

ارزیابی اثر بازدارندگی دی اتانول آمین و تری اتانول آمین بر خوردگی فولاد در محیط بتن

عبدالله افشار (استاد)

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

مهدی یاری (دانشجوی دکتری)

بهرنگ راسخ (کارشناس ارشد)

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات

وجود ترک در بتن مسلح و نفوذ عوامل خوردنده احتمال وقوع خوردگی حفره‌یی در آرماتورها را شدیداً افزایش می‌دهد. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از مؤثرترین روش‌ها برای کنترل این موضوع است. در این تحقیق، قدرت بازدارندگی و توانایی کنترل خوردگی حفره‌یی دو بازدارنده‌ی آلی -- دی اتانول آمین (DEA) و تری اتانول آمین (TEA) -- با کمک روش‌های الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که TEA در ۴ درصد حجم و DEA در ۲ درصد حجم به بهترین شرایط بازدارندگی خود می‌رسند. قدرت بازدارندگی کمتر، پایداری بیشتر لایه‌ی مضاعف و انحراف ضریب یکنواختی سطح از حالت ایده‌آل در مدل ارائه شده برای DEA نشان می‌دهد که این بازدارنده نمی‌تواند همانند TEA سطح را در برابر خوردگی حفره‌یی حفاظت کند.

واژگان کلیدی: خوردگی حفره‌یی، بتن، بازدارنده، دی اتانول آمین، تری اتانول آمین.

afshar@sharif.edu
yari.m@srbiau.ac.ir
hb2hb1@yahoo.com

۱. مقدمه

بر اثر تماس بتن مسلح با محیط‌های خوردنده و همچنین ضربات مکانیکی، ترک‌هایی در بتن ایجاد می‌شود که منجر به رسیدن آب به داخل بتن می‌شود. این ترک‌ها به صورت کانال‌هایی مرتبط با یکدیگرند که هرچه تعداد و پیوستگی آنها بیشتر شود، امکان نفوذ عوامل خوردنده به بتن بیشتر می‌شود. نفوذ آب و عوامل خوردنده -- مخصوصاً یون کلر (آب دریا) و pH قلیایی در بتن (که ناشی از ترکیب شیمیایی بتن است) -- سبب خوردگی آرماتور و ایجاد انواع خوردگی موضعی یا یکنواخت می‌شود^[۱-۴]. اگر میزان یون کلر موجود در بتن کم باشد این یون در نواحی خاصی از آرماتور لایه‌ی تشکیل شده بر سطح آن را از بین می‌برد و ایجاد خوردگی حفره‌یی می‌کند؛ ولی اگر میزان یون کلر در بتن زیاد باشد لایه‌ی تشکیل شده بر سطح آرماتور به صورت سرتاسری از بین می‌رود و خوردگی یکنواخت ایجاد می‌شود. تخریب سازه‌های بتنی بر اثر خوردگی آرماتور هزینه‌های اقتصادی بسیار زیادی را به منظور تخریب، تعمیر و ساخت مجدد سازه‌های بتنی تحمیل می‌کند. تا امروز از روش‌های متعددی برای جلوگیری از خوردگی آرماتور بتن استفاده شده است که از میان آن‌ها می‌توان به استفاده از پوشش‌ها، نمک‌زدایی از بتن، و حفاظت کاتدی اشاره کرد.

البته یکی از این روش‌ها که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است که به دلیل ارزانی و سهولت اعمال، کاربرد فراوانی هم در استفاده به منظور سازه‌های تعمیراتی مانند پل‌ها، اسکله‌ها، و سازه‌های

آبی و هم در استفاده برای ساخت سازه‌های جدید پیدا کرده است^[۱،۲]. در این رابطه بازدارنده‌هایی از قبیل نیتريت کلسیم، منوفلوروفسفات سدیم و آمینو الکل‌های فسفات‌دار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند^[۳-۷].

