



مدل سازی و حل عددی پدیده خوردگی گالوانیکی سازه های دریایی

کیاچهر بهفرنیا
استادیار پژوهشکده علوم و تکنولوژی زیردریا
دانشگاه صنعتی اصفهان

سعید شعبانی
مریی پژوهشکده علوم و تکنولوژی زیردریا
دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

یکی از پیش نیازهای سیستم مونتورینگ حفاظت کاتدی سازه های دریایی، دستیابی به حل عددی پدیده خوردگی گالوانیکی این سازه ها می باشد. پدیده فیزیکی خوردگی گالوانیکی را می توان با یک مسئله مقدار مرزی^۱ در میدان الکترولیت آب دریا توصیف نمود. چنانچه مشخصه توزیع پتانسیل نسبی هر نقطه نسبت به پتانسیل مرجع بعنوان متغیر میدان و مشخصه شار جریان پلازیة سطحی بعنوان شرط مرزی طبیعی فرض گردد، این مسئله مقدار مرزی با یک معادله دیفرانسیل با مشتقات پاره ای لاپلاس فرموله می شود. در این مقاله ابتدا ضمن توصیف پدیده خوردگی گالوانیکی یک سازه غوطه ور در آب دریا و معرفی مشخصه های این پدیده، معادله دیفرانسیل سیستم استخراج و شرایط مرزی هندسی و طبیعی آن تعیین می گردد. آنگاه براساس روش مانده های وزن دار^۲ فرمولبندی اجزای محدود سیستم توسعه داده می شود. سپس برنامه کامپیوتری تهیه شده که براساس این فرمولبندی به حل سیستم خوردگی گالوانیکی می پردازد، معرفی و حل عددی یک سیستم ساده خوردگی گالوانیکی که به کمک برنامه کامپیوتری مذکور بدست آمده، ارائه می گردد. در نهایت ضمن مقایسه این نتایج با نتایج حل دقیق و همچنین اندازه گیری های تجربی، میزان توافق هر یک از نتایج با یکدیگر مشخص می گردد.

۱- مقدمه

روش های تحلیل عددی و مدلسازی رایانه ای سازه های دریایی در طول سه دهه گذشته توسعه چشمگیری یافته و با سرعت بصورت ابزار حرفه ای در اختیار مهندسين سازه قرار گرفته است. ولی در زمینه پدیده خوردگی این سازه ها در محیط دریا و روش های طراحی سیستم های حفاظت کاتدی^۳ (CP) سرعت پیشرفت در این دوره کمتر بوده و توسعه قابل توجه در این موضوع در دهه آخر قرن گذشته انجام گرفته است.

روش های سنتی تحلیل و طراحی سیستم های CP با استفاده از فرمول های تجربی هنوز هم ابزار رایج برای تخمین تعداد و آرایش آند گذاری بر روی سازه می باشد. با این حال در سال های اخیر تمایل روز افزون در توسعه مدلسازی رایانه ای سیستم های الکتروشیمیایی به ویژه برای کاربرد CP سازه های فراساحلی وجود داشته است. این تمایل متأثر از فعالیت روز افزون جهانی در امر حفاری اعماق دریا به منظور استخراج نفت و گاز و در نتیجه نصب سکوه های فراساحلی بزرگ در شرایط مختلف دریا بوده است. نصب چنین سازه هایی از لحاظ فنی و اقتصادی دستیابی به روش های دقیق تر و با قابلیت اعتماد بیشتر را جهت تحلیل و طراحی سیستم های CP ایجاب نموده است. در این راستا همزمانی تکمیل تئوری مدرن الکتروشیمیایی با توسعه روش های عددی و نیز پیشرفت سریع فن آوری رایانه، توجه پژوهشگران را به توسعه روش های عددی تحلیل این پدیده به کمک رایانه معطوف داشته است. اولین برنامه های رایانه ای در این زمینه براساس روش

^۱Boundary Value Problem .

^۳ .CathodicProtection

^۲Finite Difference Method .

