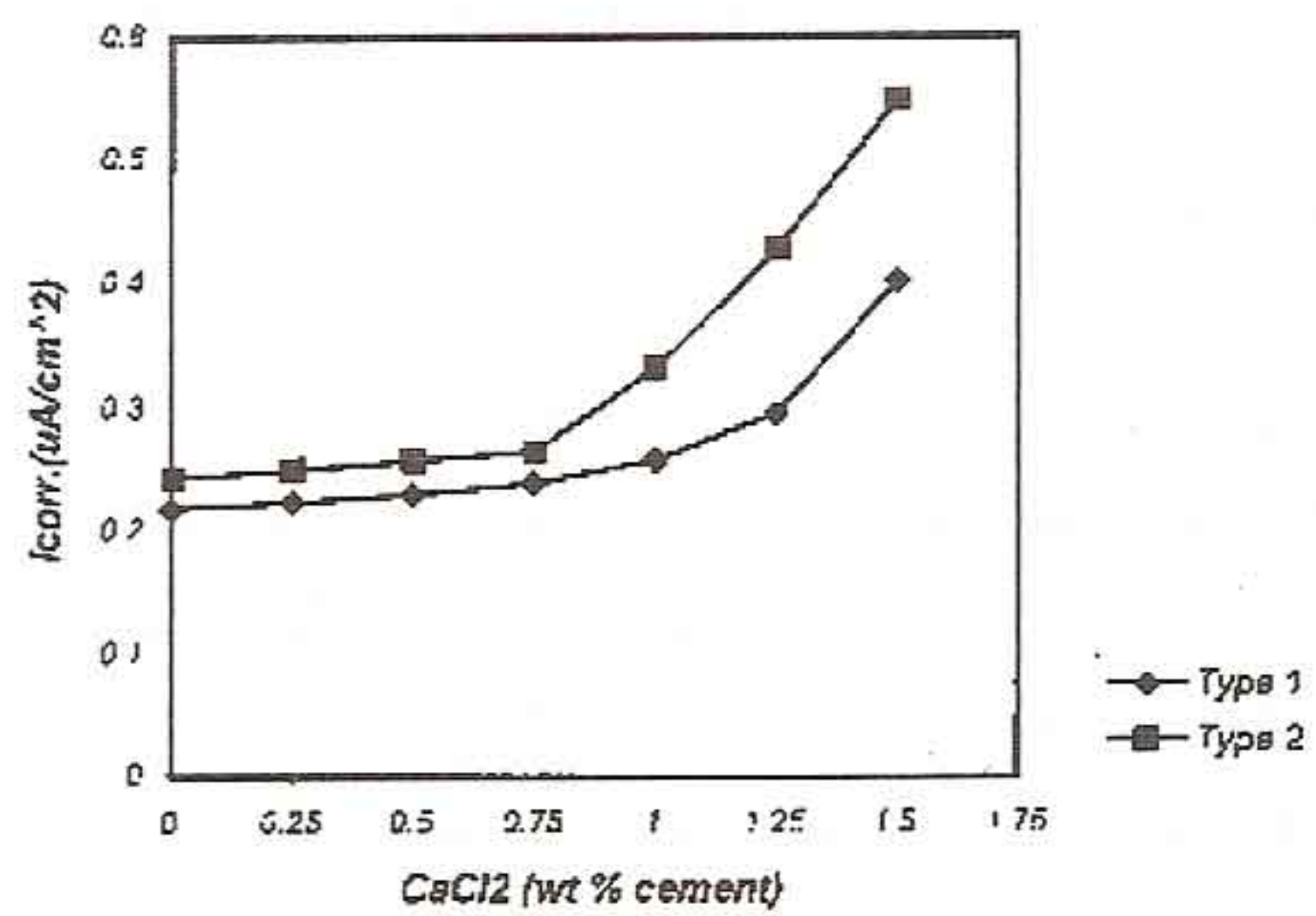
۲- مقدار بحرانی یون کلر در بتن به نوع سیمان بستگی دارد، بطوریکه میزان بحرانی یون کلر برای شروع خوردگی آرماتورهای فولادی در بتن حاوی سیمان نوع I تقریباً ۰/۶ و در بتن حاوی سیمان نوع II تقریباً ۰/۴۸ درصد وزنی سیمان است.

۳- سرعت خوردگی فولاد در بتن حاوی سیمان نوع II بیشتر از بتن حاوی سیمان نوع I است.

