

بررسی الکتروشیمیایی اثر بازدارندگی نیتريت سدیم بر خوردگی فولاد کربنی در محلول مشابه بتن

محسن صارمی

استاد یار گروه مهندسی مواد و متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

احسان الدین محلاتی

دانشجوی دکتری گروه مهندسی مواد و متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۲/۵، تاریخ تصویب ۸۱/۱۱/۱۵)

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بررسی تأثیر نیتريت سدیم بعنوان یک بازدارنده آندی بر روی خوردگی آرماتورهای فولادی مورد استفاده در سازه های بتنی می باشد. برای این منظور از روش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک سیکلی بر روی نمونه های فولادی در محلول مشابه حفرات بتن استفاده گردید. نتایج حاصل از آزمایشات الکتروشیمیایی نشان داد که حضور نیتريت سدیم در محلول مشابه بتن حاوی یون کلراید بطور قابل توجهی باعث افزایش پتانسیل جوانه زنی حفرات به مقادیر مثبت تر گردیده و این امر باعث به تأخیر افتادن جوانه زنی حفرات می گردد در حالی که پتانسیل ترمیم حفرات با افزایش غلظت نیتريت سدیم در ابتدا افزایش و سپس تقریباً ثابت باقی می ماند، بطوری که هیچگاه با پتانسیل جوانه زنی حفرات برابر نخواهد شد. این موضوع بیانگر آن است که در حضور یون نیتريت حفرات تشکیل شده روی سطح فلز بطور کامل ترمیم نخواهد شد. همچنین سطح نمونه ها بعد از انجام پلاریزاسیون سیکلی بمنظور تأیید نتایج حاصل آزمایشات الکتروشیمیایی مورد بررسی های میکروسکوپی قرار گرفتند.

واژه های کلیدی: خوردگی، سازه های بتنی مسلح، بازدارنده، نیتريت سدیم، پلاریزاسیون سیکلی

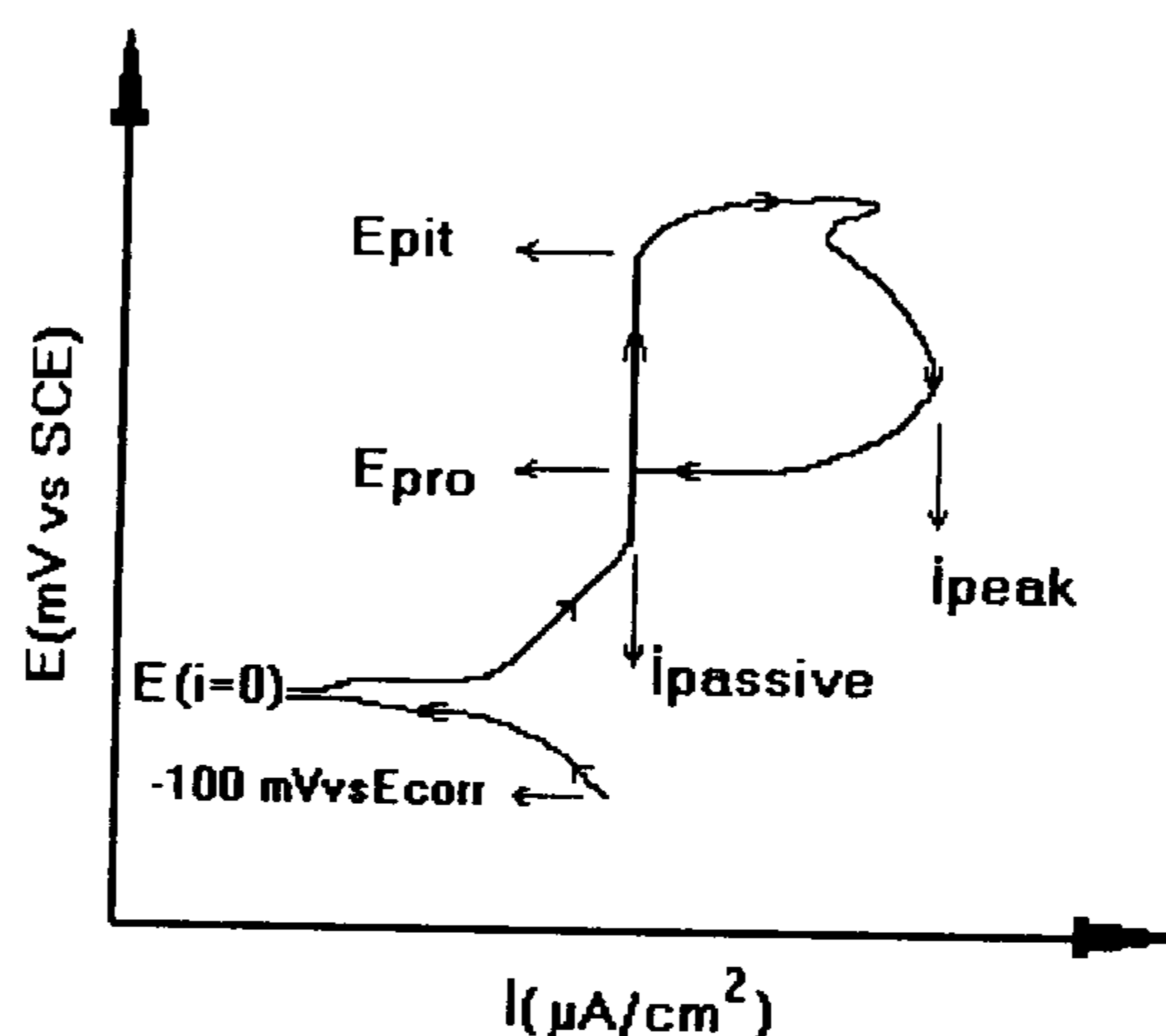
مقدمه

دوام بتن و کارایی آن همواره از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. بررسی های انجام شده نشان می دهد که یکی از عوامل کاهش دوام سازه های بتنی، خوردگی آرماتور های درون آن می باشد [۱]. در سازه های بتنی مسلح، بالا بودن قلیائیت بتن باعث تشکیل یک لایه محافظ از اکسید آهن $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر روی آرماتور ها می گردد. این لایه از مقاومت بالایی در برابر خوردگی برخوردار می باشد. لیکن بخش اعظم تخریب سازه های بتنی مسلح ناشی از خوردگی آرماتور های فولادی درون بتن می باشد. خوردگی عموماً بواسطه نفوذ یون کلر بویژه در مناطق ساحلی و نواحی که از رطوبت بالابرخوردار می باشند، با تخریب لایه محافظ آغاز می گردد. علاوه بر این با انجام واکنش بتن با عوامل محیطی منجمله دی اکسید کربن موجود درون اتمسفر و نفوذ آن به درون بتن، قلیائیت بتن کاهش یافته و تخریب لایه محافظ و بدنبال آن وقوع خوردگی را سبب

می شود [۱].