تفاوت های محدود^۱ نوشته شده است. پس از آن شمار زیادی از پژوهش ها براساس روش اجزاء محدود^۲ و سپس روش اجزاء مرزی^۳ انجام گرفته است.

چهارمین کنفرانس بین المللی سواحل، بنادر و سازه های دریائی - آبانماه ۷۹
مجتمع بندری شهید رجائی - بندرعباس - ایران

۲- الکتروشیمی خوردگی

خوردگی یک فلز در آب دریا، یک پدیده الکتروشیمیائی است که دست کم شامل دو واکنش می باشد:
واکنش اول - یک واکنش آندی است که بصورت اکسیداسیون فلز به یون های آن می باشد:



که در آن M نشانگر فلز مورد نظر و n ظرفیت یون فلز می باشد. در مورد فولاد واکنش آندی بصورت زیر است:



سرعت ان واکنش و بهارت دیگر سرعت خوردگی را می توان برحسب یک چگالی جریان i_{corr} برحسب میلی آمپر برمترمربع ($mAm/2$) نشان داد.

واکنش دوم - یک واکنش کاتدی است که بطور طبیعی با کاهش اکسیژن همراه است:



برای فولادی که در آب دریا درحال خورده شدن است، در محدوده پتانسیل خوردگی، E_{corr} دو واکنش آندی و کاتدی درحال تعادل می باشند، یعنی تمام الکترونی که در آند تولید می شود، در کاتد به مصرف می رسد. (از آزادشدن احتمالی هیدروژن صرفنظر می شود) سرعت واکنش و سرعت خوردگی به پتانسیل الکتروشیمیائی فولاد در آب دریا بستگی دارد. اگر این پتانسیل به تراز پتانسیل برگشت پذیر^۳ فولاد، E_0 (steel)، یا پائین تر از آن کاهش داده شود، جهت واکنش عوض می شود (خوردگی متوقف شده و فولاد حفاظت می شود). کاهش تراز پتانسیل به پتانسیل برگشت پذیر درعمل با استفاده از یک سیستم CP، به روش آند های قربانی و یا روش جریان تزریقی حاصل می گردد.

۲- معادله دیفرانسیل و شرایط مرزی

مسئله مورد نظر در اینجا دستیابی به توزیع پتانسیل الکتریکی در یک محیط الکترولیت بر اثر حضور فلزات غیرمشابه غوطه ور در آن با وجود جریان های اعمالی خارجی می باشد. (شکل ۱)

مقدار جریان الکتریکی در یک محیط رسانا تابع قانون رسانائی فوریه - اهم در مسائل میدان می باشد. براساس این قانون فلوی شارژ الکتریکی در یک محیط رسانای خطی برحسب معادله پیوستگی اهم در یک بعد به صورت زیر نوشته می شود:

$$Q = -k A \frac{\partial E}{\partial x} \Delta t \quad (۴)$$

^۵Finite Element Method .

^۶Boun .dary Element Method

^۱Reversible Potential .

که در آن Q چگالی جریان اعمالی در مرز محیط، k هدایت الکتریکی یکنواخت محیط، A مساحت مرز، E پتانسیل الکتریکی در نقطه دلخواه، x بعد خطی مورد نظر و t زمان است. شکل ۲ یک المان جزء از محیط الکترولیت را نشان می دهد. در این شکل E پتانسیل الکتریکی در مرکز المان می باشد. اختلاف پتانسیل بر روی نیم جزء راست المان چهارتست از:

$$\Delta E_R = \frac{\partial E}{\partial x} \frac{1}{2} \Delta x \quad (5)$$

که در آن ΔE اختلاف پتانسیل یک وجه نیم جزء نسبت به وجه دیگر آن می باشد. زیرنویس R بیانگر نیم المان سمت راست است. بدین ترتیب پتانسیل های روی وجوه چپ و راست المان را می توان بصورت زیر نوشت:

$$E_L - E = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial x} \Delta x \quad (6a)$$

$$E_R + E = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial x} \Delta x \quad (6b)$$

