بررسی عوامل اصلی تخریب الکتروشیمیایی سازه‌های بتن مسلح در صنعت نفت

علی امیرعبداللهیان*، محسن نصری

شرکت برنا الکترونیک

*E-mail: a.amirabdollahian@borna-co.com

چکیده

طراحی سازه‌های بتن مسلح در صنعت نفت، بدون در نظر گرفتن مسئله پایایی[1] (دوام) آن‌ها، به ویژه در مناطق جنوبی کشور که دارای شرایط محیطی مهاجم و خورندگی شدید است، منجر به خرابی‌ها و خسارات عظیمی در بلند مدت می‌شود. در کشور ایران، اغلب طراحی‌ها براساس مقاومت مکانیکی بتن به عنوان مشخصه اصلی صورت گرفته که در بعضی از شرایط پاسخ‌گوی نیازهاست ولی متأسفانه در اکثر موارد ملاحظات مربوط به شرایط محیطی خورنده که بتن در آن قرار می‌گیرد، در طراحی‌ها رعایت نمی‌شود. خوردگی آرماتورهای فولادی در بتن ناشی از تأثیرات محیطی به عنوان یکی از اصلی‌ترین عوامل کاهش پایایی و تخریب سازه‌های بتن مسلح در صنعت نفت شناخته شده است. این نوع تخریب به تخریب الکتروشیمیایی موسوم بوده و در نتیجه تجمع یون‌ها یا گازهای مهاجم (مانند یون‌های کلر، گاز دی اکسید کربن و ...) در بتن و یک سری فعل و انفعالات الکتروشیمیایی بر سطح آرماتورها رخ می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: سازه‌های بتن مسلح در صنعت نفت، پایایی، آرماتورهای فولادی، خوردگی، تخریب الکتروشیمیایی، یون‌های کلر، گاز دی اکسید کربن.

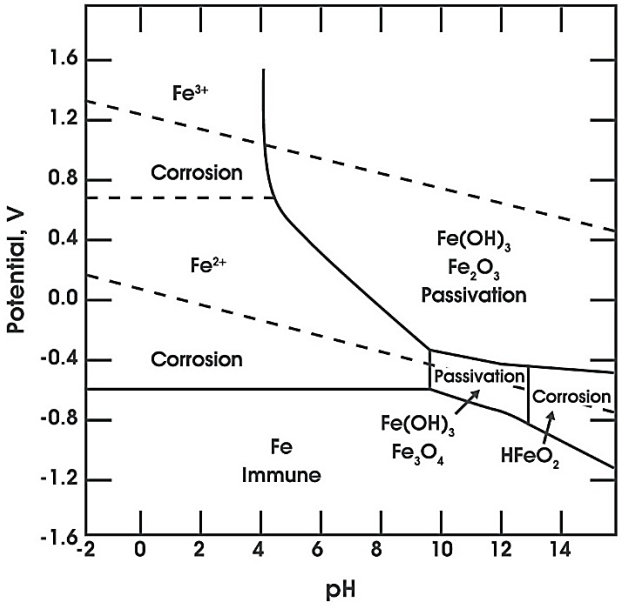
۱. مقدمه

پایایی بتن به توانایی آن در مقابله با عوامل جوی، حملات شیمیایی[2]، سایش، فرسایش، خوردگی آرماتور و هرگونه فرایند منجر به اضمحلال و تخریب بتن اطلاق می‌شود. بتن پایا در شرایط محیطی مورد نظر، شکل و استحکام خود را در دوره بهره‌برداری که معمولاً بیش از چند دهه است، حفظ می‌کند. عوامل کاهش دهنده پایایی شامل یخ زدن و آب شدن مکرر بتن به ویژه در مناطق سردسیر، عوامل شیمیایی خورنده مانند اسیدها، سایش و فرسایش مکانیکی و خوردگی آرماتورهای فولادی است[۱، ۲].

در مطالعات خوردگی و تخریب فلزات در محیط‌ها و شرایط مختلف، اولین گام مطالعه امکان‌پذیری خوردگی است که توسط قوانین ترمودینامیک تعیین می‌شود. این قوانین ترمودینامیکی مربوط به پایداری یا خوردگی فلزات، به صورت

