

بررسی تاثیر حفاظت کاتدی پالسی بر خوردگی و شرایط الکتروشیمیایی در زیرپوشش جداشده از فولاد خط لوله

حسین نجفی محترم^۱، عبدالمجید اسلامی^{۲*}، محمدعلی گلغزار^۳، مهدی احمدی^۴، امین کاویان^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۴ کارشناس شرکت گاز اصفهان

* نویسنده مسئول: m.eslami@cc.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۷

چکیده

در این پژوهش به بررسی تاثیر حفاظت کاتدی پالسی در مقایسه با حفاظت کاتدی اعمال شده به روش معمول برخوردگی و شرایط الکتروشیمیایی ایجاد شده در زیرپوشش جداشده از فولاد خط لوله API X-52 پرداخته شده است. در این راستا تجهیز آزمایشگاهی که بتواند شرایط زیرپوشش را در اثر اعمال حفاظت کاتدی شبیه سازی نماید، طراحی و ساخته شد. کوپن هایی از فولاد خط لوله X-52 در ابعاد $20 \times 10 \times 5$ mm تهیه شده و با فاصله ۳ میلی متر در زیرپوشش جداشده که طول آن ۲۰ سانتی متر تعیین شده بود، قرار داده شدند. تجهیز در داخل محلول شبیه سازی شده خاک قرار گرفت و پتانسیل حفاظتی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به دو روش حفاظت کاتدی پالسی و معمول در دهانه شیار اعمال گردید. در روش اعمال حفاظت کاتدی پالسی، پتانسیل حفاظتی با فرکانس های ۱۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ هرتز به دهانه شیار اعمال گردید. نتایج نشان داد که در اثر اعمال حفاظت کاتدی به روش معمول، پتانسیل حفاظتی در فاصله ۷ سانتی متری از دهانه شیار به شدت افت می کند و به مقادیر نزدیک پتانسیل مدارباز (OCP) می رسد. در حفاظت کاتدی به روش پالسی در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز برخلاف حفاظت کاتدی به روش معمول هیچ گونه افت پتانسیلی در زیرپوشش جداشده مشاهده نشد. درواقع گرادیان پتانسیلی که همواره در حفاظت کاتدی به روش معمول بین دهانه وانتهای پوشش جداشده وجود داشت، حذف گردید. همچنین، بررسی شرایط شیمیایی و الکتروشیمیایی ایجاد شده در زیرپوشش جداشده نشان داد که با افزایش فرکانس پالس اعمال شده، محیط زیرپوشش جداشده از توزیع پتانسیل و pH یکنواخت تری در مقایسه با حفاظت کاتدی به روش معمول برخوردار می باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی، پوشش جداشده، جدایش کاتدی، حفاظت کاتدی پالسی، فولاد خط لوله؛

Effect of Pulse Cathodic Protection on Corrosion and Electrochemical Conditions under Coating Disbondment of Pipeline Steel

H. Najafi ¹, A. Eslami ^{2*}, M. A. Golozar ³, A. Kavian ⁴, M. Ahmadi ⁵

¹ Master Student in Materials Science and Engineering, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

² Assistant Professor of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

³ Professor of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

^{4,5} Isfahan Gas Company, Isfahan, Iran.

* Corresponding Author: m.eslami@cc.iut.ac.ir

Submission: 2018, 03, 14 Acceptance: 2018, 08, 08

Abstract

This study investigates the effect of pulse Cathodic protection as compared to conventional Cathodic protection on corrosion and electrochemical conditions under disbonded coating of X-52 pipeline steel. In this regard, a laboratory cell that can simulate the underlying conditions by applying cathodic protection was designed and made. Coupons with dimensions of 20×10×5 mm, made from X-52 pipeline steel were placed under the simulated coating disbondment while the length and gap size of disbondment was 200 mm and 3 mm respectively. By placing the cell in a simulated soil solution C2, conventional & pulse CP of -870mV_{SCE} was applied to the open mouth (OM) of simulated coating disbondment. For pulse Cathodic protection, frequencies of 1000, 5000, and 10000 Hz were utilized. Result showed for conventional CP, potential failed sharply to Open Circuit Potential (OCP) at 7 cm from the OM of the simulated coating disbondment. For pulse Cathodic protection, at the frequency of 10 kHz, in contrast to conventional CP, no drop in potential was observed under the simulated coating disbondment. In fact, the potential gradient which normally is observed under simulated coating disbondment with conventional CP being applied was not observed. Also, investigating the chemical and electrochemical conditions under coating disbondment, showed that there was more uniform distribution of pH and potential with increase in frequency of pulse Cathodic protection, as compared to the conventional Cathodic protection being applied.

Keywords: Corrosion, Disbonded Coating, Cathodic Disbondment, Pulse Cathodic Protection, Pipeline Steel;

۱ - مقدمه

به منظور کاهش میزان خوردگی خطوط لوله های انتقال نفت و گاز مدفون در خاک به طور هم زمان از دو روش حفاظت کاتدی و اعمال پوشش های عایق بر روی سازه تحت حفاظت استفاده می گردد [۱ و ۲]. پوشش های عایق مانع از تماس خط لوله با محیط خورنده می شوند، همچنین در صورتی که پوشش اعمال شده دچار عیب گردد حفاظت کاتدی نقش خود را ایفا کرده و سازه را از لحاظ الکتروشیمیایی مورد حفاظت قرار می دهد [۳]. متأسفانه برخی از پوشش های عایق به دلایلی همانند ماهیت پوشش، اعمال نادرست پوشش، آسیب های مکانیکی در حین نصب خطوط لوله و حفاظت بیش از اندازه و خارج از حد استاندارد دچار نقص می گردند [۴]. پوشش های مورد استفاده در خطوط لوله به شکل های مختلفی دچار نقص و جدایش از سطح خط لوله می گردند. برخی از پوشش ها در هنگام جدایش به صورت کامل از سطح خط لوله جدا می شوند و سطح خارجی فولاد در معرض حفاظت کاتدی قرار می گیرد. پوشش های اپوکسی ذوبی به این صورت دچار جدایش می شوند. اما برخی از پوشش ها در اثر به وجود آمدن نقص ها که به صورت حفره و ترک هایی در روی پوشش ظاهر می شوند، به نوع دیگری دچار جدایش می گردند به گونه ای که در اثر پیدایش عیب بر روی پوشش، یون های مهاجم، رطوبت و گازهای خورنده موجود در خاک از محل نقص وارد زیرپوشش می شوند و به سطح فولاد خط لوله می رسند. در اثر ادامه این فرآیند و در پی گسترش و اشاعه این نوع از نقص ها، چسبندگی پوشش از بین می رود و پوشش از سطح فولاد جدا می گردد که نهایتاً شیاری در فصل مشترک پوشش و سطح خارجی فولاد خط لوله ایجاد می گردد [۴-۷]. پوشش های نواری همانند پوشش های پلی اتیلنی و پلی یفنی در این دسته قرار می گیرند. در این حالت به منظور کاهش نرخ خوردگی فولاد خط لوله در زیرپوشش جداشده، جریان حفاظت کاتدی از دهانه شیاری^۱ وارد زیرپوشش می شود. بررسی ها حاکی از این است که در اثر جدایش پوشش از سطح فولاد علی رغم اعمال حفاظت کاتدی، یک محیط الکتروشیمیایی در زیرپوشش جداشده تشکیل می گردد، که این امر می تواند منجر به بروز انواع خوردگی ها همانند خوردگی شیاری [۸]، خوردگی میکروبی [۹] و خوردگی تنشی [۱۰-۱۲] گردد. تحقیقات نشان می دهد که توزیع جریان حفاظت کاتدی در داخل شیاری ایجاد شده به دلیل مقاومت الکتریکی بالای محیط ایجاد شده در زیرپوشش محدود می شود که همین امر باعث می شود پتانسیل حفاظتی جهت مقابله با خوردگی ناکافی باشد و فولاد با نرخ زیادی دچار خوردگی گردد [۱۵ - ۱۳]. در این راستا، ژو و همکاران به بررسی کارایی حفاظت کاتدی در محل های آسیب دیده پوشش، با استفاده از روش آزمایشگاهی و شبیه سازی با روش المان محدود پرداختند. نتایج نشان داد که توزیع غیر یکنواختی از پتانسیل و جریان