در حالت تعادل شاردهای المان، شاردهای ورودی به وجه چپ با استفاده از معادله (۱) می شود:

$$E_L = -kA \frac{\partial}{\partial x} (E)_L (\Delta = t - k \Delta y \Delta z \frac{\partial}{\partial x} E) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \Delta (x \Delta t) \quad (7)$$

که در آن Δy و Δz ابعاد المان در جهات عمود بر جهت x می باشد. به همین ترتیب شاردهای خروجی از وجه راست المان چهارتست از:

$$E_R = -k \Delta y \Delta z \frac{\partial}{\partial x} (E) + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial x} \Delta (x \Delta t) \quad (8)$$

بنابراین شاردهای خالص المان چهارتست از:

$$\begin{aligned} Q &= Q_L - Q_R \\ &= -k \Delta y \Delta z \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(E - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial x} \Delta x \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(E + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta t \\ &= k \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \Delta x \Delta t \end{aligned} \quad (9)$$

به همین ترتیب برای رسانائی در سه بعد، میزان شاردهای آمده خواهد شد:

$$Q = k \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \quad (10)$$

ذخیره شدن این میزان شاردهای در المان همراه با تغییر پتانسیل المان بصورت زیر خواهد بود:

$$\Delta(E) = Q \rho \quad c \Delta x \Delta y \Delta z \quad (11)$$

که می توان آن را بصورت زیر بازنویسی نمود:

$$= Q \quad \rho \quad c \Delta x \Delta y \Delta z \Delta E \quad (12)$$

که در آن ρ دانستیه جرمی محیط و c ظرفیت الکتریکی ویژه آن می باشد .
 چهارمین کنفرانس بین المللی سواحل ، بنادر و سازه های دریائی - آبانماه ۷۹
 مجتمع بندری شهید رجائی - بندرعباس - ایران

با حذف Q از معادلات (۱۰) و (۱۲) خواهیم داشت :

$$k \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \right) \Delta t = \rho c \quad \Delta E \quad (13)$$

یا آنگاه که $\Delta t \rightarrow 0$ ،

$$\frac{k}{\rho c} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial E}{\partial t} \quad (14)$$

و با استفاده از عملگر $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$\frac{k}{\rho c} \nabla^2 E = \frac{\partial E}{\partial t} \quad (15)$$

معادله فوق معادله فوریه برای میدان پتانسیل می باشد که توزیع پتانسیل الکتریکی در یک محیط رسانا مانند یک محیط الکترولیتی را توصیف می نماید. چنانچه منبع تغذیه یا مصرف کننده ای درمیدان موجود باشد با درنظر گرفتن یک شار در واحد حجم در واحد زمان، معادله کلی میدان بصورت زیر بدست می آید :

$$\nabla^2 E + \frac{q'''}{k} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial E}{\partial t} \quad (16)$$

در بیشتر مسائل الکتروشییمیائی محیط را می توان در حالت پایدار درنظر گرفت ، یعنی $\partial E / \partial t = 0$ و جریان های تولیدی داخل محیط در لایه های پلاریزه الکترودهای فلزی را بعنوان شرایط مرزی محسوب نمود و نه به صورت درگیر در معادله دیفرانسیل، بنابراین معادله (۱۶) بصورت معادله لاپلاس زیر با شرایط مرزی مربوطه درمی آید :

$$k \nabla^2 E = 0 \quad (17)$$

شرایط مرزی دیرشیله در مرز S_1 :

$$E = E_B = \text{مقدار ثابت} \quad (18)$$

شرط مرزی طبیعی (نیومان) در مرز S_2 :

$$k_{xx} \frac{\partial E}{\partial x} n_x + k_{yy} \frac{\partial E}{\partial y} n_y + k_{zz} \frac{\partial E}{\partial z} n_z + i_p = 0 \quad (19)$$

→
 که در آن $n = (n_x, n_y, n_z)$ بردار عمود بر سطح S_2 و i_p چگالی جریان پلاریزه می باشد.
 جواب مناسب مسئله، آن توزیع پتانسیل است که معادله لاپلاس (۱۷) را تحت شرایط مرزی (۱۸) و (۱۹) ارضاء نماید.