1. Durability
2. Chemical Attacks

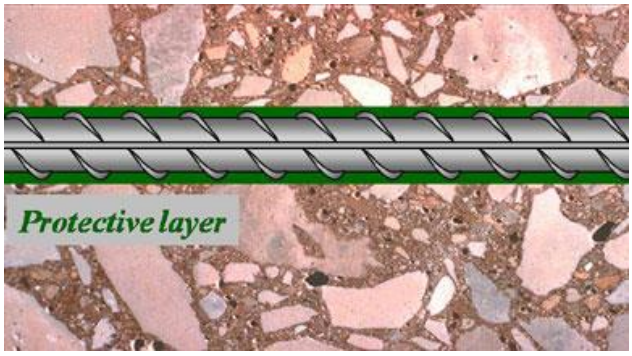
خلاصه و گرافیکی توسط دیاگرام‌های پوربه نشان داده می‌شوند. در این دیاگرام‌ها نواحی مصونیت، خوردگی و غیر فعال شدن[1] (روئین شدن) فلزات در محیط‌های مختلف به صورت تابعی از پتانسیل و pH قابل بررسی است.
اگرچه فولادها به طور طبیعی تمایل به انجام واکنش‌های خوردگی دارند، اما در شرایط عادی، براساس دیاگرام پوربه آهن، میلگردهای فولادی بتن به طور طبیعی در مقابل عارضه خوردگی محافظت می‌شوند که این امر در نتیجه ایجاد محیط قلیایی (pH حدود ۱۲ تا ۱۳) ناشی از واکنش هیدراسیون سیمان است که مصونیت[2] سطح فولاد را تضمین می‌کند[۳، ۴]. شکل ۱ دیاگرام پوربه آهن را نشان می‌دهد.



شکل ۱. دیاگرام پوربه آهن[۵]

این محیط قلیایی در pH بالا، باعث تشکیل یک فیلم اکسید آهن محافظ (لایه پسیو[3]) پیرامون میلگرد گردیده که از انحلال اتم‌های فلز جلوگیری می‌کند و مانع از پیشرفت خوردگی در بتن مسلح می‌شود. مادامی که این لایه اکسید آهن پابرجا باشد، میلگرد به لحاظ الکتروشیمیایی تقریباً غیرفعال می‌ماند[۳، ۴]. وجود این فیلم محافظ و پایداری آن یکی از اصلی‌ترین دلایل پایایی سازه‌های بتن مسلح است. شکل ۲ شماتیک فیلم اکسید محافظ اطراف میلگرد را نشان می‌دهد.

1. Passivation
2. Immune
3. Passive Layer



شکل ۲. شماتیک فیلم اکسید محافظ اطراف میلگرد[۶]

نرخ خوردگی غیر فعال برای فولاد در بتن معمولاً ۰/۱ میکرون در سال است. بدون این فیلم غیرفعال، فولاد با نرخی حداقل هزار برابر بیشتر خورده می‌شود[۳]. اگر به هر دلیلی فیلم اکسید محافظ تشکیل نشود یا تضعیف یا تخریب شود، حفاظت از فولاد انجام نشده و خوردگی رخ خواهد داد. عوامل تخریب فیلم اکسید محافظ آرماتورهای فولادی در بتن عبارتند از:

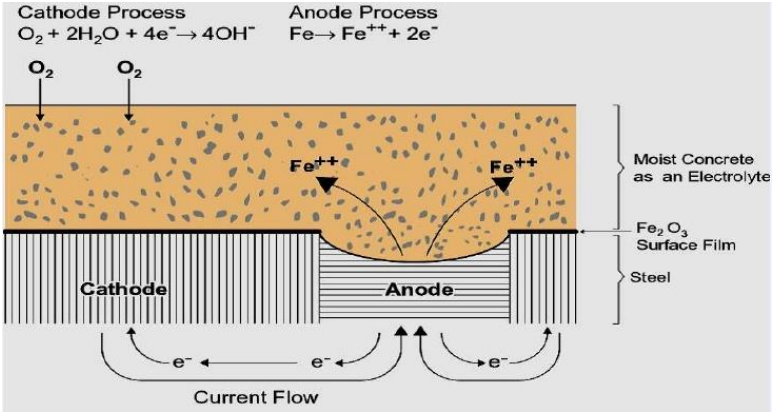
- وجود مقادیر بیش از اندازه یون‌های کلر یا دیگر یون‌های مهاجم (وجود یون کلر به صورت افزوده ناشی از مواد تشکیل دهنده بتن یا نفوذی از محیط پیرامون)
- از دست رفتن قلیایت بتن توسط واکنش با گازهای مهاجم (نفوذ گاز دی اکسید کربن و در پی آن پدیده کربناسیون).
- عدم پوشش‌دهی کامل فولاد توسط بتن (در معرض قرارگیری مستقیم فولاد با محیط خورنده اطراف)[۳، ۴].