در ۳۰ سال گذشته از روش های مختلف همچون بکارگیری پوشش ها، حفاظت کاتدی، اصلاح ترکیب شیمیایی بتن، بازدارنده ها و غیره در افزایش دوام بتن در برابر خوردگی استفاده شده است. در این میان استفاده از بازدارنده ها جهت افزایش دوام بتن در برابر خوردگی از جایگاه خاصی برخوردار است که این دلیل عدم نیاز به تأسیسات اضافی و نیز اعمال حفاظت بطور یکنواخت در اطراف آرماتور های فولادی درون بتن می باشد. مواد بازدارنده برای اولین بار در سال ۱۹۶۸ میلادی توسط Russell و Treadaway مورد استفاده قرار گرفتند [۲]. از آن تاریخ تا کنون بازدارنده های مختلفی بررسی گردیده اند که از بین آنها بسیاری بدلیل انجام واکنش های شیمیایی نامطلوب با اجزاء تشکیل دهنده بتن و یا افت خواص فیزیکی و مکانیکی بتن کنار گذاشته شده اند اما نمک های نیتريت همچنان مورد بررسی قرار

جریان آندی با افزایش پتانسیل بشدت زیاد می شود. این نقطه در نمودار با Ebd نشان داده شده و عبارت از پتانسیلی است که در آن لایه محافظ تخریب گردیده و حفره تشکیل می شود. نقطه دوم نیز پتانسیلی می باشد که در آن حلقه هیستریزس در حین برگشت محنی پلاریزاسیون (بعد از گسترش خوردگی موضعی) منحنی آندی را قطع می کند. پتانسیل مربوط به این نقطه را پتانسیل پسیواسیون مجدد، Erep، یا پتانسیل حفاظت، Epro، می نامند هر چه پتانسیل های مزبور بزرگتر باشند، مقاومت فلز در برابر خوردگی موضعی بیشتر خواهد بود [۴].



شکل ۱: شمائی از نمودار پلاریزاسیون سیکلی آرماتور فولادی در محلول مشابه بتن.

روش تحقیق

در این پروژه بمنظور بررسی تأثیر باز دارندگی نیتريت سدیم بر روی خوردگی نمونه های فولادی در بتن از محلول مشابه سازی شده با آب درون حفرات بتن با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) در دمای 20°C و $\text{pH}=13$ استفاده گردید.

بمنظور تأمین یون کلراید جهت بررسی تخریب لایه محافظ تشکیل شده بر روی نمونه های فولادی و نیز ترمیم آن توسط نیتريت سدیم از نسبت $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]=15$ (جدول (۲)) استفاده گردید [۵، ۶].

نمونه های مورد آزمایش از جنس فولاد کربنی St37 و در ابعاد $4/5 \times 2 \text{ cm}$ انتخاب گردیدند. سپس سطح آنها (بجز 3 cm^2 جهت تماس با محلول) با رنگ اپوکسی پوشش

گرفته و تحقیقات پیرامون عملکرد آنها درون بتن ادامه دارد [۳]. اگرچه در مقالات نشان داده شده که نیتريت ها بعنوان یکی از بازدارنده های خوردگی قادر به تشکیل لایه پسیو و محافظ بر روی نمونه های فولادی در محیط های با $\text{pH} > 4/5$ می باشند، لیکن توانایی این ترکیبات در پسیو نمودن مجدد فولاد پس از شکست لایه پسیو و قدرت ترمیم حفرات در محیط بتن مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا هدف این مقاله تحقیق پیرامون موارد فوق از طریق بررسی پارامترهای الکتروشیمیایی می باشد. آزمایش های خوردگی بر روی آرماتورهای فولادی درون بتن علاوه بر آنکه ممکن است مستقیماً بر روی نمونه های بتنی ریخته شده انجام شود، می تواند در محلول مشابه سازی شده با آب درون حفرات بتن نیز انجام گردد. این موضوع ناشی از آن است که بهنگام گیرش بتن با تشکیل حفراتی درون آن مقداری از آب مورد نیاز برای هیدراته نمودن ذرات سیمان، درون این حفرات حبس گردیده و با انجام واکنش با قسمت جامد بتن که شامل هیدرواکسید کلسیم و برخی از یون های فلزات قلیایی از قبیل Na^+ و K^+ می باشد، آب درون حفرات بتن به محلولی با pH تقریباً برابر ۱۳ تبدیل خواهد گردید. حضور این محلول در مجاورت با سطح آرماتورهای درون بتن باعث تشکیل لایه پسیو بر روی سطح آنها می گردد، اما نفوذ یون کلر از محیط اطراف به درون بتن لایه محافظ تشکیل شده در سطح آرماتور را تخریب نموده و بدنبال آن خوردگی آرماتور آغاز می گردد [۳].

بطور کلی میزان تخریب ناشی از آرماتور های فولادی درون بتن توسط روش های مختلفی از قبیل بررسی ظاهر نمونه های بتنی، تغییرات وزنی، بررسی میکروسکوپی آرماتور ها، مقاومت الکتریکی بتن، پتانسیل خوردگی آرماتور درون بتن، پلاریزاسیون خطی و امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی می شود [۴-۷]. در این پروژه از روش پلاریزاسیون سیکلی بمنظور بررسی رفتار خوردگی نمونه های فولادی در محلول مشابه بتن حاوی یون کلراید، استفاده شده است. شکل (۱) شماتیک منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک سیکلی را نشان می دهد. ملاحظه می شود که دو نقطه در این نمودار از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. نخست نقطه ای که در آن

جدول ۱: اجزاء تشکیل دهنده محلول مشابه بتن

[Na ₂ CO ₃] mol/lit	[K ₂ CO ₃] mol/lit	[NaOH] mol/lit	[KOH] mol/lit
۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۰۵	۰/۲۵

جدول ۲: اطلاعات استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون سیکلی نمونه فولاد کربنی در محلول های مشابه بتن