۳- فرمولبندی اجزاء محدود

روش اجزاء محدود شامل مراحل زیر است:

- جداسازی محیط الکترولیت به شبکه ای از المانها

(شکل و اندازه این المانها به هندسه سازه، سطح الکترولیت و میزان دقت مورد نیاز برای مقادیر پتانسیل و چگالی جریان

بستگی دارد)

- نوشتن رابطه بین پتانسیل داخل المان براساس پتانسیل گره های المان با استفاده از یک تابع تقریب

- نوشتن معادله بنیادی پتانسیل در المان برحسب مشخصه گره ها

- سرهم بندی معادلات المانها و تشکیل دستگاه معادلات همزمان حاکم بر محیط

- اعمال شرایط مرزی (هندسی و طبیعی) محیط بردستگاه معادلات

- حل دستگاه معادلات حاکم و محاسبه مشخصه پتانسیل در گره ها

- محاسبه مشخصه پتانسیل و جریان در هر المان

برای فرمولبندی اجزاء محدود مسئله مورد نظر به روش مانده های وزن دار در ابتدا فرض می شود مقدار پتانسیل در هر نقطه

از المان از مقادیر پتانسیل گره ها بدست آید:

$$E^e = \sum_{i=1}^n N_i E_i = [N] \{E\}$$

(۲۰)

$$\frac{\partial E^e}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial x_j} E_i = \left[\frac{\partial N}{\partial x} \right] \{E\}$$

که در آن n تعداد گره های هر المان، E_i مقدار پتانسیل گره ای و N_i تابع تقریب بکار رفته می باشد. با استفاده از تابع

تقریب المان بعنوان تابع وزن در روش مانده های وزن دار، یا بعبارت دیگر کاربرد روش گالرکین داریم:

$$R = \int_V N_i \left[k_{xx} \frac{\partial^2 E^e}{\partial x^2} + k_{yy} \frac{\partial^2 E^e}{\partial y^2} + k_{zz} \frac{\partial^2 E^e}{\partial z^2} \right] dV = 0 \quad (21)$$

با استفاده از روش جزء به جزء در انتگرالگیری و با فرض $dV = dx dy dz$ ، $dy dz = n \cdot dS$ برای ترم اول عبارت زیر

انتگرال بالا داریم:

$$\int_V N_i \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{xx} \frac{\partial^2 E^e}{\partial x^2} \right) dx dy dz = \int_{S_2} \frac{\partial E^e}{\partial x} N_i dy dz - \int k_{xx} \frac{\partial E^e}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial x} dx dy dz \quad (22)$$

$$= \int_{S_2} k_{xx} \frac{\partial E^e}{\partial x} n_x N_i dS_2 - \int_V k_{xx} \frac{\partial E^e}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial x} dx dy dz$$

با انتگرالگیری مشابه برای دو ترم دیگر و با فرض همگن بودن الکترولیت ($k = k_{xx} = k_{yy} = k_{zz}$) خواهیم داشت

$$-k \int_V \left(\frac{\partial E^e}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial E^e}{\partial y} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial y} + \frac{\partial E^e}{\partial z} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial z} \right) dx dy dz$$

:

چهارمین کنفرانس بین المللی سواحل ، بنادر و سازه های دریائی - آبانماه ۷۹
مجتمع بندری شهید رجائی - بندرعباس - ایران

(۲۳)

$$+k \int_{S_2} \left(\frac{\partial E^e}{\partial x} \cdot n_x + \frac{\partial E^e}{\partial y} \cdot n_y + \frac{\partial E^e}{\partial z} \cdot n_z \right) N_i dS_2 = 0$$

با جایگزینی شرط مرزی (۱۹) در معادله بالا و بکارگیری علائم ماتریس داریم :

$$-k \int_V \left[\left[\frac{\partial N}{\partial x} \right] \{E\} \frac{\partial N_i}{\partial x} + \left[\frac{\partial N}{\partial y} \right] \{E\} \frac{\partial N_i}{\partial y} + \left[\frac{\partial N}{\partial z} \right] \{E\} \frac{\partial N_i}{\partial z} \right] dx dy dz + \int_{S_2} i_p N_i dS_2 = 0 \quad (۲۴)$$