۲. تخریب الکتروشیمیایی بتن مسلح

خوردگی آرماتورهای فولادی در بتن در نتیجه تشکیل یک پیل الکتروشیمیایی اتفاق می‌افتد. پیل الکتروشیمیایی تشکیل شده در بتن شامل چهار بخش است:

- آند که اکسید می‌شود (محل تولید الکترون یا انجام واکنش‌های اکسیداسیون).
- کاتد که احیا می‌شود (محل مصرف الکترون یا انجام واکنش‌های احیا).
- مسیر فلزی (فولاد) که در آن جریان الکتریکی برقرار است.
- الکترولیت (بتن) که در آن جریان یونی وجود دارد.

اگر یکی از چهار بخش پیل الکتروشیمیایی حذف شود، خوردگی می‌تواند رخ نداده یا متوقف شود[۴]. شکل ۳ شماتیک فرایند الکتروشیمایی خوردگی فولاد در بتن را نشان می‌دهد.

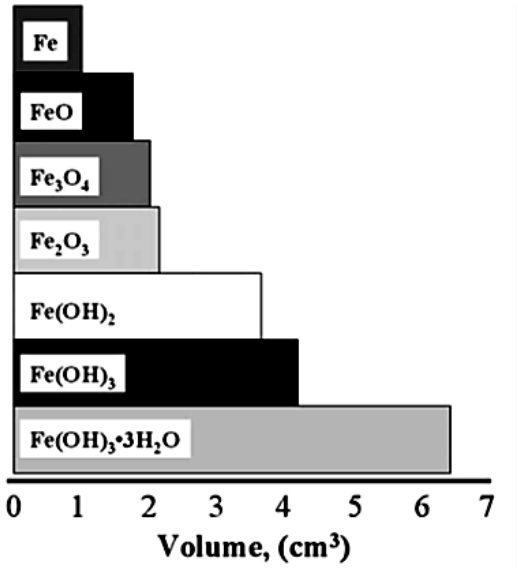


شکل ۳. شماتیک فرایند الکتروشیمیایی خوردگی فولاد در بتن[۷]

خسارت به بتن ناشی از خوردگی میلگردهای فولادی، تخریب الکتروشیمیایی نامیده شده و از طریق ترک‌دار شدن، از بین رفتن پیوند (اتصال) یا خوردگی موضعی خود را نشان می‌دهد[۸].

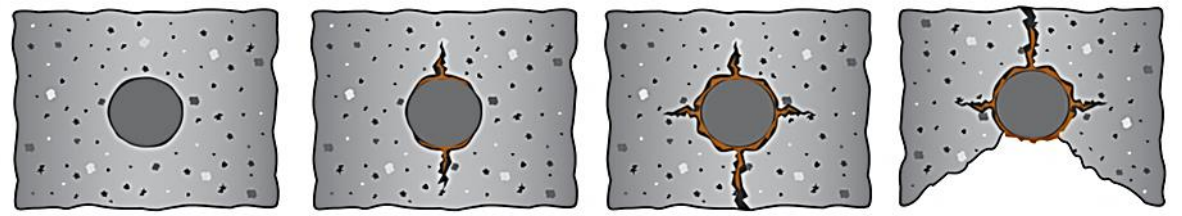
۲-۱. ترک‌دار شدن

شکل ۴ مقایسه حجم فولاد با محصولات خوردگی آن را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود محصولات خوردگی فولاد، اغلب چند برابر حجم فلز پایه را اشغال می‌کنند. افزایش فشار ناشی از افزایش حجم میلگرد فولادی در اثر خوردگی، تنش‌های قابل ملاحظه‌ای را به بتن مجاور وارد می‌کند. در نتیجه، ترک به سوی سطح بتن انتشار یافته و منجر به لایه لایه شدن[1] بتن می‌شود[۴، ۸، ۹]. شکل ۵ شماتیک ترک‌دار شدن بتن را نشان می‌دهد.



شکل ۴. مقایسه حجم فولاد با محصولات خوردگی آن[۹]

1. Delamination



شکل ۵. شماتیک ترک‌دار شدن بتن[۱۰]

۲-۲. از بین رفتن پیوند (اتصال)

حتی از بین رفتن کم فلز در سطح آرماتور فولادی می‌تواند برای ایجاد ترک در پوشش بتن کافی بوده و منجر به از بین رفتن پیوند بین آرماتور و پوشش بتن شود. از بین رفتن پیوند منجر به تورق[1] و تخریب بتن، افزایش خوردگی فولاد و کاهش یکپارچگی سازه می‌شود[۸].

۲-۳. خوردگی موضعی

خوردگی موضعی می‌تواند منجر به از بین رفتن قابل توجه مقطع آرماتور فولادی بدون تولید تنش‌های لازم جهت ایجاد ترک یا لایه لایه شدن بتن شود. نوعاً این مشکل می‌تواند در اتصالات ساختمانی، مکان‌های دارای ترک‌های غیر مرتبط با خوردگی یا جایی که فولاد ساختمانی خارج از بتن قرار گرفته است، رخ دهد[۸].

