



مکانیزم خوردگی بتن و روش‌های ممانعت از آن

ریحانه حسینی صالحی^۱، سیدعلیرضا حسینی^۲، مصطفی علیشاهی^{۲*}
 ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری
 ۲- استادیار گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری

خلاصه

بتن یکی از پرمصرف‌ترین مصالح ساختمانی در جهان است که در شرایط اقلیمی مختلف به کار گرفته می‌شود. خوردگی یکی از عوامل تخریب بتن‌هاست که به شدت کارایی و عملکرد بتن و سازه مربوطه را تحت تاثیر قرار می‌دهد. هزینه‌های زیادی که سالانه به جهت تخریب ناشی از خوردگی بتن پرداخت می‌شود سبب علاقه شدید پژوهشگران به شناخت و بررسی پدیده خوردگی بتن شده است. در این ارتباط اصطلاح خوردگی بتن به خوردگی آرماتور موجود در بتن‌های مسلح اطلاق می‌شود. در شرایط محیطی مناسب به دلیل طبیعت فوق‌العاده قلیایی محیط بتن تشکیل یک لایه روئین نانومتری از جنس اکسید آهن روی سطح آرماتور از خوردگی بتن جلوگیری می‌کند. ولی ورود یون‌های مخرب نظیر یون کلر به بتن و یا تغییر اسیدیته بتن می‌تواند سبب شکست و انحلال لایه روئین شده و خوردگی بتن را به همراه داشته باشد. این تحقیق مروری در ابتدا به بررسی ماهیت و مکانیزم خوردگی بتن و نقش اجزای سازنده سیمان بر آن‌ها می‌پردازد. سپس روش‌های مختلف جلوگیری و یا کاهش خوردگی بتن را معرفی کرده و برخی از بازدارنده‌های خوردگی مورد استفاده برای کاهش اثرات خوردگی بتن را بررسی می‌کند.

کلمات کلیدی: خوردگی بتن، آرماتور فولادی، لایه روئین، بازدارنده خوردگی

1- مقدمه

امروزه بتن به عنوان یکی از بهترین و پرمصرف‌ترین مصالح ساختمانی در انواع سازه‌ها به طور گسترده استفاده می‌شود. فواید با ارزشی همچون سهولت دسترسی به مواد اولیه، امکان ایجاد شکلهای متنوع و دلخواه از طریق استفاده از قالبهایی با شکل مورد نیاز، مقاومت در برابر آتشسوزی، مقاومت در برابر بارهای استاتیکی و دینامیکی، دوام مناسب، سازگاری آن با شرایط زیست محیطی و عدم تاثیر نامطلوب آن بر محیط زیست و مخارج اندک نگهداری در طول عمر سازه، باعث تثبیت موقعیت بتن به عنوان یکی از بهترین مصالح ساختمانی در سطح جهان شده است. البته باید توجه داشت که عملکرد موفقیت آمیز یک سازه بتنی با انتخاب صحیح مواد تشکیل دهنده بتن به منظور سازگاری با تمامی شرایط سازه‌های و محیطی و در اختیار داشتن دانش فنی چگونگی ساخت ماده، قابل حصول است. به علت استفاده وسیع از سازه‌های بتنی در شرایط متفاوت اقلیمی، مسئله آسیب‌پذیری سازه‌های بتنی و در نتیجه تعمیرات و نگهداری آنها یکی از موضوعات مهم و مورد توجه محققین است. هنگام طراحی سازه و طراحی بتن، در نظر گرفتن عواملی که بتن طی سالیان دراز باید در معرض آنها قرار گیرد، ضروری است. طراحی غلط سازه‌های و طراحی نادرست بتن و عدم توجه به تاثیرات محیطی و استانداردهای مربوطه سبب آسیب‌پذیری سازه‌های بتنی میگردد [۱].

گاهی عدم دوام کافی بتن منجر به هزینه‌های تعمیراتی کلانی میشود که از هزینه طراحی خوب و قابل قبول به مراتب بیشتر است و گاهی این هزینه به قدری بالاست که

* Corresponding author: Email: m.alishahi@hsu.ac.ir



تخریب بنا بر تعمیرات آن ارجح است. لذا همواره توجه به دوام بتن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، چرا که در غیر این صورت سازه بتنی در طول عمر مفید خود توانایی سرویسدهی لازم و مطلوب را نخواهد داشت. عوامل متعددی می‌توانند باعث بروز اختلال در سرویسدهی مناسب یک سازه بتنی در طول عمر مفید آن شوند. عوامل خارجی ناشی از محیط اطراف یا عوامل داخلی موجود در بتن می‌توانند باعث کاهش دوام بتن شوند. این عوامل را می‌توان به سه دسته فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی تقسیم نمود. عوامل فیزیکی مثل عمل یخبندان، عوامل مکانیکی مانند سایش و عوامل شیمیایی همچون حمله سولفات‌ها، اسیدها و خوردگی آرماتورها هستند [۱].

هرساله در سراسر جهان قسمت قابل توجهی از بودجه ملی برای تعمیر یا نوسازی بتن در سازه‌هایی که از خوردگی آرماتور آسیب دیده‌اند اختصاص می‌یابد؛ بطوریکه میزان این هزینه‌ها بالغ بر میلیاردها دلار است. با توجه به این مسئله و نظر به اینکه روش‌های تعمیراتی غالباً گران، مشکل و بعضاً ناکارآمد هستند، اهمیت توجه به مسئله خوردگی آرماتور در بتن مشخص می‌شود [۲]. طبیعت فوق‌العاده قلیایی محیط بتن با تشکیل یک لایه روئین نانومتری از جنس اکسید آهن روی سطح فلز، از خوردگی آرماتورهای فولادی جلوگیری می‌کند. بسته به شرایط لایه روئین روی سطح فولاد می‌تواند ناپایدار شده و توسط عواملی که در ادامه توضیح داده می‌شوند از بین رود.

در حال حاضر پس از تحقیقات فراوان در زمینه علل خوردگی فولاد در بتن، نظری بسیاری از محققین بر یافتن روش‌هایی در ارتباط با جلوگیری از خوردگی فولاد در بتن معطوف گشته است. در این زمینه روش‌های بسیار متنوعی مانند استفاده از روکش‌ها برای جداسازی سازه یا آرماتورها از محیط خورنده اطراف آن، به کارگیری بازدارنده‌ها جهت کاهش سرعت خوردگی، حفاظت کاتدی، استفاده از فولادهای گالوانیزه و آلیاژی مقاوم در برابر خوردگی و حتی آرماتورهای غیر فولادی و بالاخره استفاده از مواد افزودنی به منظور اصلاح ساختار بتن و مقاوم نمودن آن در برابر عوامل مهاجم، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان این روش‌ها استفاده از بازدارنده‌های خوردگی جهت کنترل خوردگی بتن به عنوان روشی موثر و مقرون به صرفه شناخته می‌شود. ولی بازده و عملکرد مناسب این روش به شناخت صحیح انواع بازدارنده‌ها و مکانیزم عملکرد آن‌ها وابسته است. در این مقاله مروری در ابتدا بتن و اجزاء سازنده آن و نقش آن‌ها در خوردگی بتن معرفی شده و سپس با تشریح مکانیزم خوردگی بتن انواع بازدارنده‌های خوردگی و مکانیزم عملکرد آن‌ها بررسی خواهند شد.

2- خوردگی بتن

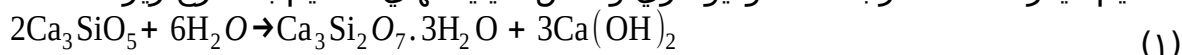
بتن معمولاً محافظ خوبی برای فولاد در برابر خوردگی است. محیط قلیایی بالا در بتن باعث تشکیل یک لایه چسبنده محافظ روی سطح فولاد شده که این لایه می‌تواند از فولاد در برابر خوردگی محافظت نماید. علاوه بر آن می‌توان بتن را به نحوی ایجاد نمود که دارای نفوذپذیری کم بوده و نفوذ مواد خورنده به داخل آن به حداقل برسد. نفوذپذیری کم باعث افزایش مقاومت الکتریکی بتن شده و شدت جریان خوردگی الکتروشیمیایی بتن را کاهش می‌دهد. این خاصیت ذاتی بتن سبب عدم وقوع خوردگی فولاد در اکثر سازه‌های بتنی می‌شود. ولی در صورتیکه بتن کیفیت خوبی نداشته و یا سازه‌های بتنی در محیط مورد استفاده به‌خوبی طراحی نشده باشند، خوردگی فولاد در بتن رخ خواهد داد. ممکن است علت خوردگی فولاد در بتن تغییرات ایجاد شده در شرایط محیطی و یا اختلاف شرایط کاری با شرایط پیش‌بینی شده در ابتدا باشد [۳]. همان‌طور که پیشتر بیان شد عمل اصلی مقاومت خوردگی فولاد در بتن تشکیل یک لایه روئین اکسیدی روی سطح آن است. این لایه روئین در محیط‌های خالی از یون کلر در pH بیشتر از 5/9 پایدار است ولی pH لازم برای حفظ این لایه با افزایش میزان یون کلر در محیط افزایش می‌یابد [۴]. یون کلر به عنوان متداولترین عامل تخریب لایه روئین روی سطح فولاد در بتن شناخته می‌شود [۴ و ۵].



2-1- اجزای سیمان و نقش آن‌ها در خوردگی بتن

شناخت اجزاء تشکیل‌دهنده سیمان و انواع سیمان می‌تواند کمک بزرگی به درک نقش سیمان در خوردگی آرماتور در بتن کند. در شیمی سیمان مرسوم است که آنالیز شیمیایی را براساس اکسیدهای موجود در سیمان گزارش کنند و معمول است که این اکسیدها را به‌صورت مخفف نشان دهند. به‌طور نمونه علامتهای مخفف برای اکسیدها و ترکیبات موجود در سیمان پرتلند در جدول ۱ نشان داده شده است [۶، ۷ و ۸].