در محل های نقص به وجود می آید [۱۳]. فسلرو همکاران نشان دادند که مقدار پتانسیل در زیرپوشش جداشده همواره مثبت تر از پتانسیل کاتدی اعمالی می باشد، همچنین حفاظت کاتدی در انتهای پوشش جداشده به میزان کافی صورت نمی پذیرد [۱۴]. سانگ و همکاران با تکیه بر مدل سازی ریاضی و بهره گیری از معادلات لاپلاس و نرنست - پلانک نشان دادند که میزان پلاریزاسیون در زیرپوشش جداشده با افزایش فاصله از دهانه به صورت نمایی کاهش می یابد [۱۶]. همچنین محققین نشان دادند که هندسه شیاری ایجاد شده در زیرپوشش نیز می تواند بر دانسیته جریان و مقدار افت پتانسیل بسیار تأثیر گذار باشد به طوری که هر چه قدر فاصله بین پوشش جداشده و سطح خط لوله کم تر باشد میزان مقاومت اهمی زیرپوشش افزایش می یابد و افت پتانسیل در زیرپوشش شدید تر می گردد [۱۷]. پردومو و همکاران میزان پتانسیل، pH و غلظت اکسیژن در زیرپوشش را اندازه گیری کردند و ادعا کردند که خوردگی در زیرپوشش به دلیل تغییرات شیمیایی و الکتروشیمیایی می باشد که به صورت گرادانی در زیرپوشش رخ می دهد. همچنین این محققین توضیح دادند که به دلیل انجام واکنش های کاتدی، pH محلول در زیرپوشش افزایش و غلظت اکسیژن کاهش می یابد [۱۸]. اسلامی و همکاران گزارش کردند در نقاطی از زیرپوشش که میزان حفاظت کاتدی به مقدار کافی نمی باشد حفرات ناشی از خوردگی حفره ای عمیق تر بوده و در شرایطی که خط لوله تحت تنش باشد، شروع ترک و در نتیجه خوردگی تنشی به دلیل بالا بودن تمرکز تنش در قعر حفرات رخ خواهد داد [۱۲]. میزان پتانسیل اعمالی به خط لوله باید همواره در گستره معینی باشد. کاهش پتانسیل اعمالی در دهانه پوشش جداشده باعث می گردد حفاظت کاتدی در زیرپوشش به صورت کافی صورت نپذیرد. افزایش بیش از حد پتانسیل علی رغم اینکه میزان افت پتانسیل را کم تر می کند اما می تواند در پتانسیل های منفی تر از $-1/1 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ تشکیل حباب هیدروژن را منجر شود که این حباب ها باعث کاهش جریان حفاظتی در زیرپوشش می شوند و نهایتاً باعث می شوند که اختلاف شدیدی بین پتانسیل دهانه و انتهای پوشش جداشده به وجود آید [۱۹].

بررسی ها نشان می دهد که حفاظت کاتدی پالسی در حفاظت از بدنه فلزی چاه ها بخصوص در مکان هایی که دسترسی جریان مشکل می باشد، به دلیل عمق نفوذ بیشتر و توزیع یکنواخت تر پتانسیل و جریان حفاظتی نسبت به حفاظت کاتدی به روش معمول مؤثر تر واقع گردیده است [۲۰]. استفاده از جریان های پالسی در زمینه پوشش دهی بر روی فولادهای کربنی نیز نشان می دهد پوششی که از طریق اعمال جریان پالسی ایجاد می گردد در مقایسه با پوشش اعمال شده با جریان DC معمولی از یکنواختی بیشتری برخوردار می باشد [۲۱]. همچنین حفاظت کاتدی پالسی در حفاظت از بتن های مسلح، نتایج بهتری نسبت به

در تماس با خط لوله می‌باشد، ۴۸ ساعت قبل از شروع آزمایش، گاز $5\% \text{CO}_2/\text{N}_2$ داخل محلول C2 دمیده شد. در اثر این عمل میزان pH محلول به مقدار ۶/۳ رسید.

جدول ۲ - ترکیب شیمیایی محلول C2 استفاده شده در این پژوهش

ترکیب	غلظت (g/l)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۰/۰۲۷۴
CaCl_2	۰/۰۲۵۵
KCl	۰/۰۰۳۵
NaHCO_3	۰/۰۱۹۵
CaCO_3	۰/۰۶۰۶

برای شبیه‌سازی شرایط پوشش جداشده از سطح فولاد خط لوله یک تجهیز آزمایشگاهی از جنس تفلون طراحی و ساخته شد که طرح‌واره آن در شکل ۱ نشان داده شده است. این محفظه دارای شیار به طول ۲۰ سانتی‌متر و عرض ۱ سانتی‌متر جهت قرارگیری کوپن‌ها می‌باشد.

در ابتدا ده عدد نمونه تهیه شده از جنس فولاد X-52 با ابعاد $20 \times 10 \times 5$ میلی‌متر، نام‌گذاری شده و به ترتیب شماره و به‌نحوی که اتصال الکتریکی کاملی با یکدیگر داشته باشند، در داخل شیار ۲۰ سانتی‌متری قرار داده شدند. سپس برای شبیه‌سازی پوشش پلی‌اتیلنی جداشده از خط لوله، از پلی متیل متاکریلات استفاده گردید که بافاصله ۳ میلی‌متر از سطح کوپن‌های خوردگی داخل شیار تعبیه شده قرار گرفت. تعداد چهار درگاه برای اندازه‌گیری پتانسیل و pH بر

حفاظت کاتدی به روش معمول از خود نشان داده است [۲۲].
تابه‌حال در مورد استفاده از روش حفاظت کاتدی پالسی در حفاظت از خطوط لوله بخصوص در زیرپوشش‌های جداشده تحقیقاتی صورت نگرفته است. با توجه به اینکه پهنای شکل موج پالسی و بزرگی آن می‌تواند بر روی کارایی حفاظت کاتدی مؤثر باشد بنابراین در این تحقیق از موج‌هایی با فرکانس‌های بالا استفاده شده است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر حفاظت کاتدی پالسی به روش اعمال جریان در فرکانس‌های مختلف بر روی توزیع پتانسیل حفاظتی و محیط الکتروشیمی ایجاد شده در زیرپوشش جداشده از خطوط لوله می‌باشد.