۳. نقش یون‌های کلر در تخریب الکتروشیمیایی بتن مسلح

نفوذ یون‌های کلر پدیده‌ای بسیار مهم در تخریب الکتروشیمیایی سازه‌های بتن مسلح است. این یون‌ها بسیار مهاجم بوده و با از بین بردن حالت غیرفعال ایجاد شده روی آرماتور، سبب ایجاد خوردگی آن می‌گردند. هنگامی که غلظت یون‌های کلر در مجاورت سطح آرماتور از حد بحرانی تجاوز نماید، خوردگی شروع خواهد شد[۱۱]. حد بحرانی یون‌های کلر برای شروع خوردگی در جدول ۱ آورده شده است.

تا سال ۱۹۷۰ باور بر این بود که وجود یون کلر در بتن موجب خوردگی نمی‌شود و مواد حاوی یون کلر به طور گسترده‌ای در داخل بتن مورد استفاده قرار می‌گرفت. بعدها دریافتند که شمار زیادی از سازه‌هایی که با بتن حاوی یون کلر ساخته شده‌اند، با گذشت زمان قابلیت تحمل بار اولیه خود را از دست داده‌اند[۹].

یون‌های کلر از راه‌های زیر می‌توانند بتن را آلوده کنند:

- وجود یون‌های کلر در مخلوط بتن در حین ساخت ناشی از وجود آن‌ها در آب و یا ماسه‌های کلردار و یا استفاده از کلرید کلسیم به عنوان تسریع کننده هیدراسیون
- پاشش نمک به سطح سازه‌ها به منظور جلوگیری از یخ زدگی در ماه‌های سرد زمستان (مانند عرشه پل‌های روگذر)

1. Spallation

- تخلخل سازه‌های در معرض محیط‌های دریایی[۱۲، ۱۳]

وقتی یکی از این عوامل باعث تخریب لایه محافظ آرماتور شود (حتی به صورت موضعی)، فولاد در شرایط فعال قرار گرفته و این امر ممکن است به واکنش اکسیژن با فولاد که در سطح آن قرار دارد منجر شده و تشکیل اکسیدهای غیر محافظ را سبب گردد که این پدیده خوردگی آرماتور و تخریب بتن را تسریع خواهد کرد[۱۲].

جدول ۱. حداکثر میزان مجاز یون‌های کلر از نظر خوردگی در بتن سخت شده[۲، ۹]

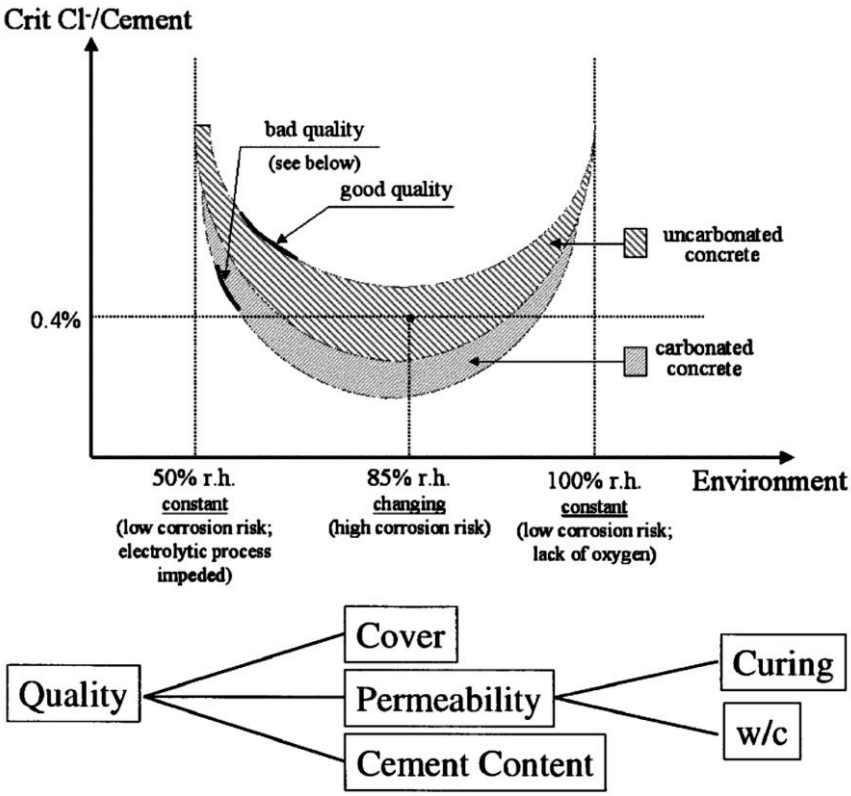
نوع قطعه بتنی	نسبت به وزن سیمان برحسب درصد	
	قابل حل در آب[الف]	قابل حل در اسید[الف]
بتن پیش‌تنیده	۰,۰۶	۰,۰۸
بتن آرمه‌ای که در زمان بهره‌برداری در معرض رطوبت و کلریدها قرار گیرد.	۰,۰۸	۰,۱۰
بتن آرمه‌ای که در زمان بهره‌برداری در حالت خشک باشد یا از رطوبت محافظت شود.	۰,۱۵	۰,۲۰
الف- روش اندازه‌گیری مقدار یون کلر محلول در آب در بتن سخت شده براساس استاندارد ISIRI 8947 [۱۴] و روش اندازه‌گیری مقدار یون کلر محلول در اسید در بتن سخت شده برطبق استاندارد ISIRI 8946 [۱۵] است.		