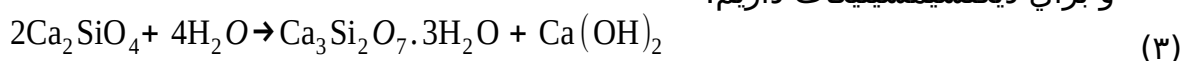
چهار فاز اصلی سیمان عبارتند از فاز تریکلسیمسیلیکات که آلیت نیز نامیده می‌شود، فاز دیکلسیمسیلیکات که بلیت نیز نامیده می‌شود، فاز تریکلسیمآلومینات و فاز فریت که یک فاز محلول جامد است و حاوی ترکیباتی چون C_2F , C_6AF_2 , C_4AF , C_6A_2F است [۶]. سیمان به محض تماس با آب واکنش می‌دهد. واکنش ترکیبات مختلف سیمان با آب را بطور کلی آب‌پوشی* مینامند. سرعت واکنش برای ترکیبات مختلف سیمان با آب متفاوت است. واکنش آلومیناتها و آلومینوفریتها در لحظات اولیه آب‌پوشی صورت می‌گیرد و نقش مهمی در شکلگیری سیمان ایفا می‌کند در حالیکه سیلیکاتها نقش اصلی را در مراحل آخر (یعنی سخت شدن سیمان) بازی می‌کنند [۷]. استحکام نهایی سیمان به‌خاطر سیلیکاتهاي کلسیم هیدراته است. رابطه استوکیومتری واکنش سیلیکاتهاي کلسیم به شرح زیر است:



این رابطه را میتوان به فرم زیر نیز نوشت:



و برای دیکلسیمسیلیکات داریم:



یا:



در واکنشهای فوق هیدروکسید تولید شده، علت محیط قلیایی بتن است. آب‌پوشی سیمان واکنشی گرمازا است. آب‌پوشی سیمان پرتلند گرمای واکنشی برابر 85 تا 100 کالری بر گرم دارد. سیمانهایی که C_3A و C_3S بیشتری دارند گرمای واکنش آب‌پوشی بیشتری دارند. سیمانهایی که درصد بیشتری C_3S دارند استحکام اولیه بیشتری دارند ولی چنانچه عمل‌آوری در رطوبت پیوسته باشد، استحکام با گذشت زمان، مثلاً شش ماه، برای سیمانهایی با درصد بالاتر C_3S بیشتر خواهد بود [۷].

C_3A موجب استحکام بخشیدن به سیمان در روزهای اولیه مرطوب شدن سیمان است زیرا از چهار ترکیب اصلی موجود در سیمان، C_3A است که زودتر از همه آب‌پوشیده می‌شود. درصد کمتر C_3A در سیمان از بسیاری جهات بهتر است. هر چه مقدار آن در سیمان کمتر باشد، حرارت آب‌پوشی آن کمتر خواهد بود، استحکام نهایی آن بیشتر خواهد بود و در مقابل حمله یونهای سولفات ایمنتر خواهد بود [۶]. یونهای سولفات با تریکلسیم-آلومینات واکنش داده و تولید تریکلسیمسولفواتلومینات آب‌پوشیده که به اترینجیت معروف است. اترینجیت حجمی بیش از دو برابر حجم C_3A دارد و این افزایش حجم موجب ترک خوردن بتن میشود [۷].

جدول ۱- اکسیدها و ترکیبات موجود در سیمان پرتلند [۶، ۷ و ۸].

* hydration



اکسید	نام متداول	علامت مخفف	ترکیب شیمیایی	نام متداول	علامت مخفف
CaO	آهک	C	SO ₃	انیدرید سولفوریک	S
SiO ₂	سیلیکا	S	MgO	اکسید منیزیم	M
Al ₂ O ₃	آلومینا	A	3CaO.SiO ₂	تری‌کلسیم سیلیکات	C ₃ S
Fe ₂ O ₃	آهن	F	2CaO.SiO ₂	دی‌کلسیم سیلیکات	C ₂ S
H ₂ O	آب	H	3CaO.Al ₂ O ₃	تری‌کلسیم آلومینات	C ₃ A
Na ₂ O	سودا	N	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	تتراکلسیم- آلومینوفریٹ	C ₄ AF
K ₂ O	پتاس	K	Ca(SO ₄).2H ₂ O	گچ	CS.2H

2-2- تاثیر ترکیب سیمان در حذف یون کلرید

تری‌کلسیم آلومینات در سیمان می‌تواند با محلول کلرید واکنش داده و کلریدها را با تشکیل $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ که ترکیبی نامحلول است، حذف نماید. رابرتس و همکاران نشان دادند که در حضور 4/1 درصد وزنی کلرید کلسیم، خوردگی سیمهای فولادی در سیمان تیپ یک با ۹ درصد C_3A بسیار کمتر از خوردگی سیمهای فولادی در سیمان تیپ پنج با ۱ درصد C_3A است [۸]. در این ارتباط هر چه محتوای C_3A یک سیمان بیشتر باشد قادر به حذف مقدار بیشتری کلرید است. رابرتس و همکاران در آزمایش‌های دیگری نشان دادند که محتوای C_4AF سیمان تأثیری در حذف کلریدها ندارد. با محاسبات استوکیومتری می‌توان نشان داد که اگر دو درصد وزنی سیمان از $CaCl_2.2H_2O$ (معادل 4/1 درصد وزنی سیمان از $CaCl_2$) به آب مخلوط بتن افزوده شود 4/3 درصد C_3A در سیمان لازم است تا تمام کلریدها را به صورت $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ حذف نماید، ولی در سیمان فقط کلریدها مصرف کننده آلومیناتها نیستند بلکه سولفاتها نیز با C_3A واکنش می‌دهند. از آنجائیکه معمولاً 5% گچ ($CaSO_4.2H_2O$) جهت تنظیم زمان گیرش به سیمان اضافه می‌کنند، سولفاتها همیشه در سیمان وجود دارند و رقابتی بین سولفاتها و کلریدها جهت مصرف C_3A بوجود می‌آید. شوايت ترتيب تركيب شدن آلومیناتها را در خمیر سیمان حاوی هیدروکسید کلسیم، گچ و کلرید کلسیم مورد بررسی قرار داده و نتیجه گرفت که ابتدا تری‌سولفوآلومینات هیدرات به وجود می‌آید تا زمانیکه یونهای سولفات تمام شوند. سپس کلروآلومینات هیدرات تشکیل می‌شود تا کلریدها تمام شوند و بعد منوسولفوآلومینات هیدرات از تری‌سولفوآلومینات هیدرات و آلومینات اضافه، تشکیل میشود. از نقطه نظر استوکیومتری، 7/2% C_3A لازم است تا 5% گچ موجود در سیمان را به تری‌سولفوآلومینات هیدرات تبدیل کند و 4/3% از C_3A لازم است تا 4/1% $CaCl_2$ افزوده شده به سیمان را حذف کند. بنابراین برای جلوگیری از خوردگی آرماتورها در بتن توسط یون کلرید بیش از شش درصد C_3A در سیمان لازم است. در حالیکه سیمان تیپ پنج و حتی تیپ دو این معیار را رعایت نمی‌کنند. فقط سیمان تیپ یک و سه که بیش از شش درصد C_3A دارند در حذف کلریدها موثر می‌باشند و جلوی خوردگی آرماتورها را می‌گیرند. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که در محیطهایی که هم سولفات و هم کلرید وجود داشته باشند چون سولفاتها بطور انتخابی اول با C_3A ترکیب می‌شوند مقدار کمتری از C_3A برای حذف کلرید باقی می‌ماند [۸]. بنابراین در محیط دریا که هم سولفات موجود است و هم کلرید، انتظار میرود خوردگی آرماتورها بیش از دیگر



محیطها باشد. ولی گاهی عکس این مطلب مشاهده میشود در چنین مواردی تشکیل کربنات کلسیم روی سطح بتن سبب جلوگیری از ورود یونهای دیگر از آب دریا به داخل بتن میشود. هرگاه بیکربناتها در آب دریا موجود باشند با هیدروکسید کلسیم موجود در بتن واکنش داده و کربنات کلسیم تشکیل میشود [۸].

2-3- بررسی مکانیزم های خوردگی فولاد در بتن

زمانیکه آرماتور در بتن خورده میشود، فرایند خوردگی آن شبیه به انتقال الکتریسیته در یک باطری معمولی است. در یک باطری و همچنین زمانیکه فولاد خورده میشود، یک فلز حل شده و منجر به تولید یک جریان کوچک بین قطب مثبت و قطب منفی میگردد [۵]. خورده شدن آرماتورهای بتن از دو جهت امکان آسیب پذیری بتن مسلح را فراهم میآورد. اول آنکه استحکام مکانیکی آرماتورها را کاهش میدهد و دوم آنکه واکنش خوردگی آرماتورها همراه با تولید محصولات است که حجم بسیار زیادی نسبت به مواد اولیه واکنش یعنی فولاد دارد. این افزایش حجم آرماتورها، فشار زیادی در داخل بتن ایجاد میکند که در نهایت منجر به ایجاد ترک در بتن میگردد. مورد اول خصوصاً برای بتنهای مسلح با فولاد از پیش تنیده شده مهم است. مورد دوم در اکثر موارد نقش اصلی در تخریب سازه را ایفا میکند [۹]. فاکتورهایی که بر سرعت خوردگی فولاد در بتنهای مسلح تأثیرگذاراند عبارتند از [۱۰]:

- 1- غلظت عوامل شیمیایی مضر نظیر مانند کلریدها، اسیدها و سولفاتها
- 2- وجود رطوبت و اکسیژن
- 3- دانسیته و نفوذ پذیری بتن
- 4- ضخامت پوشش بتنی روی فولاد