با سرهم بندی کردن المانهای کل محیط، دستگاه معادلات همزمان زیر بدست می آید :

$$\underline{\underline{K}} \underline{\underline{E}} = \underline{\underline{P}} \quad (۲۵)$$

که در آن :

$$K_{i,j} = k \int_V \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial y} + \frac{\partial N_i}{\partial z} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial z} \right) dV \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (۲۶)$$

$$P_i = \int_{S_2} i_p N_i dS_2 \quad) \quad i=1(n, \dots,$$

با حل دستگاه معادلات (۲۳) مقادیر تانسیل گرهی بدست می آید. آنگاه با استفاده از معادلات (۱۸) مقادیر پتانسیل و جریان پلاریزه درهرالمان محاسبه می شود.

۶- نتایج و جمع بندی

برای نمایش کارائی روش ارائه شده ، دراین بخش به تحلیل عددی یک تانک الکترولیتی محتوی نمونه آب دریا که زوج گالوانیکی آهن - روی در آن غوطه ور است ، پرداخته می شود. بدین منظور از یک برنامه کامپیوتری المان محدود که برای حل مسئله میدان پتانسیل براساس فرمولبندی بخش قبل نوشته شده ، استفاده می شود. پس از تحلیل و دستیابی به توزیع پتانسیل در محیط الکترولیت ، نتایج بدست آمده با نتایج مرجع [۲] و مقادیر تجربی اندازه گیری شده مقایسه می گردد.

مشخصات هندسی تانک الکترولیتی مورد نظر در شکل (۳) نشان داده شده است. یک ورق آهن و یک میله از جنس روی در آب غوطه ور شده و اتصال الکتریکی بین آن دو برقرار شده است . پس از گذشت چند ساعت و رسیدن توزیع پتانسیل محیط به حالت پایدار، مقادیر پتانسیل در نقاط مختلف الکترولیت با حرکت یک الکتروود در طول ظرف اندازه گیری و براساس مقادیر اندازه گیری شده ، خطوط کانتور هم پتانسیل مطابق شکل (۴) ترسیم گردیده است . آنگاه با جداسازی محیط الکترولیت مطابق هندسه شکل (۳) و مقادیر پارامترهای الکتروشیمیائی زیرمسئله تحلیل المان محدود گردید.

$$E_0(\text{Zn}) = -10.5 \text{mV} \quad \text{پتانسیل ثابت روی}$$

$$k = 0.04 \text{ mho/cm}$$

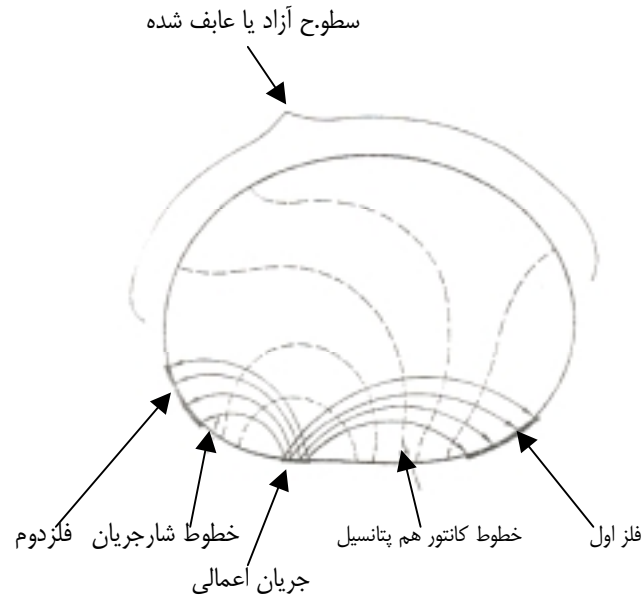
توزیع پتانسیل حاصل از نتایج این تحلیل بصورت خطوط کانتور هم پتانسیل شکل (۵) نمایش داده شده است. در مرجع [۵] همین مسئله با استفاده از روش تفاوت های محدود تحلیل شده که نتایج آن مطابق شکل (۶) می باشد.