برای اولین بار در این تحقیق دو بازدارنده‌ی آلی با نام‌های دی اتانول آمین (DEA) و تری اتانول آمین (TEA) که بازدارنده‌هایی بر پایه‌ی آمینو الکل هستند مورد توجه قرار گرفت. قیمت کم و در دسترس بودن این مواد از ویژگی‌های بارز آنها است. حضور یون مهاجم کلر در محلول سیمان که pH آن قلیایی است و شرایط را برای غیرفعال شدن فولاد فراهم می‌کند، باعث بروز خوردگی حفره‌یی در آرماتورها می‌شود. در این تحقیق با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی تأثیر غلظت این دو بازدارنده بر سرعت خوردگی، قدرت بازدارندگی و همچنین خوردگی حفره‌یی مورد مطالعه قرار گرفته است.

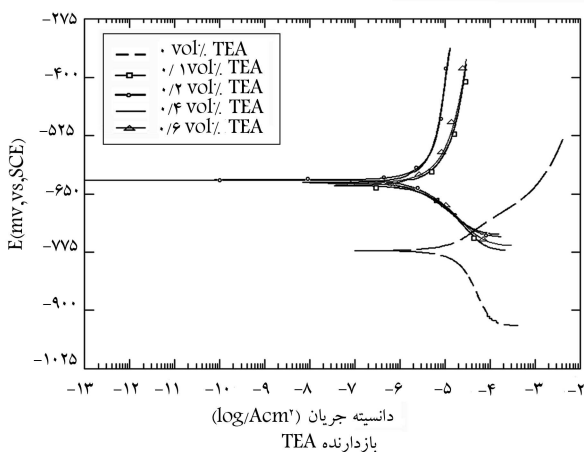
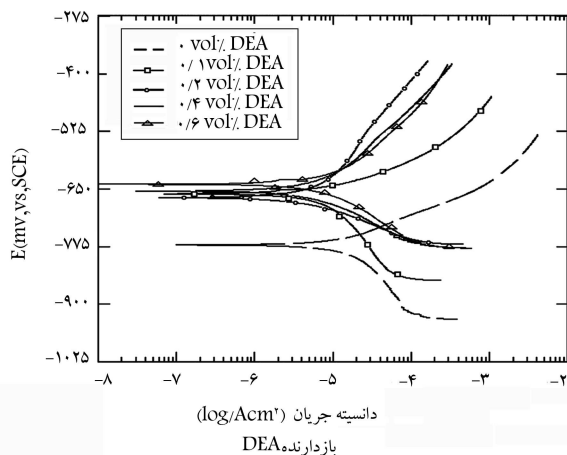
۲. آزمایش‌ها

نمونه‌های آزمایشی آرماتور فولادی آج‌دار، که در تهیه‌ی بتن‌های مسلح متداول است، استفاده شد. حد کشسانی این آرماتور که از جنس فولاد ساده‌ی کربنی با معیار ۳۷ است، برابر با 2400 Kg/m^2 است. نمونه‌های آزمایشی با ابعاد 1 cm^2 تهیه شده و پس از اتصال به یک رشته سیم مسی روکش‌دار با استفاده از رزین‌های ترموست مانت شد. سطح نمونه‌ها با سنباده‌زنی تا شماره‌ی ۱۲۰۰ آماده‌سازی شد. قبل از هر آزمون سطح نمونه نیز توسط استون چربی‌گیری شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی محلول سیمان مورد استفاده در آزمایش‌ها.

ترکیب	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	CaO
مقدار (ppm)	۰٫۶۵	۳٫۵۱	۳۴۱	۶٫۵	۸۱۵	۸۵۶۳	۱۰۳۸	۶۷۱۰	۸۵۷

در جدول ۲ ارائه شده است. چنان که ملاحظه می‌شود، بازدارنده‌ی TEA در غلظت ۰٫۴ درصد حجمی و بازدارنده‌ی DEA در غلظت ۰٫۲ درصد حجمی، از بیشترین راندمان بازدارندگی برخوردارند. با افزودن این بازدارنده‌ها پتانسیل خوردگی مثبت‌تر



شکل ۱. منحنی‌های قطبش خوردگی فولاد در محیط بتن در غلظت‌های مختلف بازدارنده.