میزان رطوبت بتن یا رطوبت محیط که جذب بتن خواهد شد تأثیر بسیار زیادی در حرکت یون‌های الکترولیت (بتن) خواهد داشت. در حالت حدی بالایی، بتن کاملا خشک مقاومت ویژه الکتریکی[1] بسیار بالایی داشته و کاملاً مانع از فعال شدن مکانیزم‌های تخریب الکتروشیمیایی می‌شود اما از سوی دیگر وقتی رطوبت نسبی محیط خارجی خیلی بالا باشد (در حدود ۹۰-٪۹۵)، سرعت خوردگی ممکن است خیلی زیاد شود (بیش از ۱۰۰ میکرون در سال). در این شرایط سرعت واکنش فولاد با اکسیژن که همان سرعت خوردگی می‌باشد، متناسب با سرعت نفوذ اکسیژن از محیط خارج به درون لایه پوشش روی میلگردها است[۱۲].

در مناطقی که رطوبت نسبی بیشتر از ٪۹۵ است، شرایط اشباع بتن فراهم شده و مقدار اکسیژن رسیده به میلگردها خیلی کم شده و در نتیجه سرعت خوردگی ناچیز است. این حالت برای سازه‌های زیر آب رخ می‌دهد. خوردگی میلگردها در مجاورت ناحیه زیر آب به عنوان مثال پایه پل‌ها در ناحیه جزر و مد آب دریا که بالاتر از سطح آب است و اکسیژن نیز به حد کافی وجود دارد، بیشتر اتفاق می‌افتد. وقتی رطوبت نسبی کمتر از ٪۹۰ درصد است، عوامل دیگری در کنترل سرعت خوردگی نقش دارند. یکی از این عوامل ضریب هدایت الکتریکی بتن است که با کاهش رطوبت نسبی خارجی این ضریب نیز کاهش می‌یابد[۱۲].

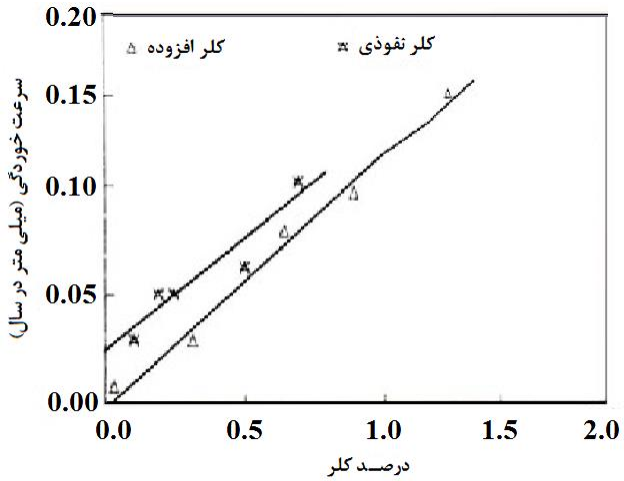
وقتی رطوبت نسبی خارجی به کمتر از ٪۷۰ تنزل می‌یابد، ضریب هدایت الکتریکی بتن خیلی ناچیز شده به طوری که خوردگی عملاً متوقف می‌شود. احتمال تهاجم خوردگی ناشی از یون‌های کلر (خوردگی حفره‌ای[2]) با افزایش نسبت کلر به اکسیژن افزایش یافته که این نسبت با مقدار کلر داخل بتن، کاهش عیار بتن، کربناسیون و دیگر مشخصات بتن مرتبط است[۱۲]. شکل ۶ تأثیر رابطه بین رطوبت و کیفیت پوشش بتن بر حد بحرانی یون‌های کلر را نشان می‌دهد.