در خوردگی الکتروشیمیایی یک انتقال جریان الکتریکی و همچنین یک (یا بیشتر) فرایند شیمیایی نیاز است تا فلز خورده شود. این انتقال جریان الکتریکی به دلیل اختلاف پتانسیل بین قسمتهای مختلفی که به هم اتصال الکتریکی دارند به وجود میآید و هر چه این اختلاف پتانسیل بیشتر باشد انتقال جریان بیشتر خواهد شد [۵]. در خوردگی بتن واکنش کاتدی بستگی به میزان دسترسی به اکسیژن و pH در مجاورت سطح فولاد دارد. بطور کلی، احیاء اکسیژن واکنش اصلی کاتدی در بتن است. چرا که بتن pH بالایی دارد و اکسیژن از لحاظ ترمودینامیکی پتانسیل بیشتری از یون هیدروژن برای اکسایش فولاد دارد [۱۱]. در زمان خوردگی فولاد موجود در بتن، یک ناحیه بسیار کوچک قطب مثبت (آند) است و ناحیه بسیار بزرگ دیگر قطب منفی (کاتد) است. جریان خوردگی از قسمت آندی فولاد به خارج از آن جاری شده و از طریق بتن به قسمتی از فولاد که خوردگی در آن اتفاق نمیافتد، یعنی کاتد داده میشود. فولاد در قسمت آندی حل میشود و سرانجام به صورت اکسید آهن در آن قسمت باقی میماند [۵]. برای فولاد موجود در بتن انتقال یونی از درون بتن انجام میگیرد و در نتیجه نمیتوان مدار ایجاد شده برای فرایند خوردگی را درون سازه قطع کرد. در عوض میتوان با استفاده از یک آند فداشونده (و یا اعمال جریان) الکترون لازم جهت انجام واکنشهای کاتدی را تأمین کرد و به عبارتی تمام فولاد موجود در بتن را به قطب مثبت یعنی کاتد تبدیل کرد [۵].

بیشترین شیب پتانسیل بین قسمتهای مختلف فولاد در بتن به دلیل وجود تفاوتی فیزیکی و غیر یکنواختی در سطح آرماتور (فولادهای متفاوت، جوشها، قسمتهای فعال روی سطح فولاد، حضور اکسیژن و میزان کلر) است. این شیب پتانسیل سبب انتقال جریان الکتریکی قابل توجهی شده و نیرو محرکه خوردگی است [۵]. حضور لایه روئین روی سطح فولاد میتواند با جلوگیری از تماس مسقیم فولاد و محیط خورنده نرخ خوردگی را کاهش دهد. دو مکانیزم وجود دارند که میتوانند شکسته شدن لایه روئین در محیطهای قلیایی قوی را توضیح دهند:

- 1- کاهش درجه بازی به علت شسته شدن مواد قلیایی به وسیله آب و یا خنثی شدن جزئی توسط دی اکسید کربن یا دیگر مواد اسیدی [5].



2- واکنشهای الکتروشیمیایی درگیر با یونهای مهاجم (معمولاً کلر) که در حضور اکسیژن نقش کاتالیزوری دارند [5].

کاهش درجه بازی توسط واکنش بتن با دی اکسید کربن (که در هوا موجود و هم محلول در آب است) شامل واکنشهای خنثی سازی هیدروکسیدهای سدیم و پتاسیم و سپس سیستمهای کلسیمی موجود در ساختمان بتن است. به این فرایند کربناسیون گویند و این واکنش به آرامی به درون بتن پیشروی میکند و سبب کاهش درجه بازی و از بین رفتن لایه روئین آرماتور میشود. سرعت پیشروی بستگی به کیفیت بتن و عوامل دیگری دارد [5]. کربناسیون، واکنش CO_2 و CO موجود در هوا با مواد قلیایی موجود در بتن به تدریج سبب کاهش pH بتن میشود. زمانی که pH بتن کمتر از 5/9 شد تخریب لایه روئین آغاز می شود [4].



در مکانیزم دوم لایه روئین روی آرماتور توسط واکنش الکتروشیمیایی درگیر با یونهای کلر و اکسیژن شکسته میشود. یونهای کلر ممکن است از طریق دوباره حل شدن نمکها (انهایی که در تماس با محیطهای دریایی قرار دارند) و یا از طریق استفاده از مواد افزودنی که شامل کلریدها باشند، وارد بتن شوند [11,4].

2-4- درجه بازی و غلظت کلر

محیط شیمیایی با درجه بازی بالای بتن سبب تشکیل لایه روئین اکسیدی و هیدروکسیدی میشود که کیفیت این لایه بستگی به درجه بازی و یا pH محیط دارد. میزان درجه بازی بتن بستگی به مقدار محصولات بازی قابل انحلال در آب موجود در آن دارد. مهمترین این محصولات انحلال پذیر هیدروکسید کلسیم است و خاصیت قلیایی بتن متأثر از آب اشباع از آهک مورد استفاده در ساخت آن است (pH حدود 4/12 و مقدار آن با توجه به دما متغیر). علاوه بر اینها وجود مقادیر اندکی از اکسیدهای سدیم و پتاسیم در سیمان سبب افزایش میزان pH تا 2/13 و بیشتر از آن خواهد شد [5]. هر چند با افزایش مقدار pH کیفیت و ضخامت لایه روئین آرماتور بیشتر میشود ولی حضور یونهای کلر سبب از بین رفتن این لایه میگردد. حضور کلر در بتن میتواند به دلیل اضافه کردن تسریع کنندهها (کلرید کلسیم) و یا از طریق آلوده شدن مخلوط بتن باشد، اما معمولاً یونهای کلر از طرق منابع خارجی مانند دوباره آب شدن نمکها و محیطهای دریایی وارد بتن میشوند [5]. گرچه یونهای کلر در ملات سیمانی انحلال پذیر میباشند اما بیشتر آنها در فاز مایع ملات سیمانی حل نمیشوند. علت این امر واکنش کلر با سولفوآلومیناتهای هیدراته موجود در ملات سیمانی و تشکیل ترکیبات کلروآلومینات تریکلسیمی است. این موضوع نشان دهنده آن است که % 90-75 کلر موجود در ملات سیمانی در ترکیبات کلروآلومیناتی حضور دارد و قادر به اثر گذاری بر روی آرماتور نیست [5]. ارتباط بین آغاز خوردگی آرماتور و میزان pH و غلظت کلر در محیط بدون تعیین دانهبندی و نوع سیمان و مقدار آن کاملاً مشخص نیست. برای ایجاد خوردگی در آرماتور در محیط پر اکسیژن لازم است میزان کلر به یک حد بحرانی برسد و تا زمانی که مقدار آن به حد بحرانی نرسد خوردگی اتفاق نمیافتد (جدول ۲) [5]. همانطور که دیده میشود، مقدار بحرانی در منطقه وسیعی قرار میگیرد. یکی از دلایل این امر این است که چون محقق زمان آغاز خوردگی در آرماتور، میزان کلر را محاسبه میکند و ممکن است در مقادیری کمتر از مقدار محاسبه شده میزان کلر برای انجام واکنشهای کاتالیزوری کافی بوده ولی به دلیل پایین بودن سرعت خوردگی، خوردگی در آرماتور قابل مشاهده نبوده است بنابراین پنداشته میشود خوردگی هنوز آغاز نشده است. با توجه به مشاهدات فوق ممکن است تصور کنیم بدست آوردن حد بحرانی میسر نیست. مقدار حد بحرانی هرچه باشد تأثیر قابل توجه ساختار بتن و محیط روی آن کاملاً واضح است [5]. تأثیر میزان یون کلر و میزان pH بر سرعت خوردگی در شکل ۱ نشان داده شده است [13].

براساس دادههای تجربی که هاسمان بدست آورد نسبت کلرید به قلیابیت دارای حدی است که برای شروع خوردگی باید از آن گذشت. آزمایشات او حد نسبت فعالیت یون کلر

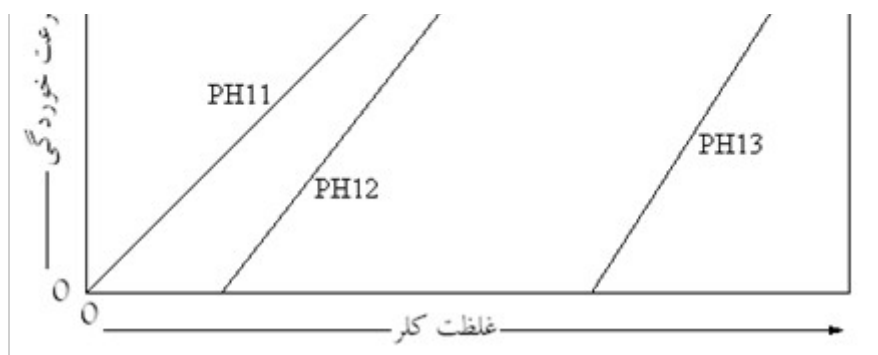


به یون هیدروکسیل را 6/0 نشان می‌دهد. بنابراین میزان کلرید لازم جهت آغاز خوردگی بستگی به pH مایع خمیر سیمان دارد. در pH کمتر از 5/11 خوردگی بدون حضور یون کلرید نیز آغاز می‌شود. در pH بیشتر از 5/11 مقدار معینی کلرید جهت آغاز خوردگی لازم است و این مقدار با افزایش pH در سطح تماس فولاد با سیمان، افزایش می‌یابد (شکل ۱). کلرید کلسیم ممکن است pH مایع خمیر سیمان را مقداری بکاهد. کلرید سدیم pH مایع را بخاطر واکنش کلرید با فازهای هیدراته آلومینا، اضافه می‌کند. در شکل ۲ رابطه pH با میزان کلر جهت شروع خوردگی در بتن را نشان داده شده است [13].