جدول ۲. داده‌های حاصل از منحنی‌های قطبش شکل ۱.

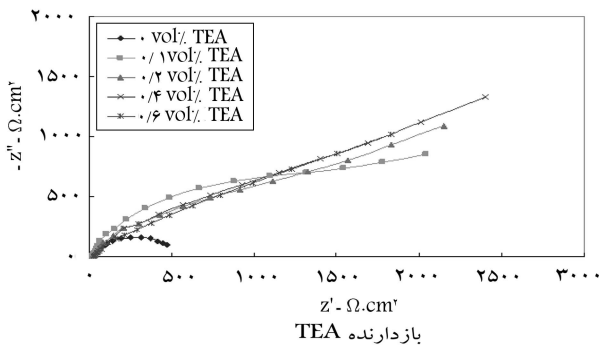
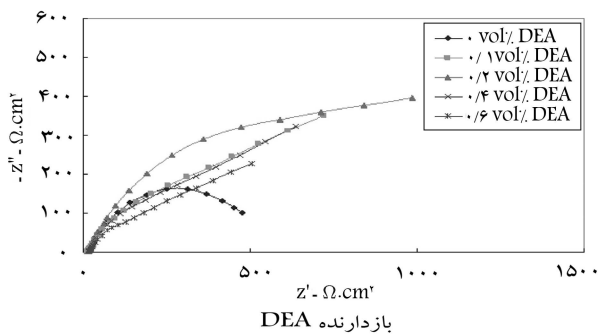
غلظت بازدارنده (درصد حجمی)	E _{corr} (mV vs SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _c (mV/decade)	β _a (mV/decade)	سرعت خوردگی (mpy)	راندمان حفاظت (درصد)
صفر	-۷۷۲٫۶	۱۸٫۶۳	-۱۹۸٫۳	۸۰	۸٫۶۰	صفر
۰٫۱	-۶۳۲٫۷	۷٫۸	-۱۴۶٫۱	۳۷۳٫۲	۳٫۶	۵۷٫۴۷
	-۶۶۱٫۳	۸٫۹	-۲۲۵٫۲	۱۶۶٫۷	۴٫۱	۵۱٫۲۲
۰٫۲	-۶۲۱٫۰	۵٫۰	-۱۲۳٫۰	۵۷۴٫۲	۲٫۳	۷۲٫۴۱
	-۶۶۹٫۷	۶٫۹۶	-۱۸۰٫۷	۲۳۱٫۲	۳٫۲	۶۲٫۰۷
۰٫۴	-۶۲۶٫۴	۴٫۶	-۱۱۲٫۹	۶۱۶٫۱	۲٫۱	۷۴٫۷۱
	-۶۵۵٫۴	۸٫۰	-۱۶۶٫۷	۱۶۶٫۹	۳٫۷	۵۶٫۳۲
۰٫۶	-۶۲۸٫۱	۷٫۳	-۱۳۸٫۶	۳۷۴٫۳	۳٫۴	۵۹٫۷۷
	-۶۴۰٫۴	۱۲٫۰	-۱۴۱٫۷	۱۶۵٫۱	۵٫۵	۳۵٫۶۳

محیط خوردنده‌ی محلول بتن که از نسبت ۱:۱ آب مقطر و سیمان پرتلند نوع II است، انتخاب شد. کاربرد عمومی این سیمان، که دارای گرمای هیدراتاسیون متوسطی است، در تهیه‌ی ملات بتن است. به منظور بررسی تأثیر یون کلرید بر خوردگی محلول بتن، و با توجه به مطالعات انجام گرفته توسط محققین، مقدار 10^{-2} mol/lit $\times 6/83$ یون کلرید به صورت کلرید سدیم به محلول اضافه شد. ترکیب شیمیایی محلول مورد استفاده در جدول ۱ آمده است. pH محلول سیمان تهیه شده نیز با استفاده از دستگاه pH سنج برابر با ۱۲٫۲ اندازه‌گیری شد.