شماره محلول	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	[NO ₂ ⁻]/[Cl ⁻]	E _{corr} mVvs SCE	E _{bd} mVvs SCE	E _{pro} mV vs SCE	ΔE mVvs SCE	i _{passive} μA/cm ²	i _{peak} μA/cm ²
۱	۰	۰	-۳۲۶	۵۹۰	۵۹۰	۰	۱۰	۱۰
۲	۱۵	۰	-۵۶۸	-۱۳۳	-۵۶۸	۴۳۵	۱۰۰	۱۰۰۰
۳	۱۵	۰/۴۴	-۴۵۲	۰	-۲۰۰	۲۰۰		۳۰۰
۴	۱۵	۰/۷۵	-۳۹۴	۱۰۰	-۱۰۰	۲۰۰	۱۲-۱۵	۴۰۰
۵	۱۵	۱/۵	-۳۷۲	۳۰۰	-۱۰۰	۴۰۰	۱۲	۴۰۰
۶	۱۵	۲	-۳۶۳	۴۵۰	-۱۰۰	۵۵۰	۱۰	۲۰۰۰

داده شد. پیش از شروع آزمایش نمونه ها به کمک الکل چربی زدایی و در نهایت با آب مقطر شستشو گردیدند. بررسی های الکتروشیمیایی توسط روش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک سیکلی صورت پذیرفت. ذکر این نکته ضروری است که آزمایش های بعمل آمده به کمک تکنیک فوق از تکرار پذیری خوبی برخوردار بوده و لذا از ارائه نتایج تکراری خودداری شده است. سرعت روبش پتانسیل در این آزمایشات ۲ mV/Sec انتخاب گردید. سل الکتروشیمیایی مورد استفاده از سه الکتروود شامل الکتروود کالومل اشباع (SCE) بعنوان مرجع، الکتروود شمارنده از جنس پلاتین و الکتروود کاری که همان نمونه های مورد آزمایش از جنس فولاد کربنی باشد، تشکیل شده بود. هر یک از نمونه ها قبل از شروع پلاریزاسیون بمدت ۶۰ دقیقه در محلول مورد نظر نگهداری شدند، تا به تعادل رسیده و در این حالت پتانسیل مدار باز نمونه ها اندازه گیری شد.

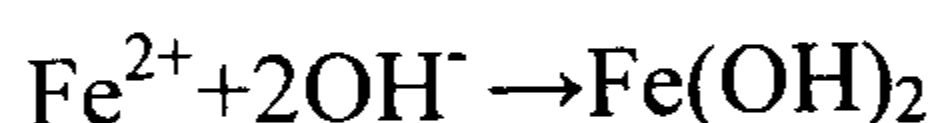
نتایج و بحث

بالا بودن قلیائیت بتن باعث تشکیل لایه پسیو و محافظ بر روی سطح آرماتورهای فولادی می گردد. برخی محققین معتقدند که لایه مزبور Fe₂O₃ یا Fe₃O₄ می باشد. این در حالی است که بررسی های بعمل آمده به روش الیپسومتری^۲ نشان داده است که احتمال تشکیل

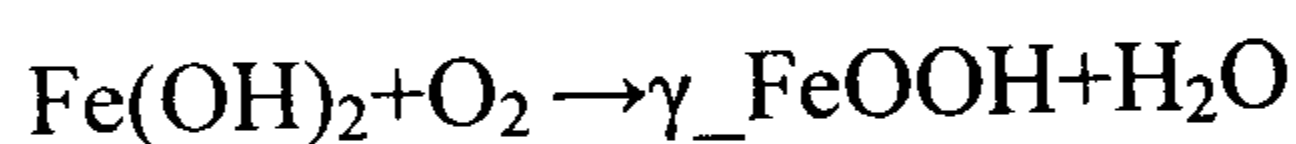
لایه ای از اکسی هیدرواکسید آهن بر روی آرماتور های فولادی درون بتن نسبت به ترکیبات فوق بیشتر می باشد [۱].



(۱)



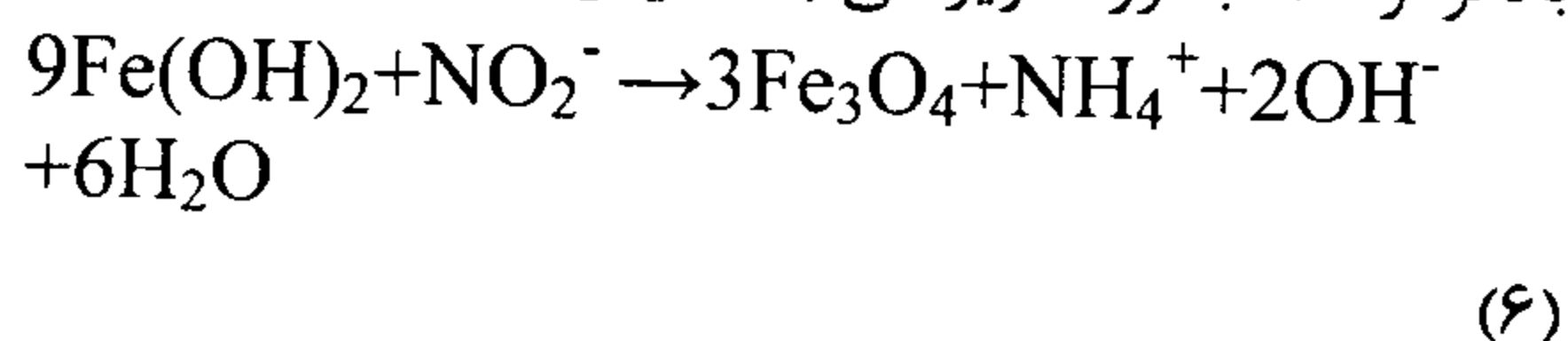
(۲)



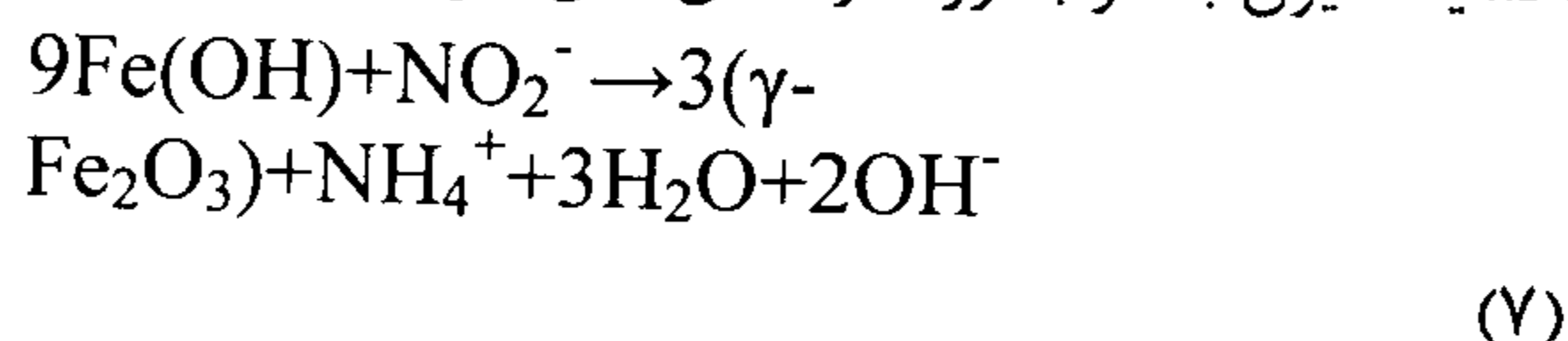
(۳)