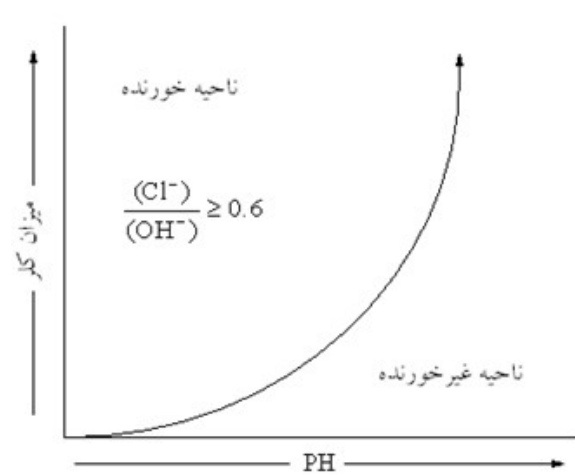
جدول ۲- حد بحرانی یون کلر در سیمان جهت وقوع خوردگی در بتن

درصد کلر موجود در سیمان	منبع
0.40	Wiegler
0.36	BS CP11 1979
0.20	Clear
0.20	Knofel
0.10-0.15	ACI Committee 201
0.10	Vassie

Source: Klinghofer (1994)



شکل ۱- اثر غلظت یون کلر و pH بر خوردگی بتن





شکل ۲- ارتباط بین pH و میزان کلر لازم جهت خوردگی بتن

در انگلستان احتمال بروز خوردگی آرماتورها در بتن را به صورت زیر طبقه بندی کرده‌اند:

- 1- اگر وزن کلرید موجود در بتن کمتر از 4/0 درصد وزن سیمان باشد احتمال وقوع خوردگی کم است.
- 2- اگر وزن کلرید موجود در بتن 4/0 تا 1 درصد وزنی سیمان باشد احتمال وقوع خوردگی متوسط است.
- 3- اگر وزن کلرید موجود در بتن بیش از 1 درصد وزن سیمان باشد احتمال خوردگی زیاد است.

اداره بزرگراه‌های آمریکا، مقدار بحرانی یون کلرید را جهت خوردگی 2/0 درصد وزن سیمان اعلام کرده و مقرر داشته است که اگر مقدار یون کلر موجود در سطح پل کمتر از 15/0 وزن سیمان باشد هیچ خطری از جانب خوردگی آنرا تهدید نمی‌کند، در صورتی که اگر مقدار آن بیشتر از 3/0 درصد وزن سیمان باشد بایستی سطح پل را تعویض کرد [13].

2-5- فرایند نفوذ یون کلر

یون کلر به عنوان مهمترین عامل خرابی و ایجاد خوردگی در بتن شناخته شده است [10]. مطالبی که در پیش ذکر شد مربوط به یونهای کلریدی بود که به هنگام اختلاط بتن تازه داخل آن راه یافته‌اند. گاهی کلریدها از خارج به داخل بتن نفوذ می‌کنند. نفوذ یون کلر به بتن پدیده کندي است. لرج نشان داد که در سیمان فقط تریکلسیم‌آلومینات‌هایی که به کلسیم‌آلومینات آب پوشیده تبدیل می‌شوند، می‌توانند کلریدها را حذف کنند و آنهایی که به سولفوآلومینات هیدرات تبدیل شده‌اند دیگر قادر به واکنش با کلریدها نیستند [7]. از طرفی محققین دریافتند که میزان خوردگی در اثر کلریدهایی که از خارج به بتن نفوذ می‌کنند بیشتر از میزان خوردگی است که همان مقدار کلرید به هنگام ساختن بتن به اجزاء آن اضافه شود [13]. احتمال می‌رود این اثر به خاطر واکنش کلریدها با C_3A موجود در سیمان تازه باشد. کلریدهایی که از خارج به بتن سخت شده نفوذ می‌کنند تریکلسیم‌آلومیناتی سر راه خود نمی‌بینند [7]. بسیاری از بناها در معرض نمکهای محلول هستند. در ابتدا به نظر می‌رسد که این تماس مضر نیست ولی به مرور زمان نشانهای ماند ترک و ورقه ورقه شدن مشاهده می‌شود. بنابراین انجام آزمایشاتی برای شناخت و درک چگونگی فرایند نفوذ کلر در بتنهای مسلح ارزشمند است [4].

2-6- بتن بدون ترک

در نگاه اول، بتن یک ماده جامد غیر قابل نفوذ به نظر می‌رسد. اما با استفاده از میکروسکپ در بتن لایبرنت‌های ظریفی دیده می‌شود که ناشی از تخلخلها و حفره‌های بین سیمان و ذرات شن و ماسه می‌باشند. درجه تخلخل به کیفیت و دانسیته بتن بستگی دارد [4]. به علت وجود این تخلخلها، مایعات قادرند به داخل نفوذ کنند و مواد آلوده کننده مانند یونهای کلر را با خود به داخل جمل کنند. در زمانهای طولانی، غلظت یونهای کلر در بتن را میتوان از قانون فیک به دست آورد [4]. در حالت یک بعدی که در شکل ۳ نشان داده شده است، قانون فیک را میتوان به صورت زیر نشان داد [4]:

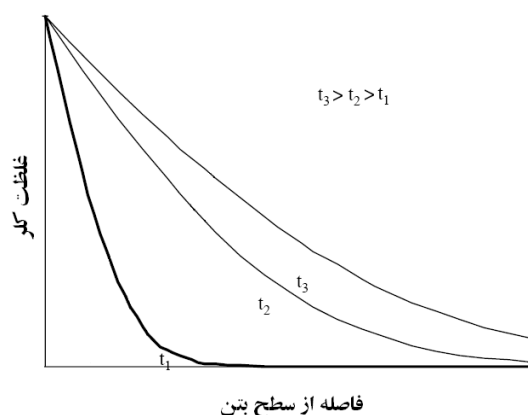
$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \quad (6)$$

به طوریکه:

$C(x,t)$: غلظت کلر در عمق x و زمان t

C_0 : غلظت کلر سطح (lb/yd^3 یا kg/m^3)

erf : تابع خطا

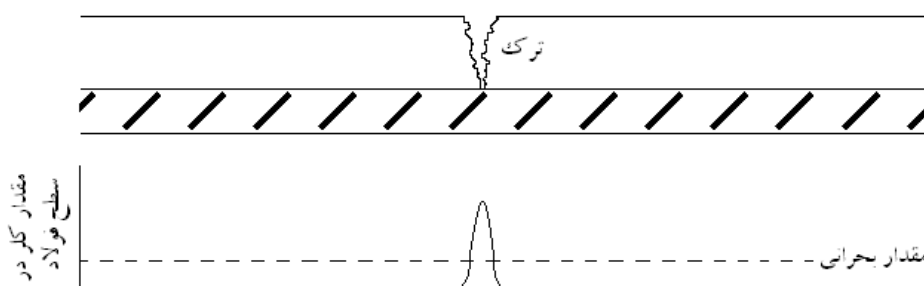


شکل ۳- تغییرات غلظت کلر نفوذ کرده به درون بتن بر حسب تابعی از فاصله از سطح بتن و زمان

با توجه به این توضیحات مشاهده میشود که غلظت کلر در بتن تمایل دارد به میزان غلظت آن در سطح برسد. بنابراین انتظار میرود که غلظت کلر در نزدیکی سطح بیشتر باشد و همچنین با افزایش زمان غلظت کلر در هر نقطه دلخواه در بتن افزایش یابد. بتن با ضریب نفوذ کمتر، زمان طولانی‌تری را برای حفاظت آرماتور در یک عمق مشخص را فراهم میکند [4].

2-7- اثر ترکها

بتنها معمولاً دارای ترکهایی هستند که تا نزدیکی آرماتورها پیشروی کرده‌اند. همانطور که در رابطه با کربناسیون مطرح شد، سطح فولاد در ناحیه ترک، دارای شرایط محیطی خاصی است که بسیار سریعتر از بقیه سطح آرماتور تغییر میکند. مقاومت به نفوذ در داخل ترک در مقایسه با پوشش بتنی بسیار ناچیز است و در سیکل تر و خشک شدن همچنانکه آلودگی کلریدی نیز وجود داشته باشد، بعد از مدتی غلظت Cl^- در ناحیه رأس ترک به یک مقدار بحرانی میرسد. پروفیل غلظتی کلر در طول آرماتور در شکل ۴ نشان داده شده است [12]. سطح آرماتور در ناحیه ترک، لایه روئین خود را از دست داده و خوردگی انتشار مییابد. البته سرعت خوردگی در نوک ترک بستگی به پهنای ترک و کیفیت پوشش بتنی دارد [12].



شکل ۴- پروفیل غلظتی کلر در طول آرماتور

3- روش های محافظت از خوردگی بتن های مسلح

روشهای مختلفی جهت حفاظت بتن در برابر خوردگی وجود دارد اما با توجه به شرایط محیطی تنها از تعدادی از آنها میتوان به عنوان روشهای عملی استفاده کرد. از جمله این روشها میتوان به استفاده از آرماتورهای آلیاژی، استفاده از پوششهای بتن، استفاده از بازدارندهای خوردگی، حفاظت کاتدی و غیره نام برد [14].



3-1- استفاده از آرماتورهای آلپازی

در ساخت بتن های مسلح شده، از آرماتورهای فولادی با درصد کربنهای مختلف استفاده میشود. گزارش شده است که مشکلات ناشی از خوردگی فولادهای کربن متوسط ($0.4\% - 0.5\%$ درصد کربن) در اتمسفرهای صنعتی 20 الی 40 درصد کمتر از فولادهای پرکربن ($0.5\% - 0.8\%$ درصد کربن) است. منگنز در فولادهایی که دارای مس کمی هستند (کمتر از 0.05% درصد)، تأثیر مثبتی دارد. مشخص شده است که اگر آرماتورهای فولادی بکار گرفته شده در بتن های مسلح دارای 0.3% درصد منگنز باشند، مقاومت زیادی در محیطهای دریایی و برای زمانهای طولانی در برابر خوردگی از خود نشان میدهند. در صورتیکه فولاد حاوی 0.3% درصد سیلیکون باشد، مقاومت خوبی در برابر محلولهای نمکی بالا خواهد داشت اما بایستی مراقب بود تا این مقدار به 1 درصد نرسد چرا که این مقادیر باعث افزایش خوردگی و پیشرفت آن میشود. لازم به ذکر است اگر چه استفاده از آرماتورهای پرآلپازی و بکارگیری فلزات مقاوم در برابر خوردگی در جلوگیری از خوردگی موثر میباشد اما در کنار این مسائل باید هزینهها و مقرون به صرفه بودن اقتصادی نیز مورد بررسی قرار گیرد تا در نهایت بتن مسلح تهیه شده از نظر مسائل فنی-اقتصادی بهینه باشد [14].