۲ - روش تحقیق

۲-۱ - نمونه، محلول و محفظه خوردگی

فولاد مورد استفاده در این پژوهش فولاد API 5L X-52 می‌باشد که جزء فولاد هیپویوتکتوئید بوده و دارای ساختار فریتی - پرلیتی می‌باشد. ترکیب شیمیایی فولاد خط لوله X-52 در جدول ۱ نشان داده شده است. تعداد ۱۰ عدد نمونه از فولاد مذکور با ابعاد $20 \times 10 \times 5$ میلی‌متر توسط وایرکات برش داده شدند و سپس طبق استاندارد ASTM E3-11 تا سنباده ۲۴۰۰ سنباده و پولیش زده شدند. جهت شبیه‌سازی محیط خاک در این پژوهش از محلول C2 استفاده گردید. ترکیب شیمیایی این محلول که میزان pH آن نزدیک به خنثی می‌باشد از آنالیز خاکی که در تماس با خط لوله می‌باشد به دست آمده است (جدول ۲). تحقیقات نشان می‌دهد که میزان CO_2 موجود در خاک می‌تواند تا مقادیر (۲۰-۵)٪ متغیر باشد [۲۳]، به همین دلیل به‌منظور ایجاد شرایط مشابه با خاکی که

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد خط لوله API X-52 در مقایسه با ترکیب استاندارد API 5L

عنصر	X-52 steel (wt%)	API X-52 steel (wt%)
C	۰/۲۳۰	۰/۲۸ ^M
Mn	۱/۱۰۰	۱/۴۰ ^M
Nb	۰/۰۹۰	-
Cr	۰/۰۵۰	-
Ti	۰/۰۱۹	۰/۰۴ ^M
V	۰/۰۰۲	-
S	۰/۰۲۸	۰/۰۳ ^M
P	۰/۰۲۰	۰/۰۳ ^M

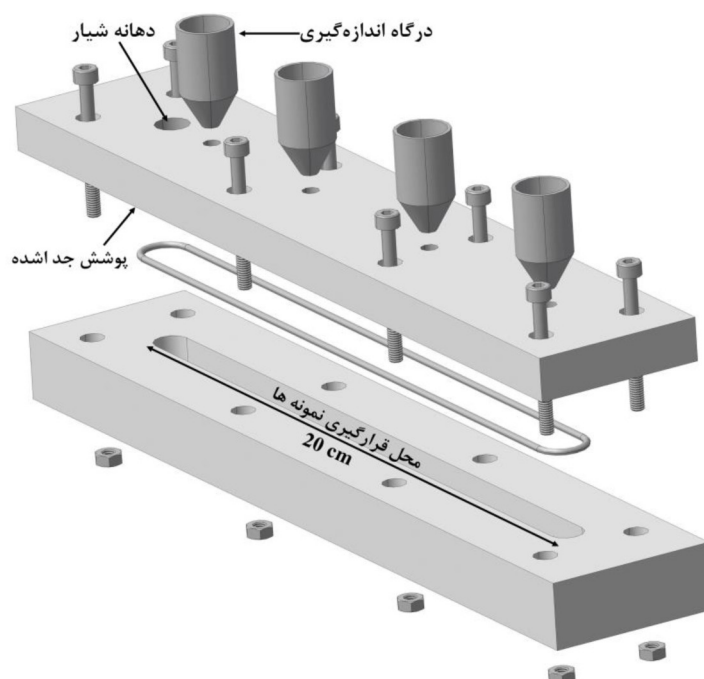
M: بیشترین درصد وزنی عنصر مربوطه

مختلف بر روی نمونه‌های قرار داده شده در زیرپوشش اعمال می‌نماید. عوامل متعددی می‌توانند بر روی بازدهی حفاظت کاتدی پالسی تأثیرگذار باشند. متغیرهایی همانند شکل موج، فرکانس موج و سیکل کاری (نسبت زمان روشنی به مجموع زمان روشنی و خاموشی در یک دوره از موج که برحسب درصد بیان می‌شود) از جمله عوامل تأثیرگذار هستند. طرح‌واره‌ای از شکل موج اعمالی در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز در شکل ۲ نشان داده است. همچنین سیکل کاری موج در این پژوهش بر روی ۵۰٪ تنظیم گردید.

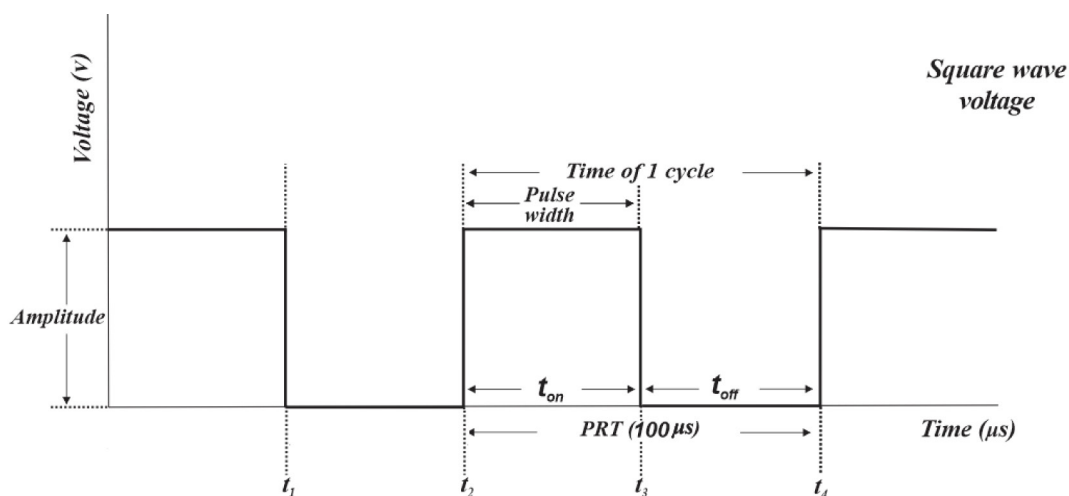
روی پوشش ایجاد گردید. همچنین محلول از طریق دهانه ایجادشده در ابتدای شیار که در این پژوهش به آن دهانه شیار گفته می‌شود، وارد زیرپوشش گردید.

۲-۲- اعمال حفاظت کاتدی پالسی

جهت اعمال حفاظت کاتدی پالسی، رکتی فایر پالسی با قابلیت اعمال فرکانس حداکثری ۱۰ کیلوهرتز ساخته شد. این رکتی - فایر، پتانسیل اعمالی را به صورت شکل موج مربعی با فرکانس‌های



شکل ۱ - شماتیکی از تجهیز آزمایشگاهی ساخته شده جهت شبیه‌سازی پوشش جداشده از فولاد خط لوله



شکل ۲ - پتانسیل پالسی با شکل موج مربعی در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محلول C2

با توجه به دمش پیوسته گاز CO_2/N_2 ۵٪ درون محلول C2، همان‌طور که در واکنش‌های ۱ تا ۶ بیان شده است، گاز CO_2 درون محلول حل شده و منجر به تشکیل کربونیک اسید رقیق می‌گردد. کربونیک اسید حاصل شده باعث کاهش میزان pH محلول می‌شود.

پس از به تعادل رسیدن محصولات ایجادشده از واکنش‌های زیر مقدار pH به میزان ۶/۳ اندازه‌گیری گردید.

۳-۲- تغییرات پتانسیل در زیرپوشش جداشده

حفاظت کاتدی با پتانسیل $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به دو روش معمول و پالسی در دهانه شیار اعمال گردید. نتایج نشان داده شده در شکل ۳ به‌وضوح بیان می‌کند که در اعمال پتانسیل حفاظت کاتدی به روش معمول، پتانسیل حفاظتی با افزایش فاصله از دهانه شیار دچار افت شدیدی می‌گردد به گونه‌ای که در فاصله ۷ سانتی‌متری از دهانه، میزان پتانسیل به حالت OCP می‌رسد؛ اما در اعمال حفاظت کاتدی پالسی در فرکانس‌های مختلف، پتانسیل سطح نمونه‌ها در زیرپوشش نسبت به حفاظت کاتدی به روش معمول پلاریزه تر شده و پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تری تغییر یافته است.

پس از ساخت تجهیزات، پتانسیل حفاظتی -870 میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل در دو حالت حفاظت کاتدی یکنواخت DC و حفاظت کاتدی پالسی در محل دهانه شیار تعبیه شده، بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. جزییات آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است.

به‌منظور اعمال پتانسیل از یک سیستم سه الکتروودی شامل؛ فولاد X-52 به‌عنوان الکتروود کاری، الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل به‌عنوان الکتروود مرجع بهره گرفته شد. حفاظت کاتدی به مدت ۲۰ روز در هر دو حالت انجام گردید. در طول مدت‌زمان آزمایش، گاز CO_2/N_2 ۵٪ به‌صورت پیوسته در داخل محلول C2 دمیده می‌شد.