تشکیل لایه Fe₂O₃ بر روی سطح فولاد باعث افزایش مقاومت به خوردگی آرماتور های فولادی در بتن می گردد. بواسطه تشکیل لایه پسیو و محافظ بر روی سطح فلز، بر روی شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون در یک محدوده وسیعی از پتانسیل، دانسیته جریان تقریباً ثابت بوده و تحت چنین شرائطی i_{pass} (دانسیته جریان ناحیه پسیو) مطابق جدول (۲) برابر ۱ μA/cm² است که این موضوع بیانگر مقاومت الکتریکی بالای لایه پسیو می باشد. در تخریب موضعی لایه پسیو که از دو مرحله یعنی جوانه زنی و رشد حفرات تشکیل شده است، E_{bd} نشان دهنده پتانسیل تخریب لایه پسیو و بدنبال آن جوانه زنی حفرات بوده و E_{pro} بیانگر پتانسیل حفاظت و یا ترمیم لایه پسیو می باشد. بر این اساس بدلیل عدم حضور یون های مهاجم کلراید در محلول شماره ۱، پتانسیل تخریب لایه پسیو E_{bd} معادل ۵۹۰ mV بوده که نشان دهنده

، ۰/۷۵، ۱/۵، ۲ استفاده گردید (جدول ۲). مکانیزم عملکرد نیتريت سدیم بعنوان بازدارنده آندی در تشکیل و یا ترمیم لایه پسیو بر روی سطح فلز در محلول هایی با pH بالاتر از ۴/۵ بصورت زیر می باشد [۷].



علاوه بر محصول فوق ممکن است که اکسیدی با درجه اکسیداسیون بالاتر بصورت واکنش ذیل نیز تشکیل شود.

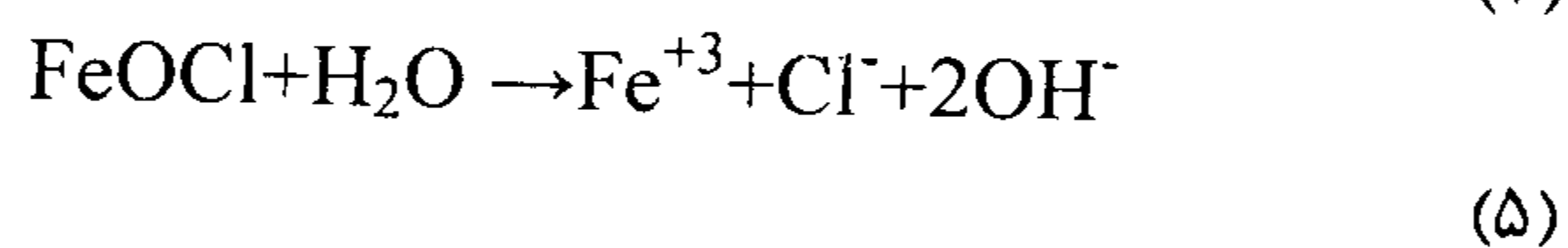
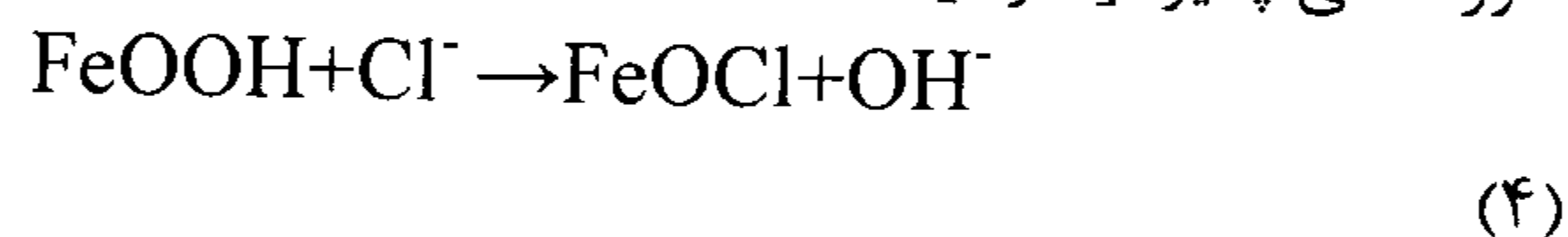


با توجه به اطلاعات مندرج در جدول (۲) که از نمودار های پلاریزاسیون سیکنی ارائه شده در شکل (۴) حاصل شده است، ملاحظه می گردد که با افزودن نیتريت سدیم به محلول مشابه بتن پتانسیل خوردگی فلز افزایش می یابد. همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده است، روند افزایش Ecorr با افزایش غلظت یون نیتريت در ابتدا بصورت ناگهانی و سپس آهسته می گردد.

همچنین ملاحظه می گردد که با افزایش غلظت یون نیتريت پتانسیل تخریب لایه پسیو، Ebd، بسمت پتانسیل های مثبت تر افزایش می یابد. این موضوع حاکی از تشکیل مجدد لایه پسیو در سطح نمونه بعد از تخریب کامل آن توسط یون کلراید در نسبت $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 15$ بود. بررسی روند تغییرات Ebd بر حسب نسبت $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ (شکل ۵) بیانگر این موضوع است که در غلظت های پائین، توانایی یون نیتريت در تشکیل مجدد لایه پسیو کم بوده و بیشتر بصورت موضعی می باشد. در حالی که با افزایش غلظت یون نیتريت لایه پسیو در سطح فلز مرتباً گسترش می یابد. نکته قابل توجه آنست که افزایش غلظت یون نیتريت تا نسبت $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 2$ هنوز قادر به افزایش Ebd تا مقدار 590mV که مربوط به محلول مشابه بتن بدون یون کلراید می باشد، نگردیده است. ضمن اینکه در برخی منابع ذکر شده است که مقدار اپتیمم یون نیتريت جهت حفاظت از آرماتور در برابر خوردگی از نسبت $1 - 0.6 = [\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ پیروی می کند [۵، ۸]. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که علی رغم حضور یون نیتريت حتی با غلظت های بالا درون محلول