3-2- استفاده از پوششهای بتن

در صورتیکه بتن روی فولاد دارای کیفیت و ضخامت کافی باشد تا هر گونه نفوذ دی اکسید کربن و کلرید را به سطح فولاد کاهش دهد، در این صورت خوردگی آرماتورهای فولادی کاهش مییابد. در ضمن اگر نسبت آب به سیمان تا حد ممکن پایین نگه داشته شود، نفوذ پذیری بتن به حداقل میرسد. آیین نامه ACL ضخامت پوشش را برای بتنهایی که در مجاورت آب دریا قرار دارند برابر 75 میلیمتر اعلام کرده است. آیین نامه بتن ایران حداقل پوشش در تیرها و ستون ها را برابر 75 میلیمتر و در دیوارها را 60 میلیمتر توصیه کرده است. اگر چه این روش برای کاهش مسئله کربناسیون بکار میآید اما ممکن است برای جلوگیری از خوردگی ناشی از کلرید کافی نباشد؛ اول اینکه کلرید ممکن است از قبل به مخلوط اضافه شده باشد بنابراین از همان اول ممکن است در مجاورت فولاد وجود داشته باشد. دلیل دوم این است که در مورد محیطهای دریایی، خاکهای کلردار و یا در مواردی که از نمکهای حاوی کلر برای ذوب یخ استفاده میشود، اطمینان از عملکرد محافظتی ضخامت و کیفیت بتن روی خوردگی فولاد بسیار مشکل و غیر ممکن است [14].

3-3- استفاده از حفاظت کاتدی

در اوایل دهه 1960 میلادی، حفاظت کاتدی بر روی پایههای بتنی یک پل در یکی از بزرگ راهها در ایالت متحده و کانادا اعمال شد. هدف از اعمال این سیستم جلوگیری از خوردگی در اثر یونهای کلر بود. پس از این موفقیت، استفاده از سیستمهای حفاظت کاتدی و بخصوص روش اعمال جریان، جهت جلوگیری از زوال بتنهای مسلح در آمریکا و کانادا بسیار افزایش یافت. در حال حاضر استفاده از سیستمهای فوق در کشورهای همچون انگلستان، استرالیا و سایر کشورهای پیشرفته صنعتی نیز فراوان است. اصول سیستمهای حفاظت کاتدی بر این اساس استوار است که اگر یک سازه در یک الکترولیت قرار گرفته و دارای یک سرعت خوردگی باشد، در صورتیکه پتانسیل سازه فوق در الکترولیت مزبور به پتانسیل مدار باز برسد، سرعت خوردگی کاهش یافته و میتواند تا سرعتهای بسیار پایین کاهش یابد. در حالت کلی و پس از نصب سیستم حفاظت کاتدی، شرایطی فراهم میشود که یک پیل الکتروشیمیایی تشکیل شود. این پیل از سه قسمت تشکیل شده است: آند، کاتد و الکترولیت. منظور از آند، همان آندهایی است که با توجه به نوع سیستم حفاظت کاتدی انتخاب میشوند. این آندها میتوانند منیزیم، روی، آلومینیوم، فروسیلیکون، گرافیت، تیتانیوم یا پوشش اکسیدی و غیره باشند. کاتد نیز آرماتورهای فولادی داخل بتن بوده و زمینه بتنی نیز نقش الکترولیت را بازی میکند. با توجه به خوردگی در بتنهای مسلح ناشی از تبدیل آهن به یون و آزاد شدن الکترون است، در سیستم حفاظت کاتدی آندهای نصب شده، الکترون لازم جهت واکنشهای کاتدی را فراهم کرده و



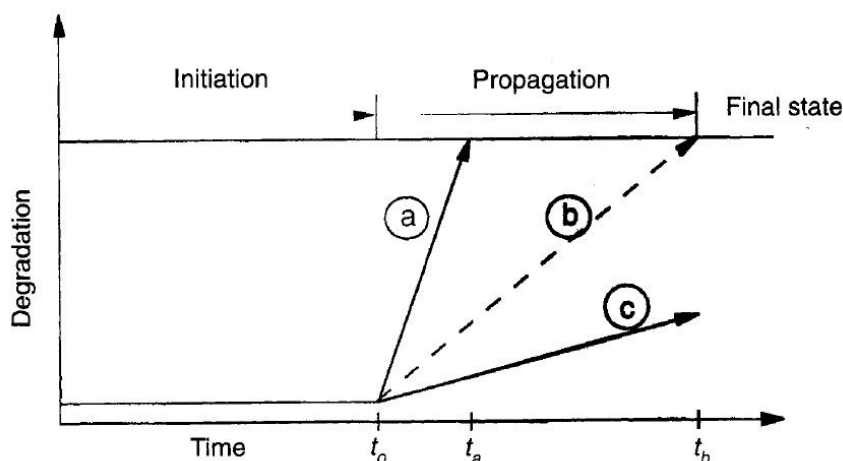
دیگر نیازی به خورده شدن فولاد جهت تامین الکترون مورد نیاز واکنش‌های کاتدی نیست [14].

3-4- استفاده از بازدارنده‌ها بر روی آرماتورها

یکی از راه کارهای جلوگیری از خوردگی، استفاده از مواد افزودنی بازدارنده خوردگی است. مواد افزودنی بازدارنده خوردگی مانند نیتريت کلسیم و نیتريت سدیم بیش از دو دهه است که مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مواد در هنگام ساخت مخلوط بتن به آن اضافه شده و با یونهای آهن در سطح آرماتور وارد واکنش می‌شود و لایه‌خشی تشکیل می‌دهد. این لایه خشی قادر است حتی در برابر غلظت مشخصی از یونهای کلر پایداری خود را حفظ کند. بازدارنده‌های خوردگی به دو صورت عمل می‌کنند، یا از طریق افزایش آستانه غلظت مواد مهاجم، برای ایجاد خوردگی و یا از طریق کاهش نرخ خوردگی پس از آغاز خوردگی عمل میکنند [15].

4- انواع بازدارنده‌ها مورد استفاده جهت مقابله با خوردگی بتن

طول عمر یک سازه بتنی مسلح، همانطور که توسط توتی در شکل ۵ شرح داده شده است [۱۶]، شامل ۲ مرحله است: مرحله اول یا زمان نهفتگی که در آن یون کلر و Co در مقادیر کافی جهت از بین بردن لایه روئین به درون بتن نفوذ می‌کنند، و سپس مرحله دوم یا دوره فعال شدن خوردگی از t_0 تا زمانی که ایمنی یا دوام سازه تحت تاثیر قرار میگیرد را شامل میشود. طول این دوره با عوامل موثر در افزایش سرعت خوردگی (در دسترس بودن اکسیژن، رطوبت نسبی، درجه حرارت) و توانایی پوشش بتنی در برابر تحمل فشارهای داخلی تعیین میشود [1۷].



شکل ۵- مراحل تخریب یک سازه بتنی مسلح

در شکل ۵ بازدارنده‌ها می‌توانند موادی باشند که بر وارد شدن کلرایدها و Co از محیط تاثیر می‌گذارند (میزان یون، میزان ورود اکسیژن محلول برای حفظ واکنش کاتدی، مقاومت الکتریکی بتن و غیره). یون‌های هیدروکسیل به عنوان بازدارنده اصلی فولاد در بتن عمل میکنند. بازدارنده‌ها مورد استفاده جهت کاهش خوردگی فولاد در محلولهای اسیدی یا خشی می‌توانند به‌صورت زیر طبقه بندی شوند [18,19,20]:

- 1- بازدارنده‌های جذب سطحی که بطور خاص بر واکنشهای جزئی آندی یا کاتدی فرایند خوردگی یا هر دو واکنش عمل میکنند.
- 2- بازدارنده‌هایی که سبب تشکیل لایه ای می‌شوند که کم و بیش سطح را مسدود می‌کنند.
- 3- بازدارنده‌هایی که باعث تسهیل تشکیل و افزایش پایداری لایه روئین روی فولاد می‌شوند



ولی درباره بازدارنده های خوردگی فولاد در بتن، شرایط کاملا متفاوتی باید در نظر گرفته شود. فولاد در بتن معمولا منفعل است و توسط یک لایه از اکسید و یا هیدروکسیدهای تشکیل شده به صورت خودجوش در محلول قلیایی محافظت میشود (لایه روئین). بنابراین، عمل مکانیکی بازدارنده های خوردگی برای مقابله با خوردگی یکنواخت نیست بلکه برای مقابله با خوردگی حفره ای یا موضعی یک فلز منفعل، ناشی از وجود یون های کلراید یا کاهش pH است. بنابراین بدیهی است که سابقه طولانی و اثبات شده از بازدارنده ها در برابر خوردگی در محیط اسیدی یا خنثی نمیتواند زمینه ای را با فرض اینکه ترکیبات مشابه باید برای فولاد در بتن کار کند برای این امر فراهم کند. در واقع، بازدارنده های خوردگی حفره ای بسیار کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است.

بازدارنده ها برای خوردگی حفره ای می توانند به صورت زیر عمل کنند [21,22]:

- 1- توسط یک فرایند جذب سطحی رقابتی بین بازدارنده و یون کلر (کاهش مقادیر کلر موثر در سطح محافظ و غیر فعال)
- 2- تنظیم pH در محل ایجاد حفره
- 3- با نفوذ رقابتی یونهای بازدارنده و یون کلر به داخل حفره به طوریکه درون حفره pH کم و مقدار یون کلر زیاد که لازمه پایداری رشد حفره هستند تامین نشود

علاوه بر این، باید در نظر گرفت که بازدارنده های تجاری غالبا مخلوط چندین ترکیب هستند، بطوریکه میتوان بیش از یک عمل مکانیکی را درگیر کرد که شناسایی آن دشوار است. این امر منجر به مشکلات اساسی در ارزیابی مستقل از بازدارنده های خوردگی می-شود که در سیستم های تعمیر بتن تجاری در دسترس هستند.