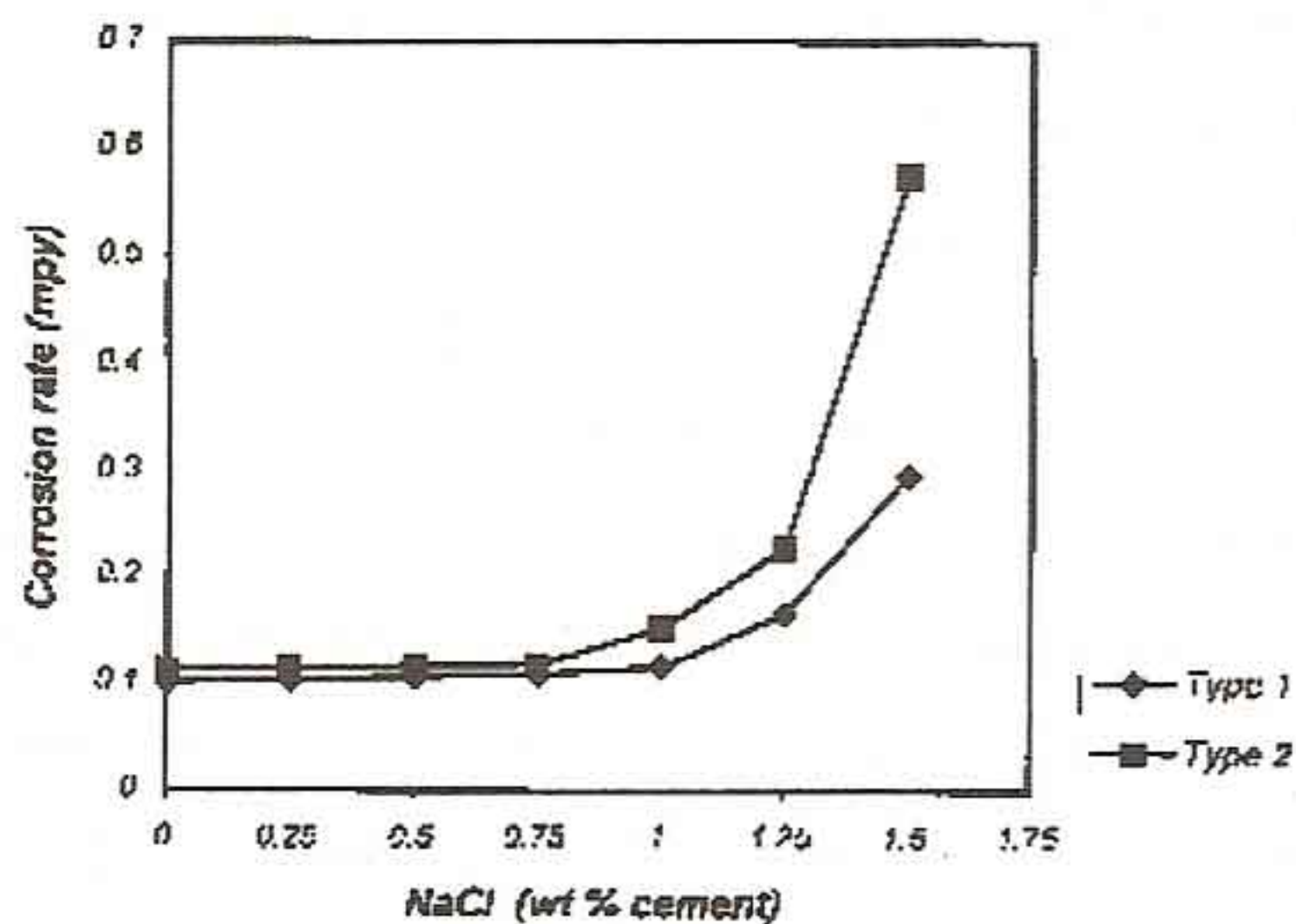
۴- حضور یون کلر بصورت ترکیب CaCl_2 در بتن در مقایسه با NaCl اثر تخریبی کمتری دارد.