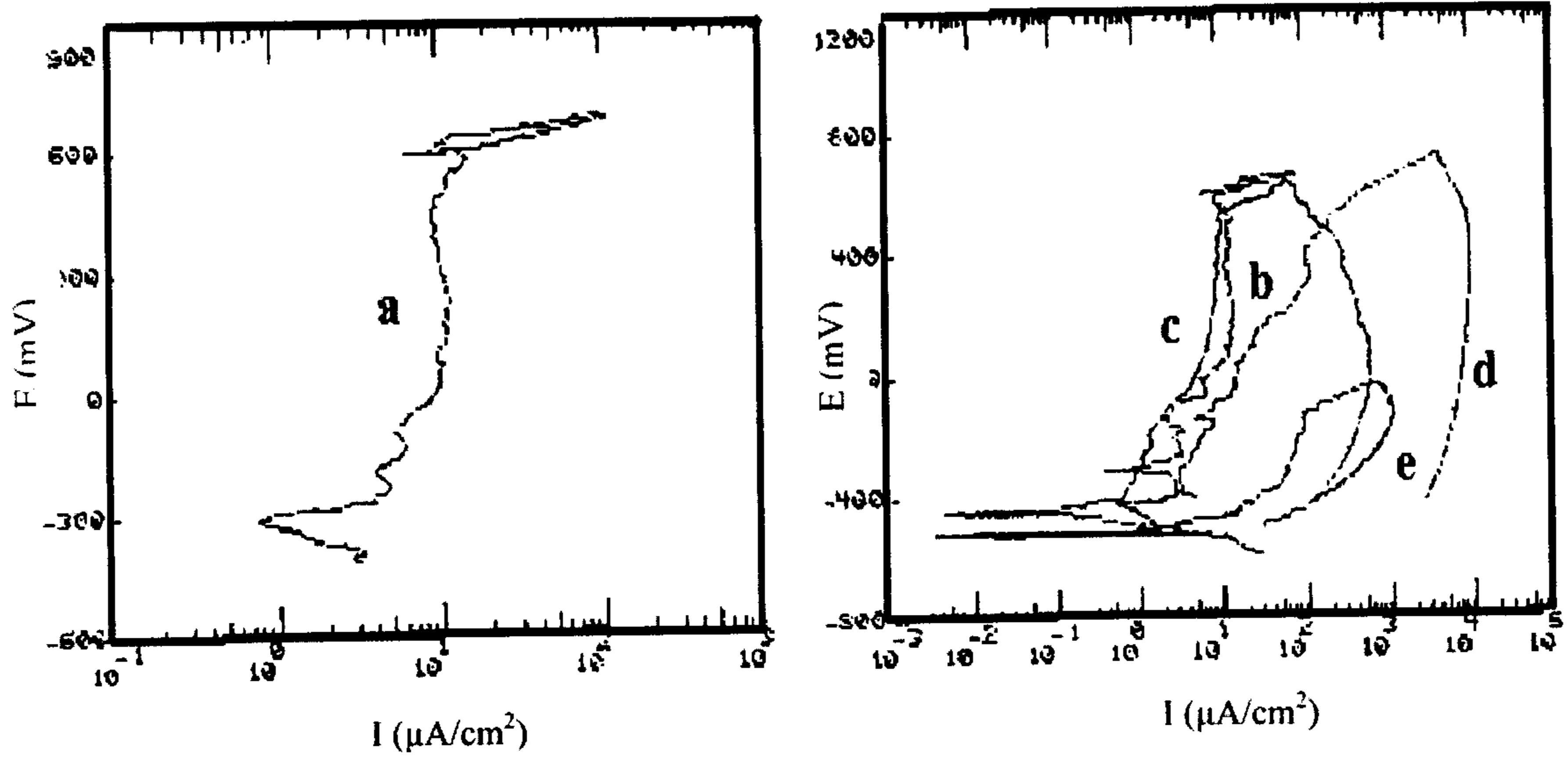
مقاومت بالای لایه پسیو در برابر جوانه زنی حفرات ناشی از خوردگی می باشد. همچنین برابر بودن پتانسیل ترمیم حفرات با پتانسیل تخریب لایه پسیو سبب می شود که بعد از جوانه زنی حفرات در ناحیه ترانسپسیو، لایه پسیو قادر به ترمیم کامل خود باشد و از اینرو در نمودار پلاریزاسیون ارائه شده در شکل ۲(a) ملاحظه می شود که منحنی "برگشت" پلاریزاسیون کاملاً در پشت منحنی "رفت" قرار گرفته است. تصویر میکروسکوپی نشان داده شده در شکل ۳(a) نیز مؤید ترمیم کامل حفرات در سطح نمونه می باشد.

حضور یون کلراید در محلول مشابه بتن باعث جذب الکترواستاتیکی آن بر روی نقاط با پتانسیل مثبت تر سطح فلز می گردد. افزایش غلظت یون کلراید سبب می شود که در این نقاط غلظت یون کلر به مقدار بحرانی برسد و با تشکیل جزایر نمک کلرایدی^۲ انحلال لایه پسیو و بدنبال آن تشکیل حفرات خوردگی بر اساس واکنش های ذیل صورت می پذیرد [۵۷].