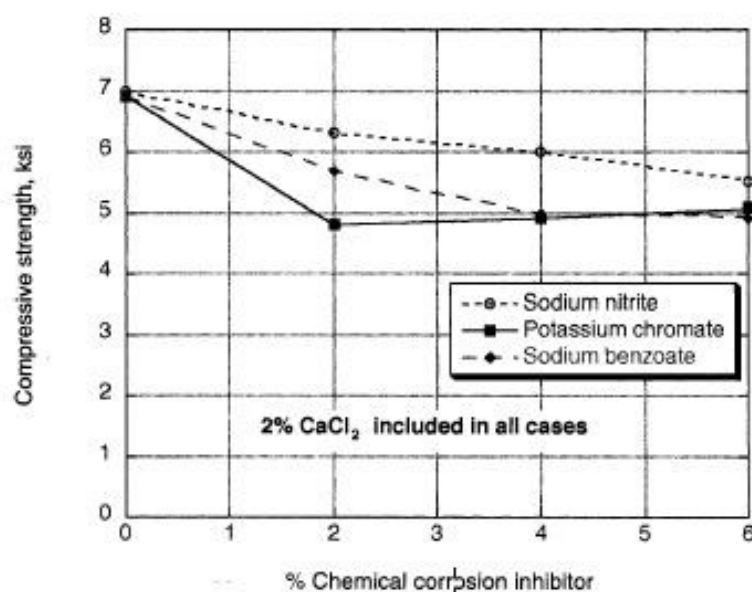
بازدارنده اصلی فولاد در بتن یون هیدروکسید (OH) است که در غلظت بالایی در منافذ بتن بصورت محلول موجود است و باعث تشکیل یک لایه از هیدروکسید/اکسید در سطح فولاد می شود (لایه روئین). در حالی که بازدارنده های متعددی تاکنون برای خوردگی بتن پیشنهاد شده است، فقط گروه کوچکی از آنها مورد بررسی قرار گرفته اند زیرا لزوم اطمینان از حفاظت کافی در برابر خوردگی بدون تغییر در خصوصیات فیزیکی و مکانیکی بتن و به دست آوردن حلالیت کافی در محلول اشباع از Ca^{2+} بطور قابل توجهی انتخاب های موثر را محدود میکند. مطالعات قدیمی در مورد مواد شیمیایی که از بروز خوردگی حفره ای جلوگیری میکند، بطور عمده بر روی بازدارنده های خوردگی آندی، به ویژه کلسیم نیتريت، سدیم نیتريت، کلرید قلع، سدیم بنزوات و برخی دیگر از نمکهای سدیم و پتاسیم متمرکز شده است (مانند کرومات) [۲۳، ۲۴، و ۲۵]

1-4- بازدارنده های غیر آلی (نیتريت ها)

تاکنون بازدارنده های نیتريتی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. اولین منبع مورد تحقیقات بازدارنده های نیتريتی مورد استفاده در بتن به اواخر دهه 50 میلادی باز میگردد [27]. در روسیه (و احتمالا در سایر کشورها) مخلوط $CaCl_2$ و NO_2^- ، NO_3^- به عنوان ترکیبات ضد یخ استفاده میشدند. از آن زمان تاکنون تحقیقات بی شماری با تکنیکهای آزمایشگاهی متفاوتی در ملات و در بتن، با متمرکز شدن بر اثر بازدارندگی سدیم نیتريت یا کلسیم نیتريت اضافه شده به آب انجام شده است.

تأثیر نیتريت ها بر خواص بتن

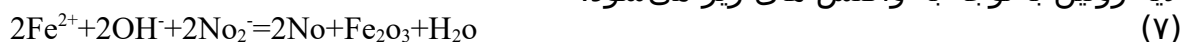
هنگامی که نیتريت سدیم در غلظت های بین 2 تا 6% به بتن متصل می شود، سبب از بین رفتن استحکام فشاری متوسط تا شدید (40-20 درصد) میشود [28,29,30,31]. هم چنین نتایج مشابهی برای کرومات پتاسیم و بنزوات سدیم ارائه شده است. سدیم نیتريت خطر بروز واکنش های قلیایی (AAR) را افزایش میدهد. نیتريت کلسیم که از سال 1970 به عنوان یک ماده افزودنی تجاری معرفی شده است، به عنوان یک کاتالیزور متوسط عمل می کند و بطور معمول به افزودن آب به عنوان یک عامل کاهنده و کندساز در مخلوط بتن نیاز دارد. این بازدارنده باعث افزایش استحکام فشاری بتن شده و هیچ گونه حساسیتی به (AAR) گزارش نشده است. چنین تأثیرگذاری به اثرات مختلف کاتیون ها در دو نمک نسبت داده شده است [32,33,34,35]. (شکل ۶)



شکل ۶- اثر درصد بازدارنده بر استحکام فشاری بتن [16]

مکانیزم عمل نیتریتها

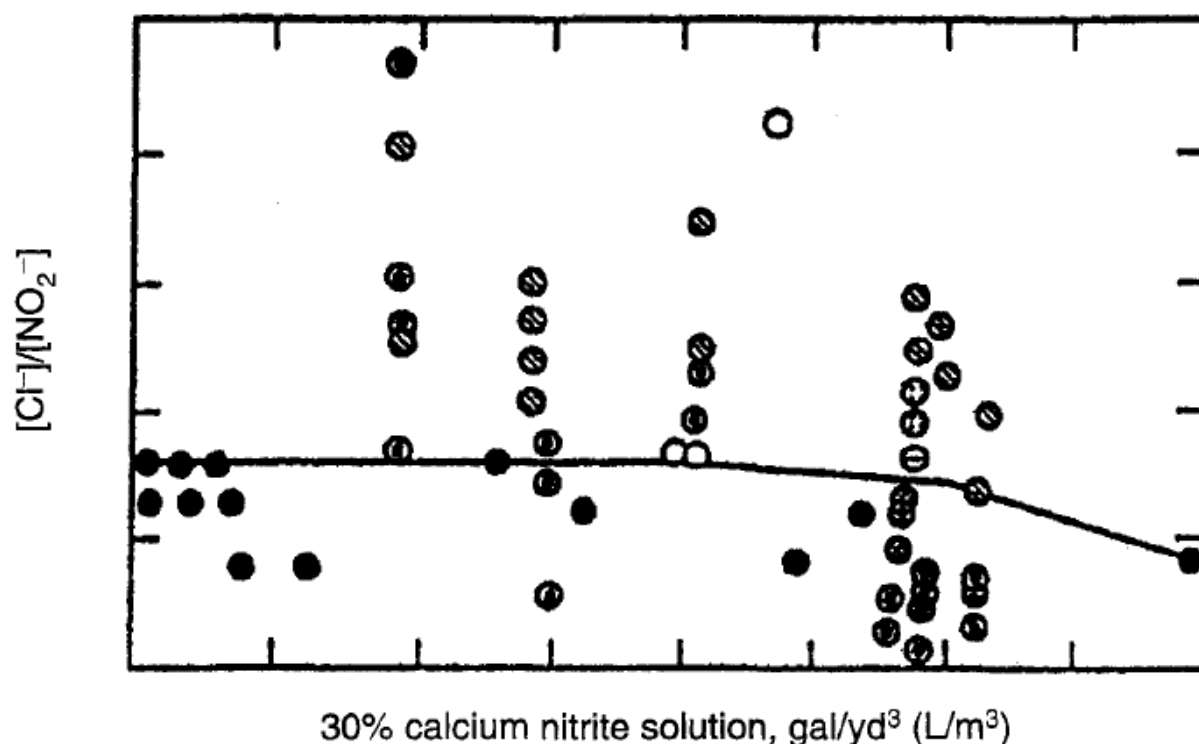
لایه روئین روی آرماتور داخل بتن که با pH بالا تشکیل شده است، توسط یونهای کلر یا کربناتسیون میتواند از بین برود. در فرایند خوردگی، یونهای آهن (II) یا فرروس تشکیل می‌شود و نیتريت به عنوان یک عامل اکسید کننده عمل می‌کند و سبب پایداری لایه روئین با توجه به واکنش های زیر می‌شود:



تأثیر نیتريت در افزایش محافظ بودن به توانایی آن در اکسیدکردن یون فرروس به یون آهن (III) یا فرریک مربوط است. فرریک در محلولهای قلیایی آبی نامحلول هستند و انتقال یونهای فرروس را به داخل الکترولیت مسدود میکنند. نیتريت در لایه روئین مشارکت نمی‌کند ولی در مراحل اولیه با پیشی گرفتن از یون های کلر، با محصولات آندی خوردگی واکنش میدهند [39]. مطالعات XPS بر روئین شدن فولاد در محلول منفذی مصنوعی نشان داد که بازدارنده نیتريت باید در غلظت کافی بسته به غلظت یونهای کلر وجود داشته باشد. همچنین مشخص شد که مقداری از نیتريت در زمان روئین شدن مصرف میشود.

2-4- نسبت بحرانی یون کلر به یون نیتريت

اکثر مطالعات خوردگی که تا به حال انجام شده است، وجود یک نسبت غلظت بحرانی بین بازدارنده (نیتريت) و یون کلر را جهت خوردگی بتن نشان داده اند، اگرچه که مقادیر آن کمی متفاوت است و باید در بیان واحد های آن دقت داشت. در یک مطالعه قدیمی از رونبرگ و گیدیس نشان داده شد که آرماتورهای غوطه ور شده در محلول اشباع شده از $\text{Ca}(\text{OH})_2$ با pH بین ۱۲/۵-۱۲/۲ و حاوی مقداری بین ۱/۰ تا ۳٪ از NaCl و $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، از خود زمان شروع خوردگی وابسته به زمان نشان دادند [40,41]. شکل ۷ خلاصه ای از اثر نتایج سایر تحقیقات جهت یافتن نسبت بحرانی یون کلر به نیتريت جهت وقوع خوردگی در بتن را نشان می‌دهد که می‌توان از آن نسبت بحرانی ۵/۱ و بیشتر را استخراج کرد.