1 . Resistivity
2. Pitting Corrosion



شکل ۶. تأثیر رابطه بین رطوبت و کیفیت پوشش بتن بر حد بحرانی یون‌های کلر[۹]

باید خاطر نشان نمود که اگر یون‌های کلر در موقع ساخت بتن، از طریق مواد تشکیل دهنده به بتن وارد شوند یا اگر یون‌های کلر بعداً از محیط خارجی، نفوذ نمایند، اثری متفاوت خواهند داشت. این اثر به گونه‌ای است که در مقدار برابر، کلر نفوذی سرعت خوردگی بالاتری را نسبت به کلر افزوده روی آرماتور فولادی ایجاد می‌کند[۱۲]. تصویر ۷ نتایج اثر یون‌های کلر را در حالات مختلف براساس آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد.



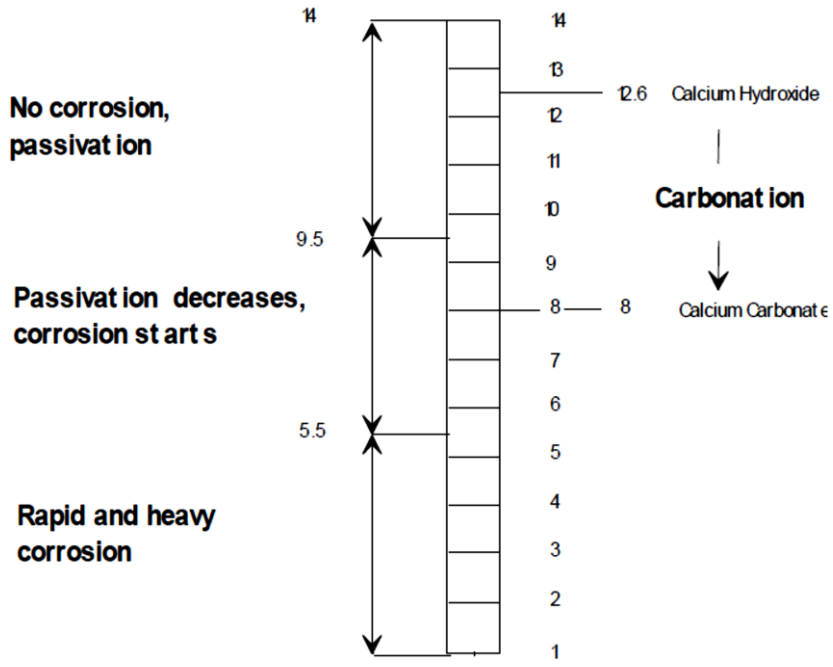
شکل ۷. اثرات منشا یون‌های کلر در میزان خوردگی آرماتور فولادی[۱۲]

۴. نقش کربناسیون در تخریب الکتروشیمیایی بتن مسلح

پدیده کربناسیون یکی دیگر از عوامل بسیار مهم در تخریب الکتروشیمیایی سازه‌های بتن مسلح است. کربناسیون در نتیجه فعل و انفعالات گاز دی اکسید کربن موجود در اتمسفر با هیدروکسیدهای قلیایی بتن رخ می‌دهد. دی اکسید کربن، مانند بسیاری دیگر از گازها، در آب حل شده و به شکل اسید در می‌آید. برخلاف دیگر اسیدها، اسید کربنیک سیمان را مورد حمله مستقیم قرار نمی‌دهد اما در آب حفرات، کربنات کلسیم تشکیل می‌دهد[۱۶، ۱۷] مطابق واکنش‌های زیر:

$$CO_2+H_2O \rightarrow H_2CO_3$$
$$H_2CO_3+Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3+2H_2O$$