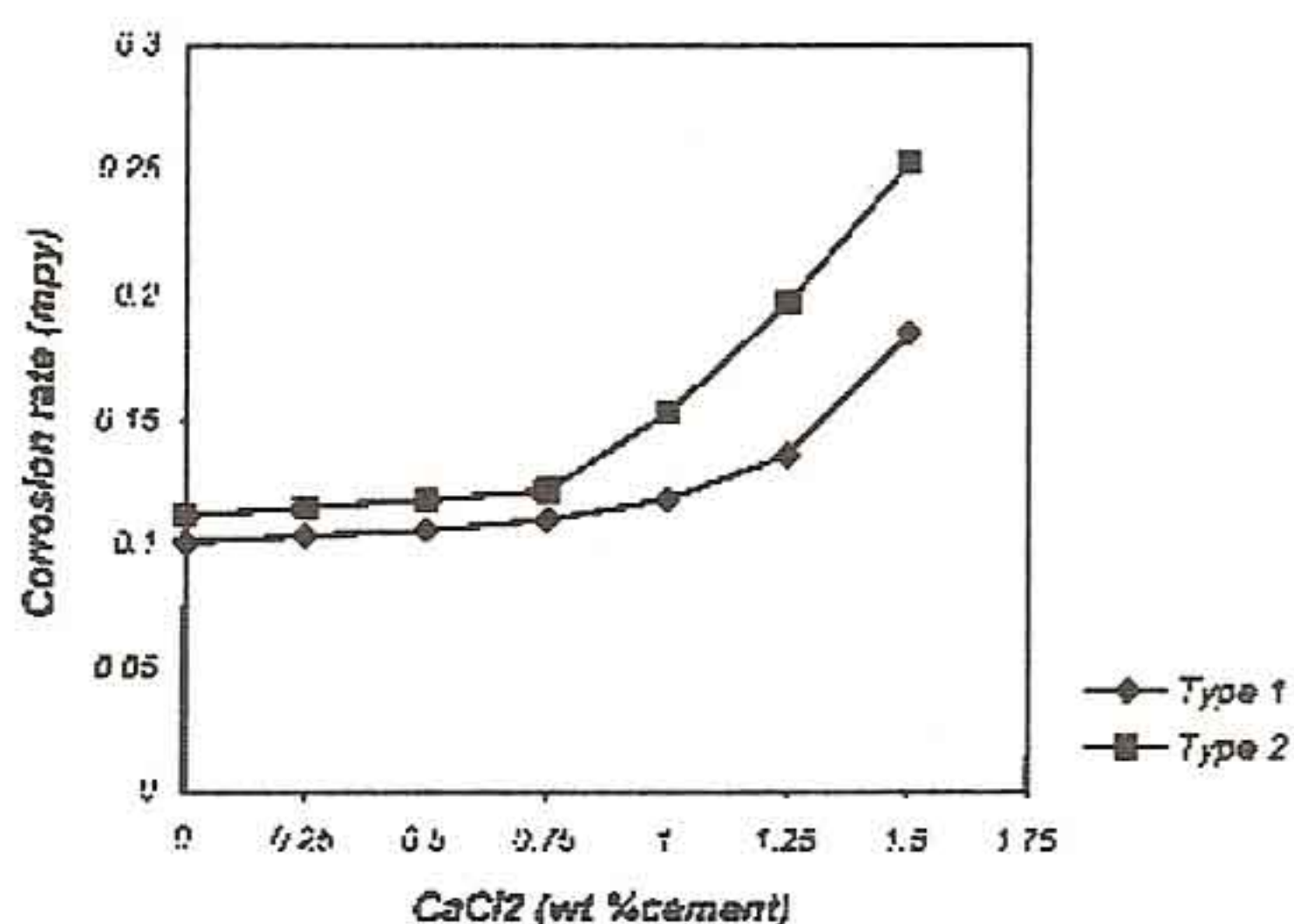
شکل ۳- منحنی‌های تغییرات شدت جریان خوردگی آرماتور فولادی نسبت به درصد NaCl در بتن‌های حاوی سیمان‌های نوع I و II.



شکل ۴- منحنی‌های تغییرات شدت جریان خوردگی آرماتور فولادی نسبت به درصد $CaCl_2$ در بتن‌های حاوی سیمان‌های نوع I و II.



شکل ۵- منحنی‌های تغییرات سرعت خوردگی آرماتور فولادی نسبت به درصد NaCl در بتنهای حاوی سیمانهای نوع I و II.



شکل ۶- منحنی‌های تغییرات سرعت خوردگی آرماتور فولادی نسبت به درصد CaCl₂ در بتنهای حاوی سیمانهای نوع I و II.

مراجع

- [1] Fadajomi, Jimi, "Corrosion Inhibitors", Concrete, September, 1997, pp 21-23.
- [2] Boryard, B. and Warren, C., "Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete", ASTM STP 1065, Philadelphia, 1990, pp 174-188.
- [3] Hansson, C.M., "Comments on Electrochemical Measurements of the Rate of Corrosion of Steel in Concrete", Cement and Concrete Research, 1984, Vol. 14, pp 574-484.
- [4] John, P., "Carbonation and Chloride in Concrete", Concrete, September 1997, pp 18-21.
- [5] Haque, M.N., "Aspects of Chloride Ion Determination in Concrete", ACI Materials Journal, September-October 1995, pp 52-540.

- [6] Glass, G.K. "The Presentation of the Chloride Threshold Level for Corrosion of Reinforcement in Concrete", ACI Materials Journal, November-Dec. 1996, pp 434-538.
- [7] Neville A.M. "Concrete Technology", Longman Scientific-Technical New York, 1987, pp 124-126.
- [8] ASTM, "Standard Reference Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", Annual Book of ASTM, Designation, G-59-97, 1999.
- [9] Andrade C., "The Determination of the Corrosion Rates of Steel Embedded in Concrete by Polarization Resistance Method and A.C. Impedance", ASTM, STP 906, Philadelphia, 1986, pp 43-63.
- [10] ASTM, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements", Annual Book of ASTM, Designation G-102-89, 1999.