- WRC DECK at corrosion initiation
- Solution test, steel not corroded
- ⊗ Lollipops test, steel corroded
- ⊖ Lollipops test, not corroded
- ⊕ FHWA corrosion initiation
- ⊙ FHWA corroded
- FHWA no corrosion

شکل ۷- خلاصه‌ای از نتایج تحقیقات مختلف جهت تعیین نسبت بحرانی یون کلر به نیتريت در خوردگی بتن

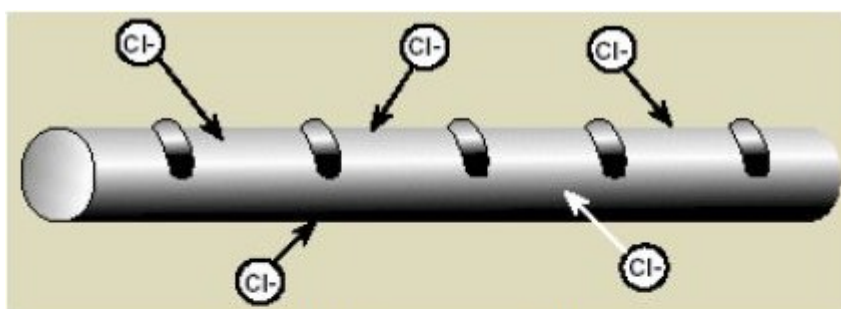
ریسک خوردگی حفره ای به دلیل مقدار ناکافی نیتريت ها در حضور کلرایدها ممکن است به چندین پارامتر مرتبط با کیفیت بتن، شرایط سطح اولیه فولاد و شرایط تماس بین الکترولیت و فولاد وابسته باشد. شایان ذکر است که کلسیم نیتريت فقط در صورتی می‌تواند موثر باشد که همراه با سایر موارد نظیر طراحی مناسب پوشش صحیح و کیفیت خوب بتن باشد. به‌طور خلاصه و با توجه به آزمایشهای صورت گرفته می‌توان گفت که 3% از کلسیم نیتريت با مقدار مناسب سیمان می‌تواند از آرماتورها در برابر خوردگی محافظت کند [۴۲].

3-4- بازدارنده های آلی (MCI)

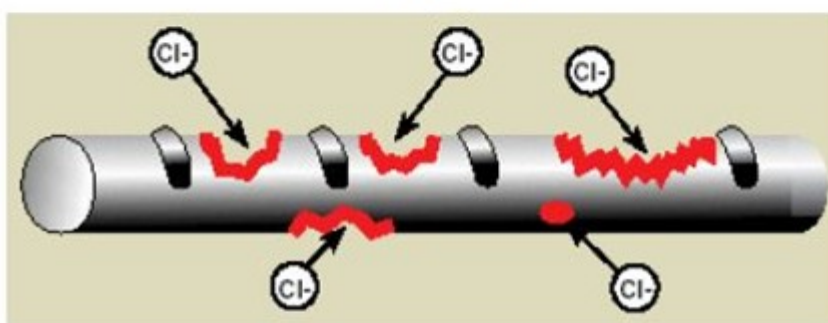
نسل جدید سازه های بتنی برای طول عمر بیشتر، حداقل 50 سال، طراحی میشوند ولی به دلیل خوردگی این سازه ها در مدت زمانی کمتر از این مقدار دچار زوال میشوند. از این رو تکنولوژی MCI برای جلوگیری از خوردگی آرماتورها در بتن رواج یافته اند. این مواد به‌صورت افزودنی تشکیل دهنده ملات بتن و همچنین اشباع سطح بتن به کار برده می‌شوند [17]. این روش براساس واکنش های شیمیایی کربوکسیلیت آمینو بوده و حفاظت در برابر خوردگی به دو صورت آندی و کاتدی می‌باشد. در شرایط عادی واکنش این مواد باعث افزایش فشار گاز میگردد. این افزایش فشار باعث نفوذ مولکولهای بازدارنده خوردگی در بتن میگردد. در مرحله اول مواد MCI به سمت سطح آرماتورها حرکت میکنند و لایه روئین تک مولکولی روی آن تشکیل میشود. در واقع بازدارنده های نفوذ پذیر به صورت سطحی جذب آرماتور میشوند. در حالتی که سطح بتن توسط MCI آغشته میگردد میزان



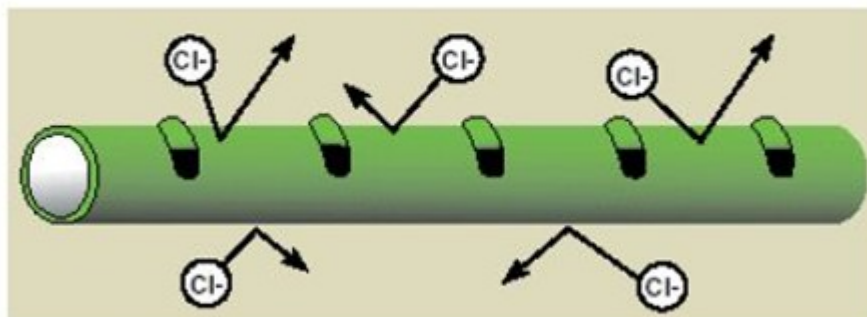
نفوذ آن تا لایه‌های عمیق بتن نیز امکان پذیر است. به طور کلی این تکنولوژی مانع از خوردگی بتن مسلح می‌گردد [۴۳].



می‌لگرد بدون حفاظت



آرماتور در معرض یون های کلر



آرماتور حفاظت شده توسط MCI

شکل ۸- نحوه عملکرد بازدارنده MCI

نحوه عملکرد تکنولوژی MCI

کربناسیون و کلراسیون باعث تخریب لایه روئین آرماتور می‌گردد ولی زمانی که MCI با آرماتور تماس می‌یابد یک لایه محافظ ایجاد میکند و اندازه ضخامت این لایه 20 تا 100 آنگستروم در سطح مولکولی بوده و توسط XPS اندازه گیری شده است. شکل ۸ مراحل حمله یونهای کلر را نمایش میدهد [۴۴].



الف

ب

شکل ۹- آرماتورهای غوطه ور شده در آب دریا. الف) آرماتور با MCI
ب) آرماتور بدون MCI



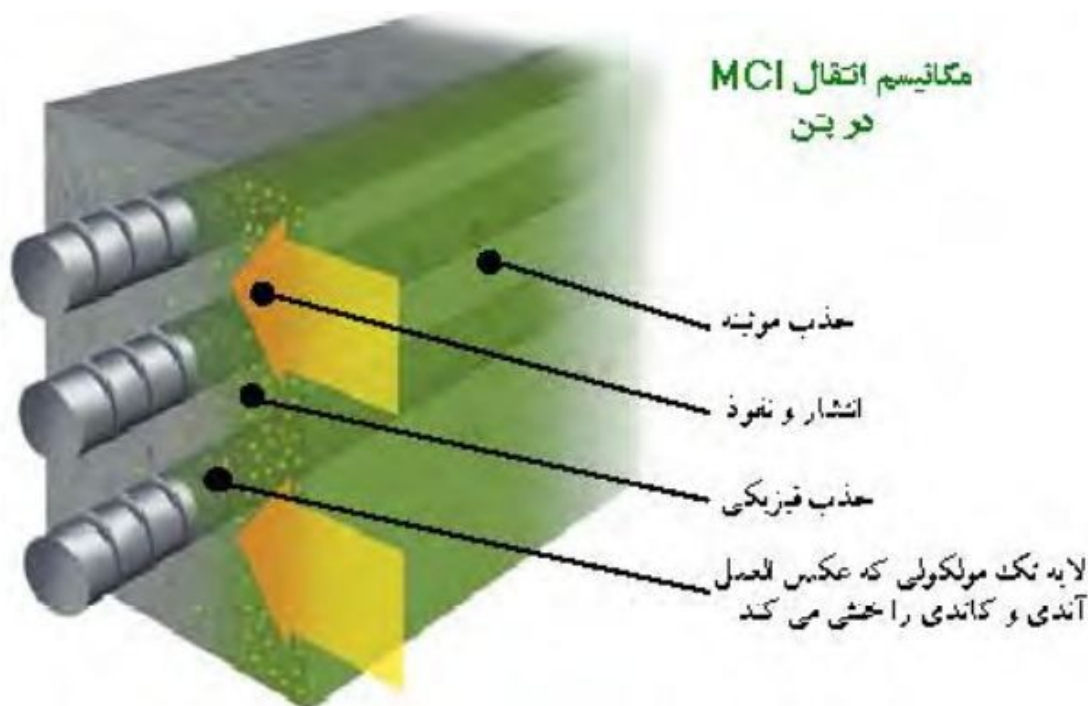
شکل ۱۰- عدم خوردگی در بتن دارای MCI بر پایه کربوکسیلیت

چگونگی عملکرد MCI به شرح ذیل می باشد:

1. MCI یا به صورت ترکیب در مصالح اولیه بتن بوده که در لابلای ذرات بتن قرار میگیرند یا اینکه به صورت سطحی مورد استفاده قرار میگیرند که طبق پدیده موئینگی وارد ذرات بتن میشود و لایه محافظ مولکولی روی سطح آرماتور تشکیل میشود.
2. MCI ممکن است به صورت گاز وارد خلل و فرج بتن شده و مطابق قانون فیک مولکول ها از قسمتهای با تراکم بیشتر به سمت تراکم کمتر حرکت کنند.