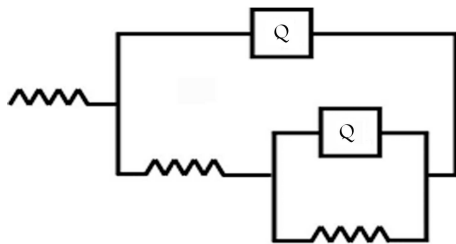
بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی به کمک روش‌های الکتروشیمیایی و با استفاده از دستگاه پتانسیواستات EG&G (Princeton Applied) (مدل ۲۷۳A) انجام گرفت. برای رسم منحنی‌های پلاریزاسیون به روش پتانسیودینامیک، ابتدا پتانسیل نمونه به مدت ۲۰ دقیقه در محلول سیمان غوطه‌ور شد تا به پتانسیل تعادلی خود نزدیک شود. پتانسیل با کمک الکتروود مرجع کالومل اشباع (SCE) اندازه‌گیری شد. منحنی‌های پلاریزاسیون در محدوده‌ی -200 mV تا $+200 \text{ mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز رسم شد. سرعت روبش پتانسیل نیز 60 mV/min انتخاب شد. برای ارائه‌ی یک مدل خوردگی از اثر بازدارنده‌ها نیز از روش طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امپدانس (EIS) استفاده شده است. محدوده‌ی فرکانس از 10^0 Hz تا 50 mHz با دامنه پتانسیل 5 mV در نظر گرفته شد. داده‌های به دست آمده با کمک نرم‌افزار شبیه‌سازی Zsimp۳.۲ مدل‌سازی شد.

۳. نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی‌های پلاریزاسیون خوردگی فولاد در محلول بتن حاوی صفر، ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۴ و ۰٫۶ درصد حجمی از بازدارنده‌های دی اتیل آمین (DEA) و تری اتیل آمین (TEA) را نشان می‌دهد. داده‌های به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون



شکل ۳. منحنی‌های نایکویست مربوط به فولاد در محلول سیمان با غلظت‌های مختلف



شکل ۴. مدار معادل ارائه شده برای سیستم خوردگی در محلول سیمان حاوی بازدارنده‌های DEA و TEA.

جدول ۳. داده‌های به دست آمده از منحنی‌های نایکویست شکل ۳.

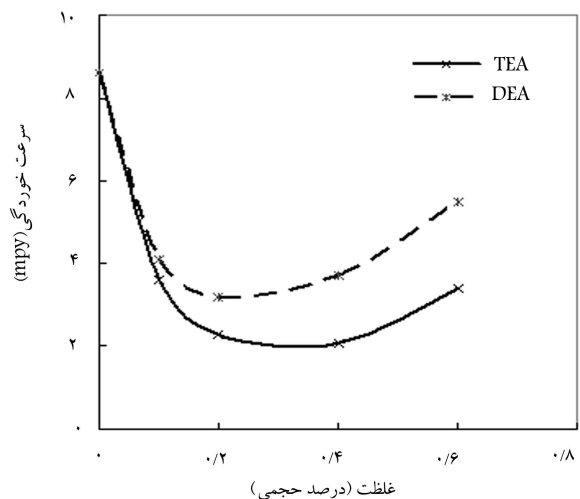
توان فرکانس (n)	ظرفیت خازن (μF)	R _p (Ω.cm ²)	غلظت بازدارنده (vol)
---	109,5	508,2	شاهد
0,61	2841,4	899,9	DEA
0,68	1825,7	2030	TEA
0,59	3330,5	1260	DEA
0,51	817,65	11781	TEA
0,78	2255,6	1201	DEA
0,78	625,55	46088	TEA
0,70	3160,5	6401	DEA
0,66	622,31	27211	TEA

می‌شود. همچنین با بررسی تغییرات شیب‌های تافل با غلظت بازدارنده‌ها می‌توان دریافت که این بازدارنده‌ها بیشترین تأثیر را در واکنش آندی دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این بازدارنده‌ها از نوع آندی هستند. با توجه به محیط قلیایی بتن، در اثر اکسایش آهن یک لایه هیدروکسید آهن روی سطح تشکیل می‌شود.