۳-۲- اندازه‌گیری‌ها در حین آزمایش

با قرارگیری میکرو الکترودهایی که به ترتیب در فواصل ۱، ۷، ۱۳ و ۱۹ سانتی‌متری نسبت به دهانه شیار تعبیه شده بودند، اندازه‌گیری میزان پتانسیل، pH، در فصل مشترک نمونه‌ها و پوشش انجام گردید. این کار از طریق الکتروود مرجع کالومل و pH متر که پروب آن‌ها در داخل الکتروودها قرار داده می‌شد، صورت پذیرفت. همچنین برای تعیین مقاومت الکتریکی محلول، رسانایی الکتریکی اندازه‌گیری گردید.



در اثر تجزیه H_2CO_3 واکنش‌های زیر می‌تواند رخ دهد:



جدول ۳ - آزمایش‌های انجام شده در دو سیستم حفاظت کاتدی

پتانسیل حفاظتی	نوع سیستم حفاظت کاتدی	فرکانس (kHz)	طول موج (μS)
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	پالسی	۱	۱۰۰۰
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	پالسی	۵	۲۰۰
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	پالسی	۱۰	۱۰۰
$-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$	ولتاژ یکنواخت DC	-	-

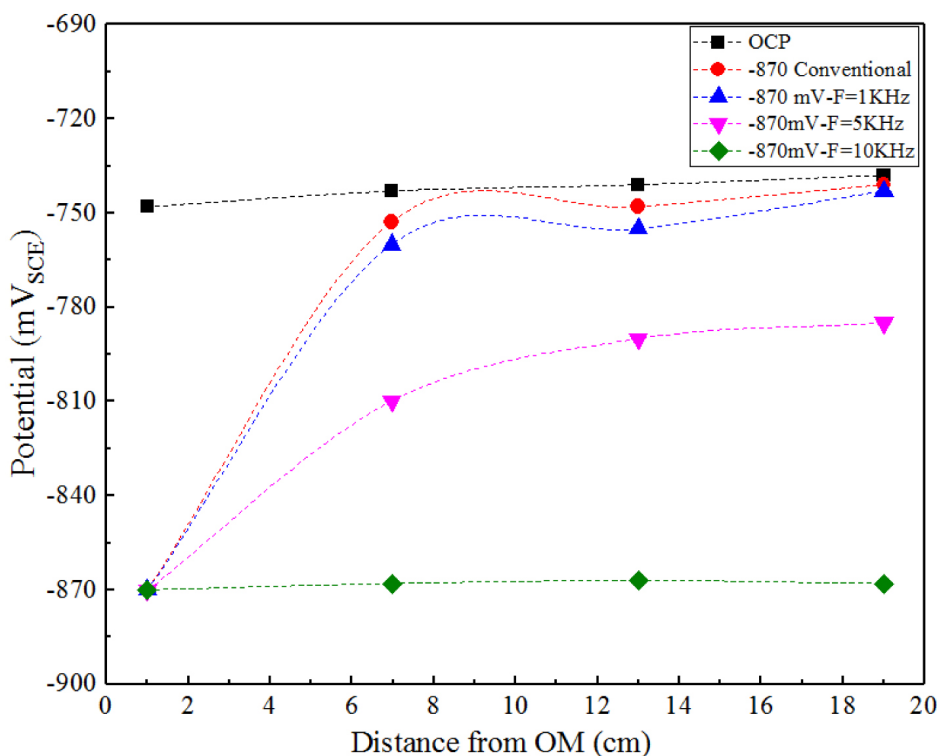
کاتدی در دهانه می‌گردد. با توجه به معادلات ۷ تا ۹ افزایش نرخ انجام واکنش‌های کاتدی موجب تولید و تجمع یون‌های هیدروکسید در دهانه می‌گردد. تجمع بیش‌ازاندازه یون‌های تولیدشده در دهانه شیار و همچنین یون‌هایی که به واسطه اعمال حفاظت کاتدی از سمت محلول به درون شیار مهاجرت می‌کنند منجر به ایجاد پلاریزاسیون غلظتی در دهانه شیار می‌گردند. در اثر این مقاومت پدید آمده در سیستم، جریان حفاظتی نمی‌تواند خود را به درون شیار برساند. در این حالت با فاصله اندکی از دهانه شیار، الکترون‌های تولیدشده توسط منبع تغذیه بر روی سطح فولاد مصرف نمی‌گردند و این امر منجر می‌شود تا پتانسیل سطح سازه با پتانسیل رکتی فایر برابر گردد و نهایتاً جریان حفاظتی به سمت صفر میل نماید به‌طوری‌که در انتهای شیار جریان حفاظتی بسیار کم می‌شود و سطح پتانسیل به مقدار OCP نزدیک می‌گردد.



همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است در اثر افزایش فرکانس درروش پالسی، اختلاف پتانسیل بین ابتدا و انتهای شیار کم‌تر می‌گردد به گونه‌ای که در فرکانس ۱۰ kHz، به دلیل افزایش عمق نفوذ جریان حفاظتی گرادیان پتانسیل کاملاً از بین می‌رود و پتانسیل حفاظتی در تمام نقاط یکسان می‌گردد.

به‌طور کلی پلاریزاسیون در سطح یک الکتروود به عوامل مختلفی بستگی دارد. از این عوامل می‌توان به پلاریزاسیون غلظتی که به دلیل تجمع یون‌ها و محصولات در اطراف الکتروود به وجود می‌آید، پلاریزاسیون اکتیواسیون که ناشی از انرژی اکتیواسیون لازم جهت انتقال بار می‌باشد و پلاریزاسیون مقاومتی که در اثر مقاومت اهمی الکتروولیت ایجاد می‌گردد، اشاره کرد [۲۴]. همچنین برای اینکه حفاظت کاتدی بتواند به‌درستی نقش خود را ایفا کند همواره باید نرخ الکترون‌های تولیدشده توسط رکتی فایر که به سطح سازه می‌رسند با نرخ نفوذ اکسیژن و سایر عوامل شرکت‌کننده در واکنش‌های کاتدی که خود را به سطح فولاد می‌رسانند برابر باشد [۲۵].

در اعمال حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل اینکه محلول تنها از طریق دهانه شیار وارد زیرپوشش می‌شود، جریان حفاظت کاتدی در این ناحیه زیاد بوده و منجر به افزایش نرخ واکنش‌های



شکل ۳ - تغییرات پتانسیل نسبت به فاصله از دهانه شیار در دو حالت حفاظت کاتدی به روش معمول و پالسی با فرکانس‌های مختلف در زمان ۴۸۰ ساعت

مقایسه نتایج پتانسیل حفاظتی بین حفاظت کاتدی به روش معمول و پالسی نشان می‌دهد که در روش پالسی میزان پتانسیل نمونه‌ها در زیرپوشش منفی‌تر از حفاظت کاتدی به روش معمول می‌باشد؛ که این امر ناشی از بالا بودن دانسیته جریان حفاظتی در زیرپوشش در تمامی فرکانس‌ها می‌باشد. برخلاف حفاظت کاتدی به روش معمول که در آن پتانسیل به صورت یکنواخت DC به سیستم اعمال می‌شود، در حفاظت کاتدی پالسی، پتانسیل پالسی با شکل موج مربعی همراه با زمان روشنی و خاموشی مشخصی (وابسته به فرکانس) به سیستم اعمال می‌گردد. در زمان خاموشی موج، پلاریزاسیون غلظتی در دهانه شیار که عامل اصلی افت پتانسیل در زیرپوشش می‌باشد به دلیل قطع شدن جریان و در پی آن کم‌تر شدن واکنش‌های کاتدی به اندازه بسیار زیادی کاهش می‌یابد. در این زمان یون‌های مثبت موجود در محلول و خارج از شیار که در حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل تشکیل پلاریزاسیون غلظتی در دهانه نمی‌توانستند به درون شیار منتقل شوند، از ناحیه‌ای با غلظت بیشتر (نزدیک دهانه) به سمت غلظت کم‌تر (درون شیار) نفوذ می‌کنند و خود را به سطح فلز می‌رسانند. هنگامی که موج به زمان روشنی خود می‌رسد و پتانسیل از سوی رکتی فایر دوباره اعمال می‌گردد، یون‌های استقرار یافته در سطح فلز الکترون‌هایی که از سمت رکتی فایر تأمین می‌شوند را مصرف می‌کنند که این پدیده منجر می‌شود که اختلاف پتانسیل بین نمونه‌ها و رکتی فایر در تمامی طول شیار حفظ گردد. وجود این اختلاف پتانسیل همواره منجر به شار الکترون‌ها به سطح کاتد و در نتیجه برقراری جریان حفاظتی کافی درون شیار می‌گردد.