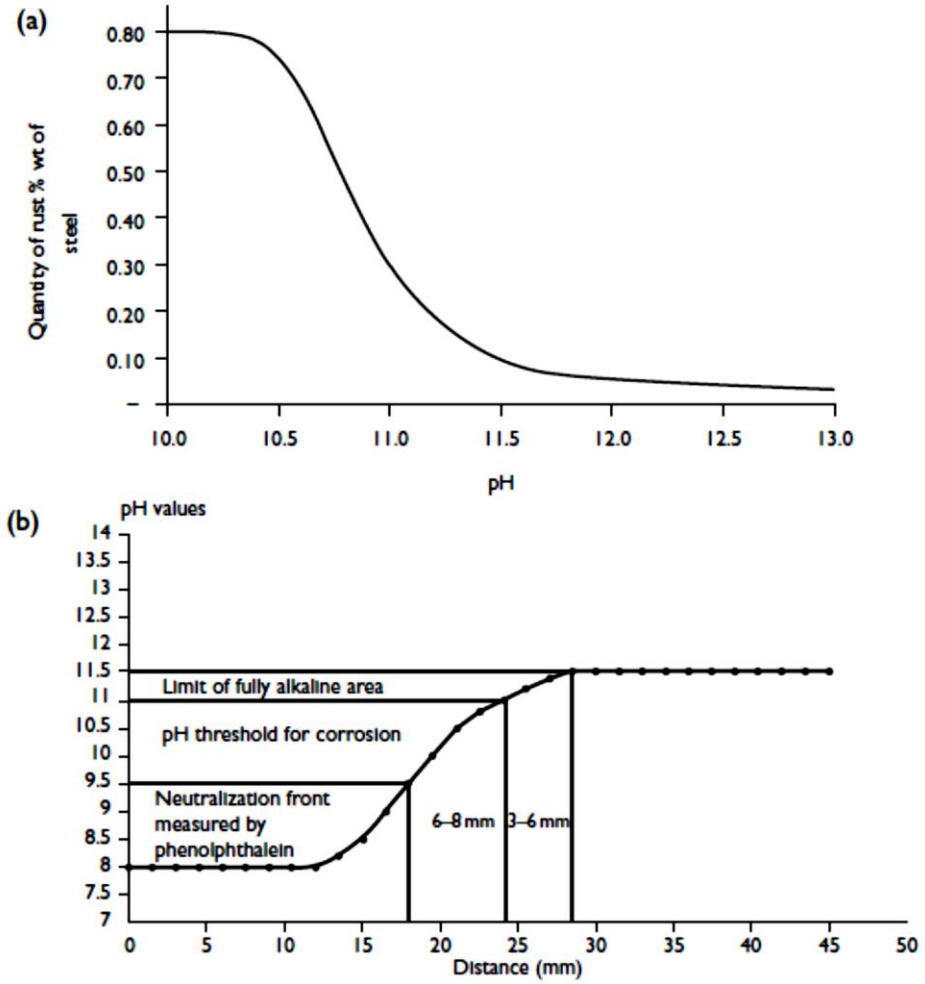
همواره مقدار زیادی هیدروکسید کلسیم در حفرات بتن وجود دارد که می‌تواند در آب حفرات حل شود. همان طور که واکنش کربناسیون رخ می‌دهد، این موضوع به نگهداری pH در سطح معمول ۱۳-۱۲ کمک می‌کند. اگرچه با واکنش دی اکسید کربن با هیدروکسیدهای کلسیم در محلول، در نهایت، کل هیدروکسید کلسیم واکنش داده و رسوب کربنات کلسیم تشکیل می‌شود. در پی تشکیل رسوب کربنات کلسیم، pH افت نموده و خوردگی فولاد شروع می‌شود[۱۷]. شکل ۸ خوردگی فولاد در بتن به عنوان تابعی از pH و شروع خوردگی ناشی از کربناسیون را نشان می‌دهد.



شکل ۸. خوردگی فولاد در بتن به عنوان تابعی از pH و شروع خوردگی ناشی از کربناسیون[۱۸]

غلظت گاز دی اکسید کربن در هوا در مناطق روستایی و کم جمعیت معمولاً حدود ۰,۰۳ درصد، در شهرهای بزرگ بین ۰,۰۳ تا ۰,۱ درصد و در مناطق به شدت آلوده و صنعتی بیش از ۰,۱ درصد است. همواره با افزایش میزان غلظت گاز دی اکسید کربن روند کربناسیون و تخریب الکتروشیمیایی بتن شدت می‌یابد[۸].

شکل ۹ افت pH در میان جبهه کربناسیون و سرعت خوردگی فولاد با تغییرات pH را نشان می‌دهد. اغلب در زمانی که ضخامت پوشش بتن روی آرماتور کم است، کربناسیون به طور سریع رخ می‌دهد. همچنین در زمانی که پوشش بتن ضخیم بوده و حفرات سازه‌ای باز با قابلیت اتصال به هم وجود دارد، اجازه ورود سریع گاز دی اکسید کربن فراهم شده و در زمانی که منابع قلیایی در حفرات کم است کربناسیون می‌تواند اتفاق بیافتد[۱۷].