از مقایسه نتایج اندازه گیری تجربی در آزمایشگاه و نتایج حاصل از روش معرفی شده در این مقاله و نتایج حاصل از روش تفاوت های محدود مرجع (۵) با یکدیگر مشخص می شود که هر سه دسته نتایج یک پلاریزاسیون بحرانی برای ورق آهنی در پتانسیل -970 mV نشان می دهد. در ناحیه نزدیک کانتور پتانسیل -975 mV مقادیر بدست آمده از هر دو روش عددی اجزاء محدود و تفاوت های محدود، با مقادیر اندازه گیری شده در آزمایشگاه مطابقت ندارد و همچنین پتانسیل ناحیه پشت الکتروود روی توزیع متفاوتی را نشان می دهد با این وجود توزیع پتانسیل در سایر نقاط به ویژه پتانسیل روی سطح آهن از دو روش عددی و اندازه گیری های آزمایشگاهی تطابق خوبی با یکدیگر دارند.

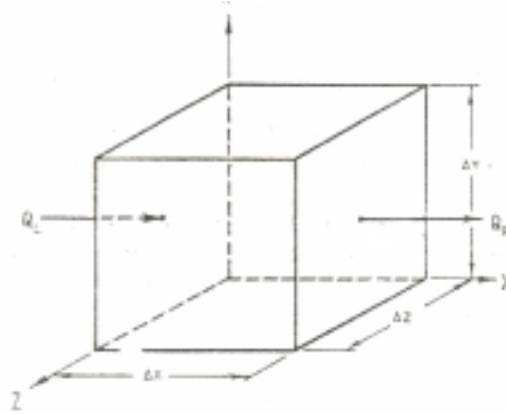
مراحل تکمیلی و توسعه این روش در قالب طرح جامع سیستم مونتورینگ حفاظت کاتدی سازه های دریائی در پژوهشکده علوم و تکنولوژی زیردریا در حال انجام می باشد.

۷- مراجع

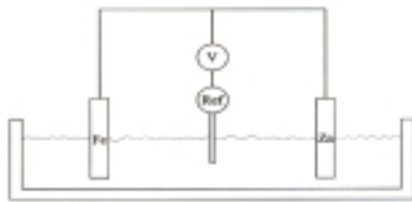
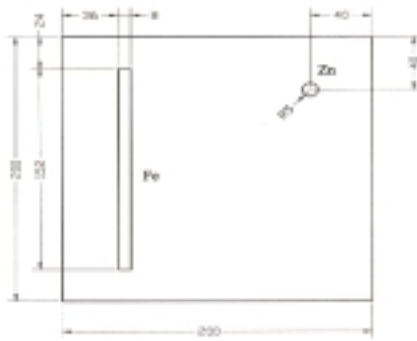
- [1] Munn R. S. and ,Devereux O. F. , “Numerical ,Modelindand Solution of Galvanic Corrosion : Systems,Part I Governing Differential Equation and ElectrodicBoundary Conditions ,: Corrostion August , ۱۹۹۱.NACE ,
- [2] Munn R. S. and ,DevereuxO. F ,, Numerical Modeling and Solution of Galvanic“ Corrosion : SystemsPart II, Finite-Element Formulation an ,“ d Descriptive Examples Corrosion, August ۱۹۹۱.NACE ,
- [3] Strommen , .R ,Keim W., Finnegan, J, and ,MehdizadehP., “Advances in Offshore , CathodicProtection Modeling Using the Boundary Element Method”, Material Performance, February ۱۹۸۷.NACE ,
- [4] Strommen R., “Computer Modeling of Offshore ,Cathodic Protection : SystemsMethod and Experience”, Computer Modeling in Corrosion , ASTM STP ۱۱۵۴ .R. S ,Munn.Ed , ,American Society for Testing and materials, Philadelphia ۱۹۹۲ , .pp۲۲۹-۲۴۷.
- [5] Munn, . R. S. , Materials Performance ۲۵ , (۱۱) ۱۹۸۶ .p : (۳۳).