همان‌طور که گفته شد با افزایش فرکانس پالس اعمالی، عمق نفوذ جریان حفاظت کاتدی افزایش می‌یابد و این امر منجر به منفی‌تر شدن پتانسیل حفاظتی در زیرپوشش می‌گردد. به‌طور کلی حفاظت کاتدی تمایل دارد از طریق فرآیند مهاجرت، کاتیون‌های موجود در محلول را به سمت درون شیار سوق می‌دهد [۸]، اما به دلیل دانسیته بالای جریان در محل عیب و به وجود آمدن پلاریزاسیون غلظتی در محل دهانه، شار جریان حفاظتی به درون شیار محدود می‌گردد. این در حالی است که در صورت استفاده از روش حفاظت

کاتدی پالسی محدودیت ایجاد شده در سیستم در اثر این پدیده به میزان چشم‌گیری مرتفع می‌گردد. افزایش بازدهی حفاظت کاتدی در این روش به‌طور مستقیم به فرکانس پالس اعمالی یا همان زمان خاموشی و روشنی موج مربعی وابسته است. در زمان خاموشی موج اعمالی، پلاریزاسیون غلظتی در دهانه به مقدار بسیار زیادی کاهش می‌یابد که در این حالت دو پدیده به صورت هم‌زمان رخ خواهند داد. در رخ داد اول کاتیون‌هایی که در اثر نیروی محرکه حفاظت کاتدی به نزدیکی سطح فلز مهاجرت کرده بودند با خاموش شدن رکتی فایر از سطح فلز دور می‌شوند و سطح دی پلاریزه می‌شود. در رخ داد دیگری کاتیون‌هایی که به واسطه پلاریزاسیون غلظتی در نزدیکی دهانه شیار تجمع کرده بودند و نمی‌توانستند به درون شیار منتقل شوند با خاموش شدن رکتی فایر و کاسته شدن از پلاریزاسیون غلظتی، در اثر پدیده نفوذ سرپایین به درون شیار نفوذ می‌کنند. این دو پدیده همواره در رقابت با یکدیگر می‌باشند و سینتیک انجام هر کدام نقش به سزایی در تعیین پتانسیل سطح نمونه‌های زیرپوشش دارد. در فرکانس ۱ kHz هنگامی که رکتی فایر در زمان خاموشی موج، خاموش می‌گردد کاتیون‌های مستقر در سطح فلز از سطح دور می‌شوند و در عوض کاتیون‌هایی از جمله یون هیدروژن به دلیل موبیلیته بسیار زیاد نسبت به سایر یون‌ها، از بیرون شیار به درون شیار نفوذ می‌کنند. نظر به اینکه در این فرکانس زمان خاموشی به نسبت دو فرکانس دیگر بیشتر می‌باشد در نتیجه میزان دی پلاریزاسیون سطح نیز بیشتر می‌باشد که در این حالت افت پتانسیل ناشی از حذف نیروی محرکه حفاظت کاتدی و دور شدن کاتیون‌ها از سطح نسبت به منفی‌تر شدن پتانسیل در اثر نفوذ کاتیون‌ها به درون شیار، پدیده غالب‌تری بوده و در نتیجه افت پتانسیل به نسبت فرکانس‌های بالاتر نیز بیشتر خواهد شد ولی با این حال باز هم پتانسیل سطح نیز به مقدار اندکی منفی‌تر از حالت حفاظت بدون جریان پالس می‌باشد.

علت یکسان بودن پتانسیل تمامی نقاط زیرپوشش در فرکانس ۱۰ kHz را می‌توان این‌گونه بیان کرد که اولاً به دلیل کم‌تر بودن زمان روشنی و خاموشی در فرکانس یادشده، احتمال تشکیل پلاریزاسیون غلظتی حتی در زمان روشنی نیز کاهش می‌دهد و

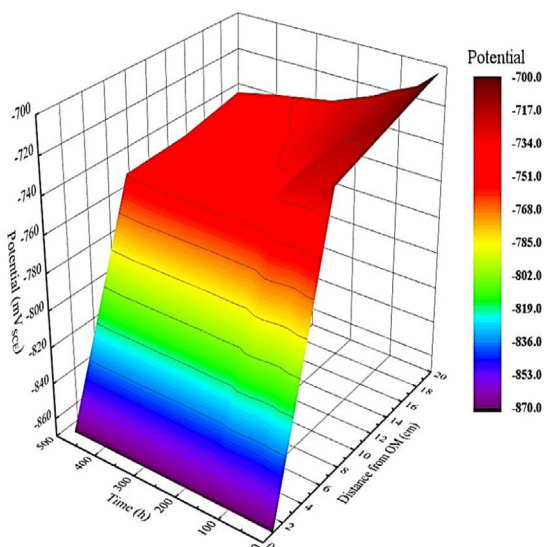
افزایش پیوسته غلظت یون‌های تولیدشده در اثر انجام بی‌وقفه واکنش‌های کاتدی در زیرپوشش می‌باشد که منجر به کاهش مقاومت محلول و در نتیجه افزایش جریان حفاظت کاتدی می‌شوند. همچنین همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است، در حفاظت کاتدی به روش پالسی نیز تغییرات پتانسیل در زیرپوشش باگذشت زمان روند مشابهی داشته است. در فرکانس‌های ۱ و ۵ kHz باگذشت زمان سطح نمونه‌ها پلاریزه تر شده است که مقدار آن نسبت به حفاظت کاتدی به روش معمول بیشتر می‌باشد؛ اما این روند در فرکانس اعمالی ۱۰ kHz رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد به گونه‌ای که باگذشت ۴۸ ساعت از شروع آزمایش در تمامی درگاه‌های اندازه‌گیری مقدار پتانسیل با یکدیگر برابر شده است. در تفسیر این نتیجه می‌توان گفت در ابتدای آزمایش به دلیل نرخ بالای واکنش‌های کاتدی که در دهانه شیار رخ می‌دهد و منجر به شکل‌گیری پلاریزاسیون غلظتی و نایکنواختی در الکتروشیمی محلول زیرپوشش می‌شود، مقدار پتانسیل در محل‌های مختلف نیز تفاوت خواهد داشت. با توجه باینکه یکی از عوامل منفی‌تر شدن سطح پتانسیل نفوذ کاتیون‌ها به درون شیار می‌باشد و نظر به اینکه نفوذ وابسته به زمان است، باگذشت زمان این پدیده رخ داده و هنگامی که به یک حالت تعادل می‌رسد الکتروشیمی محلول در ابتدا و انتهای شیار یکسان گردیده و سطح پتانسیل در تمام محل‌های اندازه‌گیری یکسان می‌گردد.