بر اساس نمودار پوربه^۱ مربوط به آب - آهن، این لایه می‌تواند مانع ادامه خوردگی فولاد شود. اما حضور غلظت زیادی از یون کلر باعث می‌شود که لایه تشکیل شده تخریب شود، و نتواند مانع از خوردگی آهن در محیط آبی با pH قلیایی شود. بازدارنده‌های DEA و TEA به عنوان بازدارنده‌های آندی از سویی قادرند با تضعیف عملکرد یون کلر و با کمک به تشکیل لایه محافظ مانع از خوردگی بیشتر فولاد شوند، و از سوی دیگر به عنوان بازدارنده‌های آندی، نواحی فعال سطح آند را پوشانده و میزان سطح آندی را کم کرده و باعث کاهش واکنش آندی و نهایتاً کاهش سرعت خوردگی شود. با توجه به کارایی زیاد بازدارندگی TEA (حدود ۷۵ درصد در غلظت ۰/۴ درصد حجمی) می‌توان گفت که این بازدارنده نه تنها قادر است مانع پیشرفت خوردگی شود، بلکه می‌تواند خوردگی حفره‌یی را به طور کامل متوقف کند. این سازوکار برای سایر بازدارنده‌های بر پایه آمینوالکل نیز مشاهده شده است [۶، ۷]. در شکل ۲ تغییرات سرعت خوردگی با توجه به غلظت بازدارنده‌های DEA و TEA ارائه شده است. تری‌تانول آمین (TEA) در تمام غلظت‌ها عملکرد بهتری از خود نشان داده است. اگرچه DEA می‌تواند تا حد زیادی مانع از خوردگی حفره‌یی شود، نتوانسته همانند بازدارنده TEA آن را کاملاً متوقف کند.

منحنی‌های نایکویست در غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌های DEA و TEA در شکل ۳ ارائه شده است. همچنین داده‌های به دست آمده از این منحنی‌ها در جدول ۳، و نهایتاً مدار معادلی که برای این سیستم خوردگی با بهترین شرایط شبیه‌سازی پیشنهاد شد، در شکل ۴ مشاهده می‌شود. مشابه این مدار معادل توسط سایر محققین نیز در شرایط مشابه ارائه شده است. این مدار دو لایه‌ی مضاعف غیر کامل (Q) روی سطح را نشان می‌دهد که مؤید حضور و تأثیر این بازدارنده‌ها روی سطح فولاد و کاهش سرعت خوردگی است.

در مورد بازدارنده‌ی TEA، با افزایش غلظت بازدارنده R_p افزایش یافته و در غلظت ۰/۴ درصد حجمی به بیشترین مقدار خود رسیده است. در این غلظت



شکل ۲. تغییرات سرعت خوردگی فولاد در محلول بتن با غلظت بازدارنده‌های TEA و DEA.

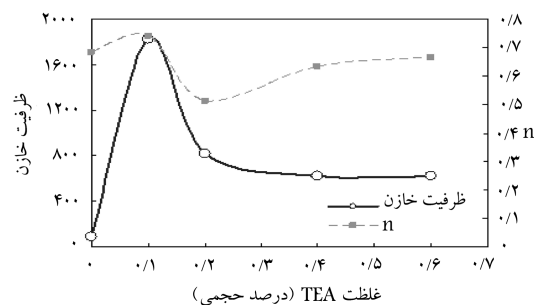
در شکل ۵ تغییرات ضریب یکنواختی سطح (n) با غلظت بازدارنده مشخص شده است. چنان که مشاهده می شود افزایش n با افزایش غلظت TEA، نشان دهنده کاهش تمایل به خوردگی حفره‌ی است.