شکل ۹. (a) خوردگی فولاد در محلول‌های آبی به عنوان تابعی از pH و (b) سطوح pH برای کربناسیون، خوردگی و نشانگر فنل فتالئین[۱۷]

۵. نتیجه‌گیری

پیرو تحقیقات انجام شده، خوردگی میلگردهای فولادی در بتن به عنوان یکی از عوامل اصلی کاهش پایایی یا تخریب کلی سازه‌های بتن مسلح در صنعت نفت محسوب می‌شود. در اثر خوردگی آرماتور فولادی، ممکن است ترک‌دار شدن، لایه لایه شدن و از هم پاشیده شدن بتن رخ دهد که این تخریب، تخریب الکتروشیمیایی نامیده می‌شود. عوامل اصلی آغاز خوردگی، نفوذ یون‌های کلر یا گاز دی اکسید کربن به داخل بتن است. یون‌های کلر بسیار مهاجم بوده و با از بین بردن حالت غیرفعال ایجاد شده روی آرماتور، سبب ایجاد خوردگی در آن می‌گردند. گاز دی اکسید کربن نیز با نفوذ

داخل بتن با آن واکنش داده و ترکیبات میانی ایجاد می‌کند و در مرحله بعد با کاهش pH باعث ایجاد خوردگی آرماتور می‌شود.

به منظور پیشگیری از تخریب الکتروشیمیایی سازه‌های بتن مسلح روش‌های مختلفی شامل اصلاح طرح اختلاط بتن، افزایش ضخامت پوشش بتن، استفاده از آب‌بندهای بتن، کاربرد مواد بازدارنده خوردگی[1]، استفاده از میلگردهای پوشش‌دار (اپوکسی، گالوانیزه و ...) و به کارگیری روش حفاظت کاتدی وجود داشته که هر کدام از روش‌های فوق مزایا و معایب خاص خود را دارد و با توجه به امکانات، محدویت‌ها و شرایط، یک یا چند روش از آن‌ها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. روشی که به طور وسیع در سازه‌های در حال ساخت به عنوان پیشگیری کننده خوردگی و در سازه‌های موجود جهت متوقف کردن خوردگی میلگردهای بتن مسلح می‌تواند به کار گرفته شده و به عنوان روشی مقرون به صرفه با کارایی طولانی مدت و قابلیت اطمینان بسیار بالا شناخته شده، روش حفاظت کاتدی است.

مراجع

[۱] سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، "آیین‌نامه بتن ایران"، تجدید نظر اول، انتشارات سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، چاپ هفتم، ۱۳۸۳.

[۲] وزارت راه و شهرسازی، "مقررات ملی ساختمان ایران، مبحث نهم: طرح و اجرای ساختمان‌های بتن آرمه"، ویرایش چهارم، انتشارات نشر توسعه ایران، چاپ سوم، ۱۳۹۳.

[3] NACE SP0100 Standard, "Cathodic Protection to Control External Corrosion of Concrete Pressure Pipelines and Mortar-Coated Steel Pipelines for Water or Waste Water Service", 2014.

[4] NACE SP0290 Standard, "Impressed Current Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures", 2007.

[5] ASM Handbook, Vol. 13A, "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection", 2003.

[6] https://www.cement.org/learn/concrete-technology/durability/corrosion-of-embedded-materials, 03.09.2019.

[7] http://www.slideshare.net/yogiyogesh9828/corrosion-effects-in-concrete, 03.09.2019.

[8] NACE SP0187 Standard, "Design Considerations for Corrosion Control of Reinforcing Steel in Concrete", 2008.

[9] American Concrete Institute, ACI 222R-01, "Protection of Metals in Concrete against Corrosion", 2010.

[10] https://www.tuf-bar.com/application/gfrp-vs-steel/gfrp-vs-membranes/, 04.09.2019.

[11] W. J. McCarter, G. Starrs, S. Kandasami, R. Jones, M. Chrisp, "Electrode Configurations for Resistivity Measurements on Concrete", ACI Materials Journal, Vol. 106, No. 3, 2009.

[۱۲] وزارت راه و ترابری، "حفاظت کاتدی عرشه پل‌ها"، انتشارات پژوهشکده حمل و نقل، چاپ اول، ۱۳۸۵.

[13] BS 7361 Standard, "Cathodic Protection", 1991.

[۱۴] استاندارد ISIRI 8947، "بتن- اندازه گیری کلرید محلول در آب در ملات و بتن سخت شده- روش آزمون"، چاپ اول، ۱۳۸۵.

1. Corrosion Inhibitor

[۱۵] استاندارد ISIRI 8946، ”بتن- اندازه گیری کلرید محلول در اسید در ملات و بتن سخت شده- روش آزمون“، چاپ اول، ۱۳۸۵.
[16] Chess P. M., “Cathodic Protection of Steel in Concrete”, Taylor & Francis, 2005.
[17] J. P. Broomfield, “Corrosion of Steel in Concrete”, 2nd Edition, Taylor & Francis, 2007.
[18] Technical Memorandum Gemite Products INC., 04-05, “Corrosion of Steel in Concrete Due to