ثانیاً به دلیل کم‌تر بودن زمان خاموشی کاتیون‌ها فاصله بسیار کم‌تری از سطح می‌گیرند و درعین حال نفوذ کاتیون‌ها به سمت درون شیار تا رسیدن به یک غلظت تعادلی ادامه پیدا می‌کند. درنهایت این امر باعث می‌شود که بار مثبت بیشتری نزدیک به سطح فلز تجمع نماید و با رسیدن به زمان روشنی، الکترون‌های ارسالی از سوی رکتی فایر مصرف گردند. این امر باعث حفظ پیوسته اختلاف پتانسیل بین نمونه‌ها و رکتی فایر گردیده و در نتیجه شار جریان در تمام طول شیار ادامه می‌یابد. این پدیده در فرکانس ۵ kHz نسبت به فرکانس ۱ kHz محسوس‌تر بوده و درنهایت به صورت بسیار مشهودی اثر خود را در فرکانس ۱۰ kHz نشان می‌دهد به طوری که پتانسیل حفاظتی تمام نقاط در زیرپوشش یکسان می‌گردد.

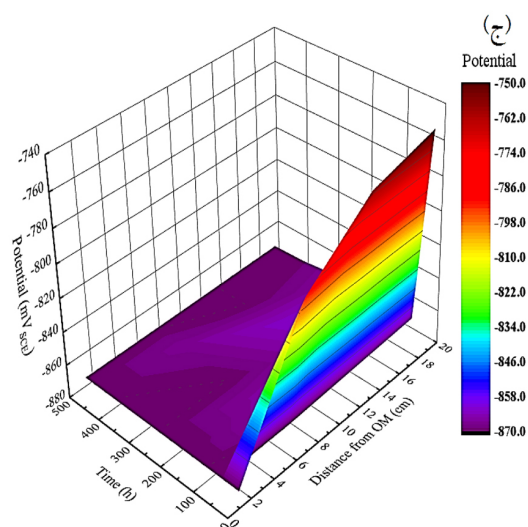
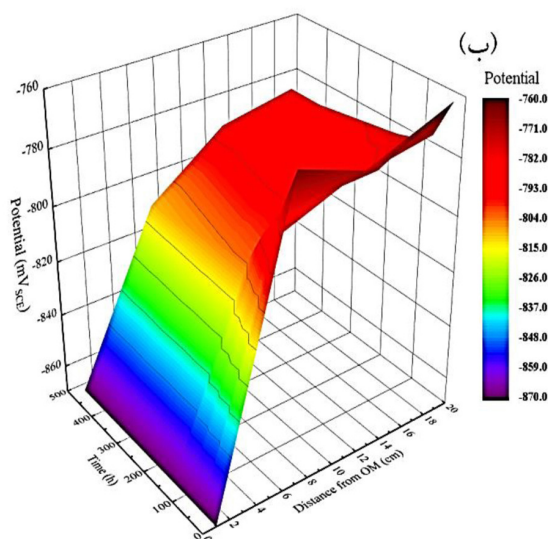
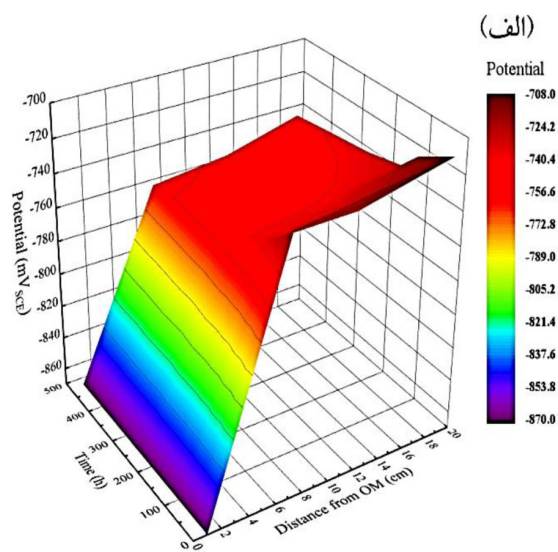
۳-۳- تغییرات پتانسیل نسبت به زمان در زیرپوشش جداشده

باگذشت زمان محلول زیرپوشش در اثر واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی دست‌خوش تغییر می‌گردد. این تغییرات بر روی توزیع پتانسیل در زیرپوشش تأثیرگذار می‌باشد. در شکل ۴ توزیع پتانسیل حفاظتی در زیرپوشش، برای پتانسیل حفاظت کاتدی به روش معمول $-87.0 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ نشان داده شده است.

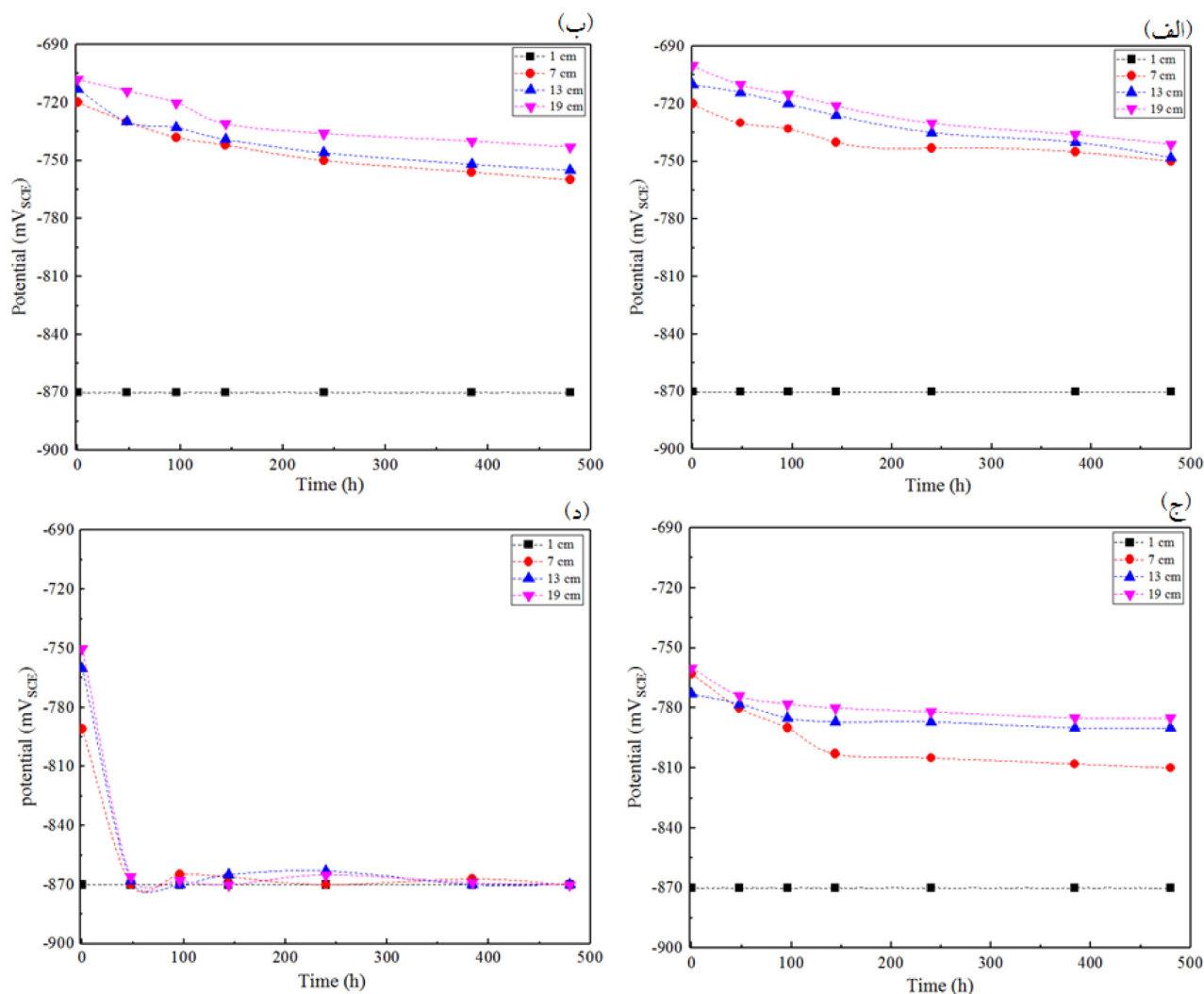
شکل ۴ بیان‌گر این موضوع می‌باشد که باگذشت زمان پتانسیل حفاظتی در تمام طول شیار منفی‌تر شده است. این امر به دلیل