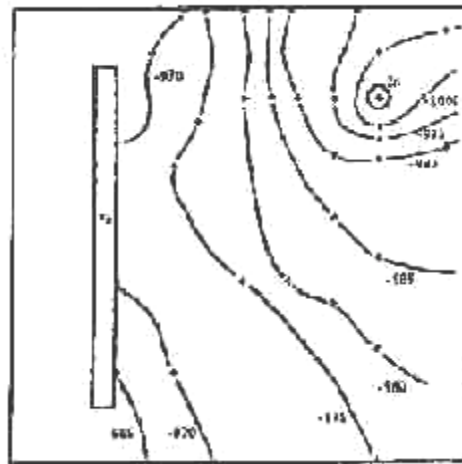
شکل ۱- مسئله خوردگی گالوانیکی



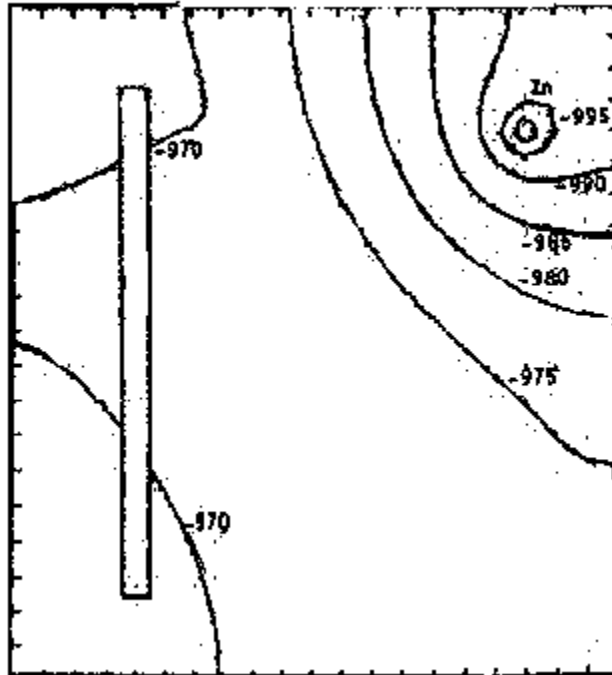
کل ۲- المان جزء الکتروولیت



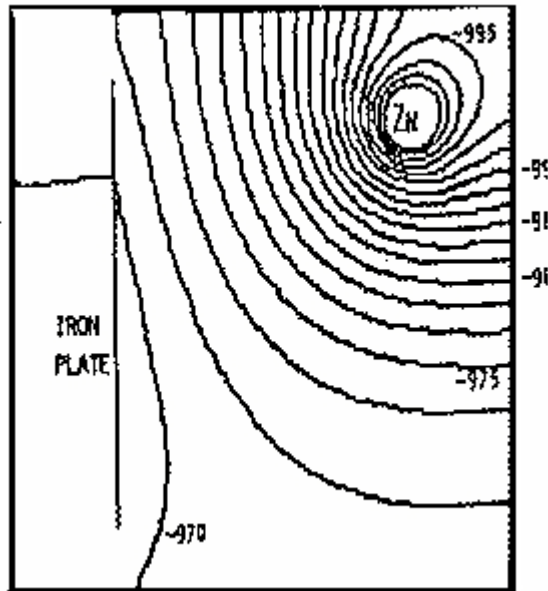
شکل ۳- هندسه آزمایش تانک الکترولیت



شکل ۴- نمودار توزیع پتانسیل آزمایش تانک الکترولیت - اندازه گیری آزمایشگاهی



شکل ۵- نمودار توزیع پتانسیل آزمایش تانک الکترولیت به روش اجزاء محدود



شکل ۶- نمودار توزیع پتانسیل آزمایش تانک الکترولیت - روش تفاوت های محدود