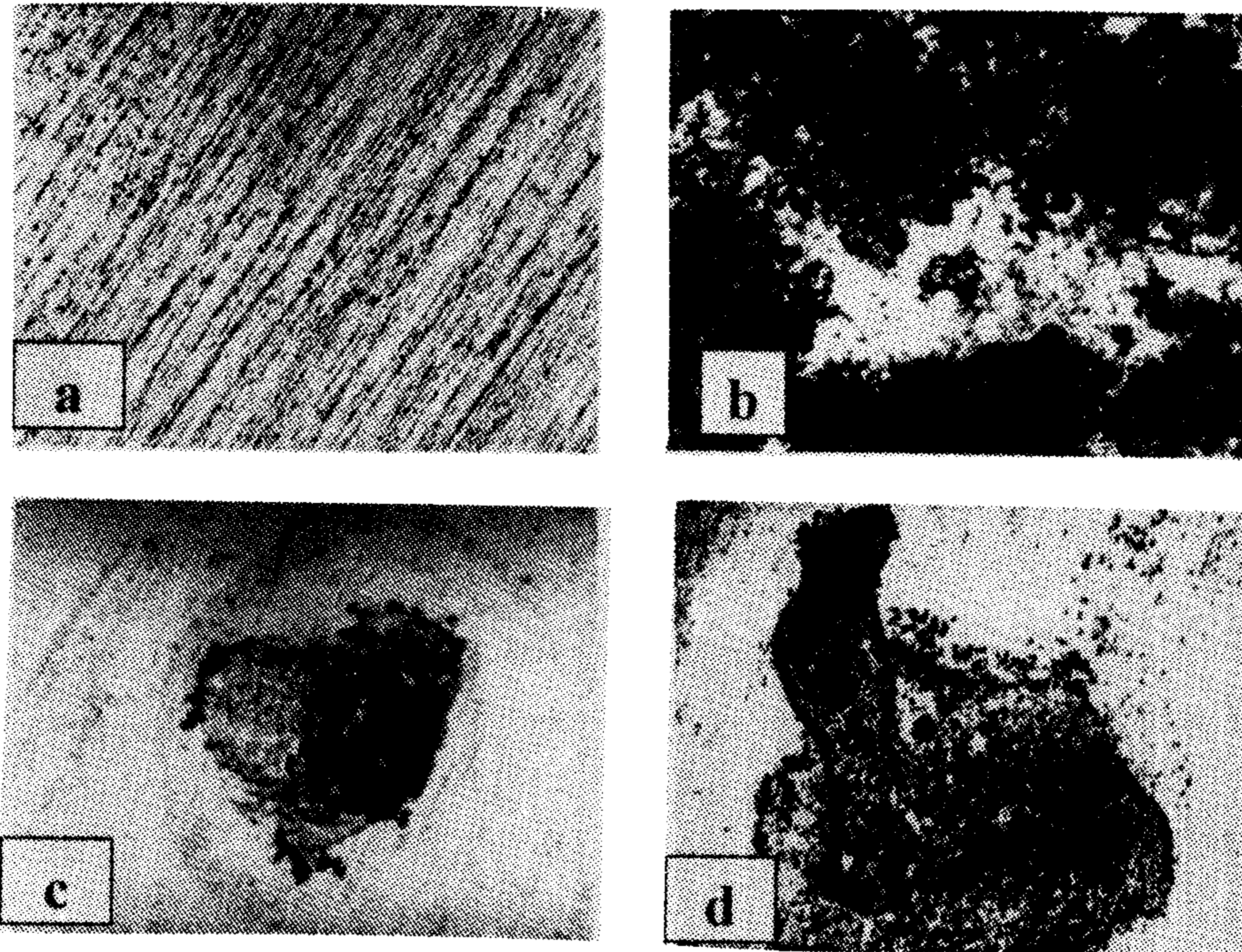


با بررسی هایی که پیش از این توسط نویسندگان مقاله انجام شد [۶]، مشخص گردید که تحت شرایط اعمالی در بررسی حاضر غلظت بحرانی یون کلراید برای ایجاد خوردگی حفره ای در لایه پسیو از نسبت $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ برابر ۰/۶ تا ۱ پیروی نموده و تقریباً ۰/۳ مولار می باشد. در محلول بتن حاوی یون کلراید با نسبت $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ کوچکتر از ۰/۶، حفرات تشکیل شده در سطح نمونه بعد از عبور از Epit در هنگام پلاریزاسیون آندی بلافاصله توسط یون های OH^- ترمیم می گردند (شکل ۲(b)). این در حالی است که در نسبت $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ما بین ۰/۶ تا ۱ (غلظت بحرانی یون کلراید) ترمیم حفرات تشکیل شده لایه پسیو امکان پذیر نبوده و بر حسب غلظت یون کلراید، میزان تخریب متفاوت می باشد (شکل ۲).

غلظت یون کلراید در محلول مشابه بتن در بررسی حاضر برابر $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 15$ می باشد. براین اساس بمنظور کاهش میزان خوردگی نمونه های فولادی در این محلول از نیتريت سدیم با نسبت های $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ برابر ۰/۴۴



شکل ۲: نمودارهای پلاریزاسیون سیکلی نمونه فولادی در محلول مشابه بتن حاوی یون کلراید با نسبت $[Cl^-]/[OH^-]$ ۰ (a)، ۰/۳ (b)، ۰/۶ (c)، ۱ (d)، ۱۵ (e).



۵۰×

شکل ۳: تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه فولادی بعد از پلاریزاسیون سیکلی در محلول مشابه بتن با ترکیب:

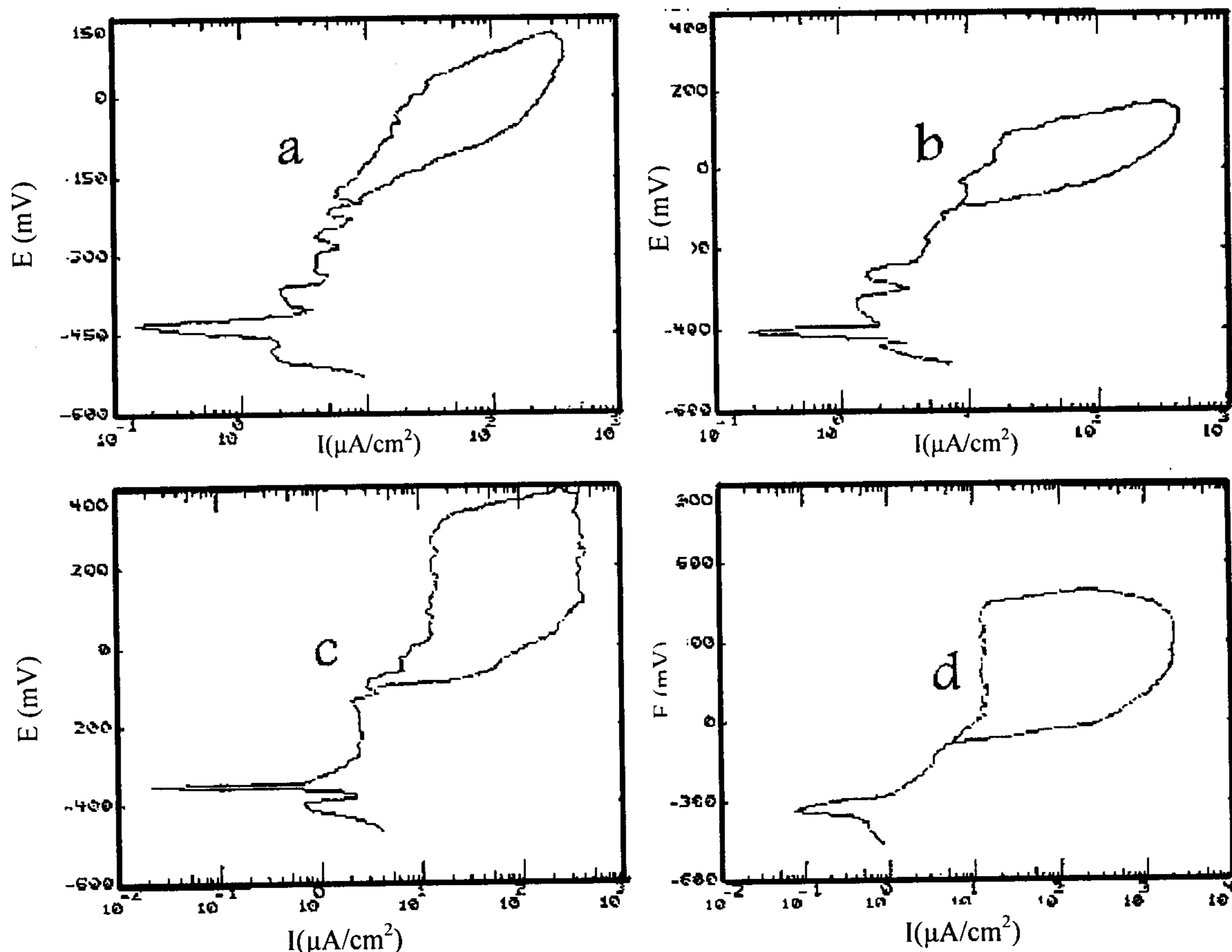
$[Cl^-]/[OH^-]=۱۵$ (d)	$[Cl^-]/[OH^-]=۱۵$ (c)	$[Cl^-]/[OH^-]=۱۵$ (b)	$[Cl^-]/[OH^-]=۰$ (a)
$[NO_2^-]/[Cl^-]=۲$	$[NO_2^-]/[Cl^-]=۰/۴۴$	$[NO_2^-]/[Cl^-]=۰$	$[NO_2^-]/[Cl^-]=۰$