3. زمانی که MCI در تماس با آرماتور قرار میگیرد به صورت یونی به آرماتور حمله میکند و لایه‌ای محافظ روی فولاد تشکیل میدهد. حمله یونی MCI بر حمله‌های یونی کلر، آب و سایر عوامل خوردنده چیره میشود.
4. MCI میتواند تا عمق 75-85 نانومتر از سطح فولاد نفوذ کند و لایه‌ای به ضخامت 20 تا 100 انگستروم تشکیل دهد. در آزمایشی مشابه، یون کلر حداکثر تا عمق 60 نانومتر در سطح فولاد نفوذ میکند. این مقایسه بیان میکند که MCI قابلیت حفاظت از خوردگی آرماتور را حتی در صورت وجود یون کلر دارد [۴۵].



شکل ۱۱- مکانیزم انتقال MCI در بتن مسلح

5- نتیجه‌گیری

- 1- طبیعت فوق‌العاده قلیایی محیط بتن با تشکیل یک لایه روئین نانومتری از جنس اکسید آهن روی سطح فلز، از خوردگی آرماتورهای فولادی موجود در بتن مسلح جلوگیری میکند ولی بسته به شرایط محیطی و غلظت اجزای موجود در محیط لایه روئین روی سطح فولاد میتواند ناپایدار شده و از بین رود.
- 2- عمل اصلی مقاومت خوردگی فولاد در بتن توسط لایه روئین اکسیدی روی سطح آرماتور صورت می‌پذیرد. این لایه روئین در محیط‌های خالی از یون کلر در pH بیشتر از 5/9 پایدار است ولی pH لازم برای حفظ این لایه با افزایش میزان یون کلر در محیط افزایش می‌یابد. یون کلر به عنوان متداولترین عامل تخریب لایه روئین روی سطح فولاد در بتن شناخته می‌شود.
- 3- غلظت عوامل شیمیایی مضر نظیر مانند کلریدها، اسیدها و سولفات‌ها؛ وجود رطوبت و اکسیژن؛ دانسیته و نفوذ پذیری بتن و ضخامت پوشش بتنی روی فولاد از مهمترین عوامل موثر در خوردگی بتن هستند.



4- استفاده از آرماتورهای پرایلیازی، بکارگیری فلزات مقاوم در برابر خوردگی، استفاده از پوششهای بتن، حفاظت کاتدی و استفاده از بازدارنده‌ها متداول‌ترین روش‌های موجود جهت ممانعت از خوردگی بتن هستند.

مراجع

[1] رمضانپور، ع.ا.، شاهنظری، م.ر.، تکنولوژی بتن، چاپ چهارم، انتشارات علم و صنعت، 1374.

[2] Kurtis, K.E., and Mehta, K., "A Critical Review of deterioration of concrete due to corrosion of reinforcing steel", Durability of Concrete, Proceedings, Fourth CANMET/ACI, International Conference, pp.535-554, Sydney, Australia, 1997.

[3] ساعتچی، احمد. (مهندسی خوردگی). جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان

[4] Whitmore, D. W., Impressed Current and Galvanic Discrete Anode Cathodic Protection for Corrosion Protection of Concrete Structures, Paper 02263, Corrosion 2002.

[5] Chess, P. M.: Cathodic Protection of Steel in Concrete, London, 1998.

[6] Troxell, G.E.: Composition and properties of concrete, 2nd ed., Mc Graw hill, 1968.

[7] Knofel, D.: Corrosion of Building Materials, Van Nostrand Reinhold Company, 1975.

[8] Tonini, D.E.: Chloride corrosion of steel in concrete, ASTM, ohio, 1981.

[9] Dehghanian, Ch., Partial Replacement of Portland Cement by Fly Ash and Its Effect on Corrosion of Steel in Concrete, 5th National Iranian Corrosion Congress- Sharif Univ. of Tech. 2-4 September 1997

[10] Land, R., "Protection of reinforcement against corrosion due to chlorides, acids and sulfates", Memo to Designers 10-5, January 2002.

[11] Pakshir, M., and Esmaili, S., Effect of Curing Time, Compaction and Cover Thickness on the Corrosion Behavior of Reinforced Concrete, 5th National Iranian Corrosion Congress- Sharif Univ. of Tech. 2-4 September 1997.

[12] Schiessl, P., Corrosion of steel in concrete.

[13] Crane, A.P.: Corrosion of reinforcement in concrete construction, Ellis Horwood, England, 1983.

[14] Chapman & Hall 'corrosion of steel in concrete'. Reliem Report, 1988

[15] وزین رام، فرشاد-خداپرست، محمد مهدی. (بررسی تاثیر بکارگیری مواد افزودنی بازدارنده خوردگی در بتن، دانش مهندسی. 1390

[16] K. Tuutti, Corrosion of Steel in Concrete, CBI forskniöng 4/82, Cement och Betönginstitutet, stockholm.

[17] J. Mietz, Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures - A State of the Art Report 0. Mietz, ed.). Publication No. 24 in the European Federation of Corrosion Series. Published by The Institute of Materials, London, 1998.

[18] G. Trabianelli, Corrosion inhibitors, in Corrosion Mechanisms, Ch.3 (F. Mansfeld, ed.). Marcel Dekker, NY, 1986.

[19] U. Nurnberger, Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete, Otto Graf Journal, 1996, 7, 128.

[20] C. M. Hansson, L. Mammoliti and B. B. Hope, Corrosion inhibitors in concrete -Part I the principles, Cem. Concr. Res., 1998, 28, 1775-1778.

[21] D. W. DeBerry, Organic inhibitors for pitting corrosion, in Review on Corrosion Inhibitor Science and Technology (A. Raman and P. Labine, eds). NACE, Houston, Tx, 1993.



- [22] V. S. Sastri, *ComsiOn Inhibitors, Principles and Applications*, John Wdey & Sons, 1999, pp.567-703.
- [23] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*. NACE, Houston, Tx, 1973, pp.259-260.
- [24] D. F. Griffin, *Corrosion inhibitors for reinforced concrete*, in *Corrosion of Metals in Concrete*, ACI SP-49. American Concrete Institute, 1975, p.95.
- [25] N. S. Berke, *Corrosion Inhibitors in Concrete*, Corrosion '89, Paper 445, NACE, Houston, Tx, USA, 1989; N. S. Berke, *A review of corrosion inhibitors in concrete*, *Mater. Perform.*, 1989, 28, (10), 41.
- [26] M. J. Incorvia, *Corrosion inhibitive admixtures for concrete*, in *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*, Vol. 2, (A. Raman and P. Labine, eds). NACE, Houston, Tx, 1996, pp. vIII-1-vIII-12.
- [27] V. M. Moskwin and S. M. Alekseyev, *Beton i Zhelezobeton*, 1958,2,21 (in Russian).
- [28] R. J. Craig and L. E. Wood, *Effectiveness of Corrosion Inhibitors and Their Influence on the Physical Properties of Portland Cement Mortars*, *Highway Research Record*, No. 328,1970, p.77.
- [29] D. Briesemann, "Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete", *Civil Engineering Departement*, Munich Technical University, Munich (D), 1971.
- [30] M. Collepardi, R. Fratesi, G. Moriconi, L. Coppola and C. Corradetti, *Use of nitrite salts as corrosion inhibitor admixture in reinforced concrete structures immersed in sea-water*, in *Admixtures for Concrete Improvement and Properties* (E. Vazquez, ed.). Chapman and Hall, 1990,
- [31] K. W. Treadaway and A. D. Russel, *Highways and Public Works*, 1968,36,40. pp.279-288.
- [32] R. J. Craig and L. E. Wood, *Effectiveness of Corrosion Inhibitors and their Influence on the Physical Properties of Portland Cement Mortars*, *Highway Research Record* No. 328,1970, p.77.
- [33] C. Andrade, C. Alonso and J. A. Gonzalez, *Cem. Concr. Aggregates*, 1986,8,110-116.
- [34] N. Berke and A. Rosenberg, *Calcium nitrite corrosion inhibitor in concrete*, in *Admixtures for Concrete Improvement and Properties* (E. Vazquez, ed.). Chapman and Hall, 1990, pp.251-268.
- [35] B. Hope and S. V. Thompson, *Damage to concrete induced by calcium nitrite*, *ACI Muter. J.*, 1995,92,529-531.
- [36] A. M. Rosenberg and J. M. Gaidis, *The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments*, *Muter. Perform.*, 1979,18 (11), 45.
- [37] J. M. Gaidis and A. M. Rosenberg, *Cem. Concr. Aggregates*, 1987,9,30.
- [38] B. El-Jazairi and N. Berke, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction* (C. L. Page, ed.). Elsevier Applied Science, London, 1990, p. 571.
- [39] M. Tullmin, L. Mammoliti, R. Sohdi, C. M. Hansson and B. B. Hope, *The passivation of reinforcing steel exposed to synthetic pore solution and the effect of calcium nitrite inhibitor*, *Cem. Concr. Aggregates*, 1995,17,134-144.
- [40] C. Alonso and C. Andrade, *Effect of nitrite as corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars*, *ACI Muter. J.*, 1990,87,130-137.
- [41] J. A. Gonzalez, E. Ramirez and A. Bautista, *Cem. Concr. Res.*, 1998,28,577-589.



[42] R. Cigna, G. Familiari, F. Gianetti and E. Proverbio, Influence of calcium nitrite on the reinforcement corrosion in concrete mixtures containing different cements, in Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. Sheffield Academic Press, Sheffield, 1994, pp.878-892.

[43] Dubravka Bjegovic and Boris Miksic, FNACE-"MCI Protection of Concrete"

[44] B. Miksic and J. Jackson Meyer and A. Furman and M.Hanson-" NEW TRENDS IN MIGRATING CORROSION INHIBITOR TECHNOLOGY FOR CORROSION PROTECTION OF EMBEDDED STEEL REINFORCEMENT"

[45] B. Miksic, "Use of vapor phase inhibitor for the protection of metal parts". Corrosion 83, paper no. 308,(Anaheim California, NACE International, April 18-22,1983.