شکل ۴ - تغییرات پتانسیل باگذشت زمان برحسب فاصله از دهانه شیار در حفاظت کاتدی به روش معمول $-87.0 \text{ mV}_{\text{SCE}}$



شکل ۵ - تغییرات پتانسیل با گذشت زمان بر حسب فاصله از دهانه شیار در روش حفاظت کاتدی پالسی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ در فرکانس‌های (الف) ۱ kHz، (ب) ۵ kHz و (ج) ۱۰ kHz



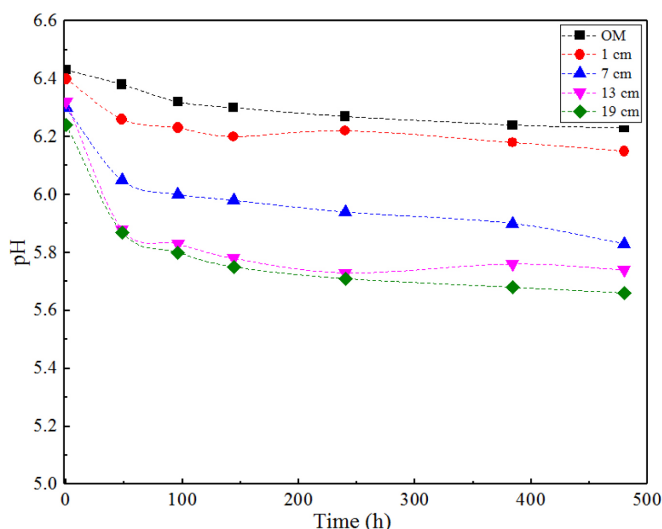
شکل ۶- تغییرات پتانسیل باگذشت زمان در فواصل مختلف از دهانه شیار در حالت‌های حفاظت $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (الف) به روش معمول، (ب) فرکانس ۱ kHz، (ج) فرکانس ۵ kHz، (د) فرکانس ۱۰ kHz

و کاتدی روی سطح تغییر می‌گردد. در این حالت همان‌طور که در واکنش‌های ۱۰ تا ۱۲ نشان داده شده است، واکنش‌های آندی در انتهای شیار به دلیل غلظت پایین اکسیژن تشدید می‌گردند و فلز با نرخ بالاتری نسبت به دهانه خورده می‌شود. با افزایش تولید یون‌های آهن در انتها، طبق واکنش ۱۲ یون OH^- بیشتری مصرف می‌گردد که در این شرایط مقدار pH در انتهای شیار و باگذشت زمان کاهش می‌یابد.



۳-۴- تغییرات pH در زیرپوشش جداشده

هم‌زمان با اندازه‌گیری پتانسیل، تغییرات pH نیز در فواصل زمانی معینی از شروع آزمایش و در فاصله‌های مختلف از دهانه شیار، ثبت گردید. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد در حالت مدار باز (OCP) و بدون اعمال هیچ حفاظتی، مقادیر pH با افزایش فاصله از دهانه شیار و باگذشت زمان در تمامی پورت‌ها روند کاهشی داشته و محلول انتهای شیار اسیدی شده است که دلیل این امر تشکیل پیل اختلاف دمشی اکسیژن^۱ در ابتدا و انتهای دهانه شیار می‌باشد. با استناد به تحقیقات پیشین [۲۶] در اثر افزایش فاصله از دهانه به دلیل محدودیت‌های هندسی شیار، نفوذ اکسیژن حل شده به درون شیار محدود می‌گردد. در این شرایط غلظت اکسیژن در ابتدای دهانه نسبت به انتهای شیار بیشتر بوده که این منجر به تشکیل پیل اختلاف دمشی اکسیژن می‌گردد و نهایتاً محل واکنش‌های آندی



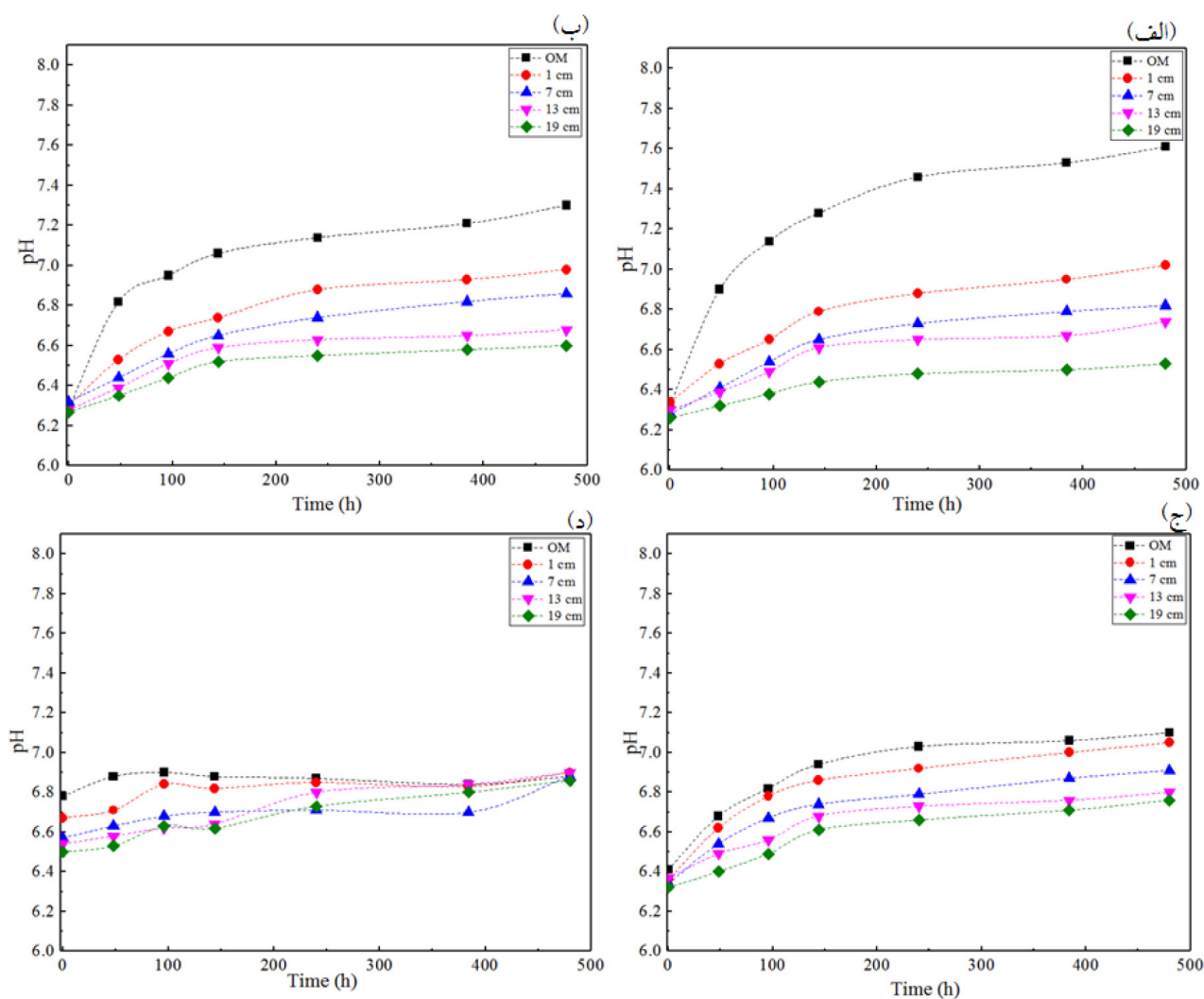
شکل ۷ - تغییرات pH باگذشت زمان برحسب فاصله از دهانه شیار در حالت مدار باز