یافته بطوری که نهایتاً در نسبت های بزرگتر از ۰/۷۵ (شکل ۵) تقریباً ثابت می ماند. بنابر این ملاحظه می شود که این نوع بازدارنده قادر به افزایش بیشتر پتانسیل حفاظتی نبوده و لذا ترمیم حفرات تشکیل شده در سطح فلز بطور کامل صورت نمی پذیرد. میزان انحلال آندی فلز درون حفرات و یا عبارتی سرعت رشد حفرات متناسب با ΔE (Ebd-Epro) می باشد. یک نکته حائز اهمیت آنست که هر چند با افزایش Ebd مقاومت لایه پسیو در برابر تخریب موضعی می باشد، لیکن چنانچه متناسب با افزایش Ebd پتانسیل حفاظتی افزایش نیابد، ΔE بزرگتر و در نتیجه سرعت رشد حفرات نیز افزایش می یابد.

سرعت رشد حفرات و یا میزان انحلال آندی فلز درون حفرات برابر با i_{peak} می باشد. با توجه به شکل (۱)، i_{peak} ماکزیمم دانسیته جریان عبوری از درون حفرات در حین فرآیند خوردگی حفره ای می باشد [۱۰، ۱۱]. در محلول مشابه بتن عاری از یون کلراید که ΔE برابر صفرو ترمیم حفرات تشکیل در منطقه ترانسپسیو بطور کامل انجام می پذیرد، i_{peak} برابر صفر می باشد. حضور یون کلراید با نسبت $[Cl^-]/[OH^-]=15$ در محلول مشابه بتن باعث افزایش i_{peak} بمیزان ۱۰۰ برابر ($1000 \mu Acm^{-2}$) می گردد. تحت چنین شرایطی با تخریب لایه پسیو خوردگی یکنواخت در سطح فلز صورت می پذیرد. (شکل (b) ۳). افزودن یون نیتريت با نسبت $[NO_2^-]/[Cl^-]=0/44$ به محلول مشابه بتن حاوی یون کلراید، باعث کاهش مقدار ΔE و بدنبال آن کاهش i_{peak} از $1000 \mu Acm^{-2}$ به $300 \mu Acm^{-2}$ می گردد. شکل (c) ۳) تصویر میکروسکوپی از حفره تشکیل شده در سطح نمونه را در محلول شماره ۳ نشان می دهد. ملاحظه می شود که یون نیتريت باعث ترمیم حفرات گردیده است. هر چند تحت چنین شرایطی ترمیم حفرات بصورت کامل صورت نپذیرفته، لیکن i_{peak} به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش یافته است. افزایش بیشتر غلظت یون نیتريت ضمن مثبت تر شدن Ebd تاثیری بر روی Epro نداشته و از اینرو ΔE افزایش می یابد. بنابراین بر اساس اطلاعات مندرج در جدول (۲) مشاهده می شود که با افزایش نسبت $[NO_2^-]/[Cl^-] > 0/75$ ، i_{peak} مجدداً افزایش

مشابه بتن حاوی یون کلراید، احتمال تخریب لایه پسیو و در نتیجه بروز خوردگی، بطور کامل برطرف نمی گردد. ضمناً بایستی توجه نمود هرچند که ممکن است در ازاء نسبت $[NO_2^-]/[Cl^-]$ بزرگتر از ۰/۲، Ebd به مقادیر مثبت تر افزایش یابد لیکن اثرات جانبی آن بر خواص فیزیکی و مکانیکی بتن و نیز جنبه های اقتصادی آن نمی بایست از نظر دور نگه داشت [۲، ۵].