شرایط مشابهی برای بازدارنده‌ی DEA قابل تصور است (شکل ۶)، با این تفاوت که: اولاً بیشترین تأثیر بازدارنده در غلظت ۰٫۲ درصد حجمی ظاهر می شود؛ ثانیاً در غلظت بهینه، ظرفیت خازنی لایه‌ی مضاعف به مقدار ثابتی نمی رسد، که این عدم پایداری و تغییرات ظرفیت خازنی نشان دهنده‌ی ضعف بازدارنده و افزایش احتمال وقوع خوردگی است؛ ثالثاً مقدار n نسبت به مقدار ایده آل خود (یعنی ۱) فاصله‌ی زیادی دارد. بنابراین اگرچه این بازدارنده توانسته تا حد زیادی مانع از خوردگی شود، قادر به توقف کامل خوردگی حفره‌ی نیست. نتایج به دست آمده از منحنی‌های نایکوویست، مؤید توجیحات ارائه شده از منحنی‌های قطبش است.

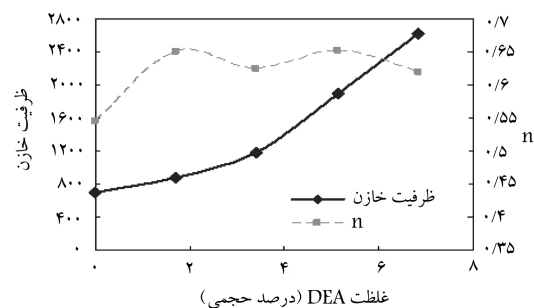
۴. نتیجه گیری

۱. استفاده از بازدارنده‌ی تری اتانول آمین (TEA) با غلظت بهینه‌ی ۰٫۴ درصد حجمی در دوغاب‌های بتن، به میزان قابل توجهی از خوردگی آرماتور فولادی در بتن‌های مسلح می‌کاهد. کارایی بازدارندگی آن در این غلظت تا ۷۵٪ می‌رسد.
۲. بازدارنده‌ی دی اتانول آمین (DEA) با قدرت حفاظت کم تر نسبت به TEA در غلظت ۰٫۲ درصد حجمی به بهترین شرایط می‌رسد.

۳. انحراف بیش از حد ضریب یکنواختی سطح (n) از مقدار ایده آل خود در DEA و همچنین ناپایداری ظرفیت خازنی نشان دهنده‌ی عدم توانایی این بازدارنده در توقف کامل خوردگی حفره‌ی است.



شکل ۵. تغییرات ظرفیت خازنی لایه‌ی مضاعف و ضریب یکنواختی سطح (n) با غلظت بازدارنده‌ی TEA.



شکل ۶. تغییرات ظرفیت خازنی لایه‌ی مضاعف و ضریب یکنواختی سطح (n) با غلظت بازدارنده‌ی DEA.

ظرفیت خازنی لایه‌ی مضاعف به بیشترین مقدار خود می‌رسد و پس از کاهش در غلظت‌های بالاتر در مقدار ثابتی باقی می‌ماند (شکل ۵). به عبارت دیگر بیشترین تأثیر بازدارنده در این غلظت ۰٫۴ درصد وزنی است.

پانویس

1. pourbaix

منابع

1. Huet, B. "Electrochemical behavior of mild steel in concrete, Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution", *Electrochimica Acta*, **51**, pp. 172-180 (2005).
2. Fang, C. "Effect of corrosion on bond in reinforced concrete under cyclic loading", *Cement and Concrete Research*, **36**, pp. 548-555 (2006).
3. Hansson, C.M. "Corrosion Inhibitors in Concrete, Part I: The Principles", *Cement and Concrete Research*, **28**(12),

pp. 1775-1781 (1998).

4. Saricimen, H. "Effectiveness of concrete inhibitors in retarding rebar corrosion", *Cement and Concrete Composites*, **24**, pp. 89-100 (2002).
5. Baghabra, Omar S. "Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete", *Cement and Concrete Composites*, **25**, pp.439-449 (2003).
6. Jamil, H.E. "Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel", *Electrochimica Acta*, **49**, pp. 2753-2760 (2004).
7. Jamil, H.E. "An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete", *Electrochimica Acta*, **48**, pp. 3509-3518 (2003).