دانسیته جریان پسیو، $i_{passive}$ پارامتر دیگری است که به کمک روش پلاریزاسیون سیکی قابل اندازه گیری بوده و در واقع میزان انحلال آندی فلز در حالت پسیو می باشد [۹]. باز دارنده های آندی نیتريت سدیم که در تشکیل و ترمیم لایه پسیو نقش اساسی ایفا می کنند، افزایش غلظت آنها باعث مقاوم شدن بیشتر لایه پسیو و در نتیجه کاهش بیشتر هدایت الکتریکی لایه پسیو می گردد. از اینرو با افزایش غلظت یون نیتريت، $i_{passive}$ کاهش می یابد. اطلاعات مندرج در جدول (۲) نشان دهنده کاهش مقدار $i_{passive}$ با افزایش نسبت $[NO_2^-]/[Cl^-]$ می باشد که در مقادیر کم، تغییرات $i_{passive}$ بصورت ناگهانی و با افزایش بیشتر غلظت یون نیتريت مقدار $i_{passive}$ تقریباً ثابت می ماند. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، بعد از تخریب موضعی لایه پسیو جوانه زنی حفرات در مکانهایی که اصطلاحاً آندهای اولیه^۴ گفته می شود، آغاز می گردد. در این مرحله رشد حفرات وابسته به رقابت بین یونهای OH^- و Cl^- در تخریب و یا ترمیم لایه پسیو دارد [۲، ۹]. تحت چنین شرایطی یونهای نیتريت بر اساس واکنشهای ارائه شده در معادلات ۶ و ۷ در کنار یونهای OH^- باعث ترمیم مجدد حفرات تشکیل شده می گردد. پتانسیل پسیواسیون مجدد و یا پتانسیل حفاظتی، Epro، در واقع پتانسیل است که به ازاء مقادیر مثبت تر از آن ترمیم حفرات امکان پذیر نمی باشد، لذا هر چه پتانسیل فوق به پتانسیل Ebd نزدیکتر باشد، قابلیت ترمیم حفرات بیشتر و در نتیجه رشد حفرات کاهش می یابد. افزودن یون نیتريت به مقدار کم به محلول مشابه بتن حاوی یون کلراید باعث افزایش ناگهانی Epro از $-568 mV$ (محلول شماره ۲ از جدول ۲) به $-200 mV$ (محلول شماره ۳ از جدول ۲) می گردد. در غلظت های بیشتر یون نیتريت نرخ افزایش پتانسیل به مقادیر مثبت تر کاهش



شکل ۴: نمودار پلاریزاسیون سیکلی نمونه فولادی در محلول مشابه بتن با نسبت های $[Cl^-]/[OH^-] = 15$ و $[NO_2^-]/[Cl^-]$ برابر با (a) ۰/۴۴، (b) ۰/۷۵، (c) ۱/۵، (d) ۲.

می نماید، اما قادر به ترمیم کامل حفرات تشکیل شده در سطح فلزناشی از حضور یون کلراید نمی باشد.

۲- در غلظت های بالای یون نیتريت، بدلیل افزایش پتانسیل تخریب لایه پسیو، E_{bd} ، و ثابت باقی ماندن پتانسیل حفاظتی لایه پسیو، ΔE ($E_{bd} - E_{pro}$) افزایش یافته و در نتیجه تخریب موضعی لایه پسیو نیز بطور قابل توجهی افزایش می یابد.

۳- نرخ انحلال آندی فلز درون حفرات، i_{peak} متناسب با ΔE بوده و معرف نرخ رشد حفرات می باشد. بررسی بعمل آمده در پروژه حاضر نشان داد که در نسبت $[NO_2^-]/[Cl^-]$ بزرگتر از ۱/۵، i_{peak} بطور ناگهانی افزایش می یابد.

فهرست علائم

E_{bd} : پتانسیل تخریب لایه پسیو

یافته بطوریکه در نسبت ۲، مقدار i_{peak} به $\mu A cm^{-2}$ ۲۰۰۰ می رسد.

شکل (d) (۳) تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه در محلول شماره ۶ (حاوی یون نیتريت با نسبت $[NO_2^-]/[Cl^-] = 2$) می باشد که در مقایسه با شکل (b) (۳) علیرغم حضور یون نیتريت در محلول مشابه بتن، حفرات تشکیل شده در سطح نمونه از ابعاد بزرگتری برخوردار می باشد. این موضوع بیانگر آن است که هر چند نیتريت سدیم بعنوان یک بازدارنده آندی قادر به تأخیر در جوانه زنی حفرات می باشد [۵، ۳، ۲، ۸]، لیکن در کاهش نرخ رشد حفرات بطور مؤثر عمل نمی کند.

نتیجه گیری

۱- نیتريت سدیم بعنوان یک بازدارنده آندی هر چند در به تأخیر انداختن جوانه زنی حفرات نسبتاً موفق عمل

ipassive: دانسیته جریان عبوری از نمونه در حالت پسیو	E _{pit} : پتانسیل حفره دار شدن
ipeak: دانسیته جریان عبوری از درون حفرات	E _{pro} : پتانسیل حفاظتی لایه پسیو
SCE: الکتروود مرجع کالومل	E _{rep} : پتانسیل پسیواسیون مجدد لایه پسیو
	ΔE: اختلاف ما بین پتانسیل تخریب و پتانسیل ترمیم
	لایه پسیو

مراجع

- 1 - Montemor, M. F. (1998). "Analytical characterization of the passive film on steel in solutions simulating the concrete interstitial electrolyte." *NACE, Corrosion*, Vol. 54, No. 5, PP. 347- 253.
- 2 - Berke, N. S. (1991). "Corrosion inhibitor in concrete." *Concrete international*, Vol. 13, No. 7, PP. 127.
- 3 - E-L Jazairi, B., and Berke, N. S. (1990). "The use of calcium nitrite as corrosion inhibitor admixture to steel reinforcement in concrete." *Proc., Pro.3rd Int., Symp.on Corr. of Reinforcement in Concrete*, C. P. Page, Elsevier Applied Science, England, PP. 571-585.
- 4 - Dean, S. W. (1985). "Electrochemical methods of corr. of testing." *Symp., on Electrochemical Techniques for Corr. at the NACE Corr. /85*, R. Baboian, ed., NACE, Massachusetts, USA, PP. 193-205.
- 5 - Bentur, A., Diamond, S. and Berke, N. S. (1997). *Steel corrosion in concrete*. E&FN spon, NewYork.
- 6 - Saremi, M., Mahallati, E. (2001). Accepted to *Cement and Concrete Research* for publication.
- 7 - Hansson, C. M., and Markussen, J. B. (1985). "The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts." *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, No. 1, PP. 65.
- 8 - Nmai, C. M., Farington, S. A. and Bobrowski, G. S. (1992). "Organic-basaed corrosion-inhibiting admixture for reinforced concrete." *Concrete International*, Vol. 14, No. 4, PP. 45-51.
- 9 - Smialowska, Z. S. (1986). *Pitting corrosion of metal*. NACE, Texas.
- 10 - Fujioku, E., Nishhara, H. and Aramaki, K. (1996). "The inhibition of passive film breakdown on iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by mixture of hard and soft inhibitors." *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 11, PP. 1669-1679.
- 11 - Fujioku, E., Nishhara, H. and Aramaki, K. (1996). "The inhibition of pit nucleation and pit growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by oxidizing inhibitors." *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 11, PP. 1915-1933.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 – Simulated Concrete Pore Solutions
- 2 – Ellipsometry
- 3 – Chloride Salt Islands
- 4 – Incipient Anode