۳-۵ - رسانایی الکتریکی محلول در زیرپوشش جداشده

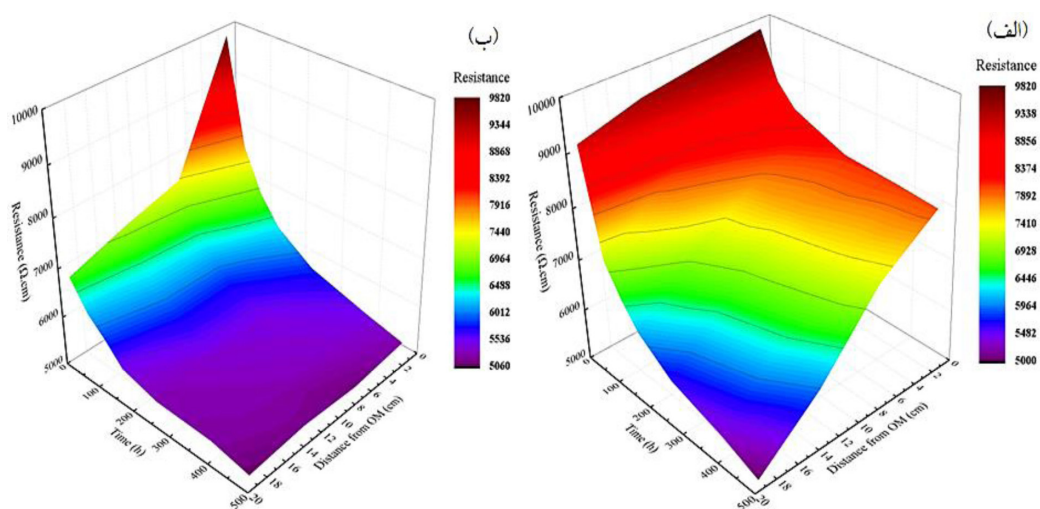
به منظور تعیین مقاومت محلول حبس شده در زیرپوشش، رسانایی الکتریکی محلول در فواصل مختلف از دهانه شیار اندازه گیری گردید. شکل ۹ نشان می دهد که با افزایش فاصله از دهانه میزان مقاومت محلول به میزان قابل ملاحظه ای کاهش می یابد درحالی که مقاومت محلول در نزدیکی دهانه شیار، بیشتر می باشد. در حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل افت پتانسیل حفاظتی در طول شیار، انتهای شیار همواره مقادیر pH کمتری دارد و این رخ داد به سبب اسیدی شدن و در نتیجه زیاد بودن غلظت یون H^+ در انتهای شیار می باشد. یون H^+ به دلیل شعاع یونی کوچک و موبیلیته زیادی که دارد می تواند نقش بسیار مهمی در رسانایی الکترولیت ایفا نماید؛ بنابراین به دلیل زیاد بودن غلظت این یون در انتهای شیار مقاومت محلول کم تر از ابتدای شیار می باشد؛ اما در حفاظت کاتدی پالسی با فرکانس 10 kHz باگذشت زمان و در انتهای آزمایش در تمامی درگاه های اندازه گیری مقاومت محلول یکسان شده است (شکل ۱۰) که این پدیده به دلیل یکسان بودن پتانسیل حفاظتی در فرکانس 10 kHz و در نتیجه افزایش عمق نفوذ جریان حفاظتی در درون شیار می باشد. این در حالی است که در حفاظت به روش معمول به دلیل وجود گرادیان پتانسیل و گرادیان غلظتی در طول شیار این اتفاق حتی باگذشت 480 ساعت از شروع آزمایش نیز رخ نداده است. همچنین مطابق با شکل ۹ مشهود است که باگذشت زمان مقاومت محلول زیرپوشش کاهش می یابد. در تفسیر این اتفاق می توان بیان کرد که در اثر اعمال حفاظت کاتدی مقدار یون ها در سیستم افزایش می یابد از طرفی به دلیل ثابت بودن حجم محلول حبس شده در زیرپوشش، افزایش نرخ یون های تولید شده در یک حجم ثابت منجر به افزایش غلظت یون های مختلف شده و در نهایت باعث کاهش مقاومت الکتریکی محلول می گردند.

در اثر اعمال حفاظت کاتدی شرایط زیرپوشش در مقایسه باحالت مدارباز متفاوت خواهد بود. دلیل این امر این است که در اثر اعمال پتانسیل حفاظتی به دلیل دانسیته بالای جریان، واکنش های کاتدی در دهانه شیار تشدید می گردند و این امر باعث افزایش مقادیر pH و بازی شدن محلول زیرپوشش در دهانه شیار می گردد؛ اما همان طور که اشاره شد با افزایش فاصله از دهانه به دلیل مقاومت ایجاد شده در محل نقص، جریان حفاظتی به انتهای شیار نمی رسد که در این حالت واکنش های کاتدی در انتهای شیار کم تر شده و یون هیدروکسیل کمتری تولید می گردد. همچنین به دلیل کم بودن غلظت اکسیژن در انتهای شیار واکنش احیای اکسیژن نیز انجام نخواهد شد و تنها واکنش احیای آب که یون هیدروکسیل کمتری را تولید می کند، انجام می گردد. شکل ۸ تغییرات pH در حالت های مختلف حفاظت کاتدی به روش معمول و حفاظت کاتدی پالسی در فرکانس های مختلف را نشان می دهد. مشاهده می گردد در حفاظت کاتدی به روش معمول به دلیل مقاومت محلول زیرپوشش اختلاف شدیدی بین مقادیر pH در ابتدا و انتهای شیار وجود دارد اما در حفاظت کاتدی پالسی به دلیل افزایش عمق نفوذ جریان در زیرپوشش و حفاظت کامل تمامی نواحی، گرادیان غلظتی در طول شیار حذف گردیده است و مقادیر pH ابتدا و انتها بسیار به یکدیگر نزدیک می باشند. این اختلاف در فرکانس 10 kHz کم ترین مقدار خود را دارد.

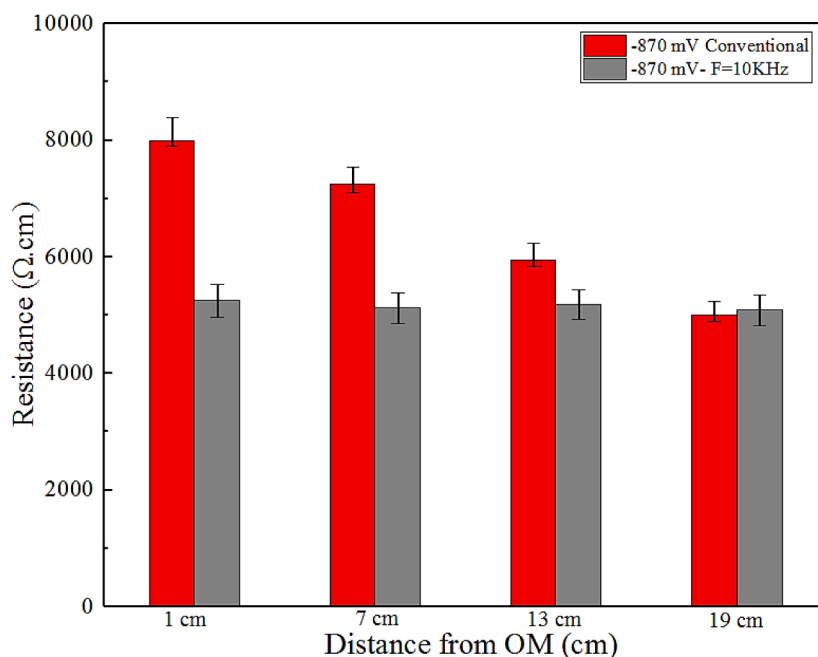
قابل ذکر است که باگذشت زمان به دلیل انجام مستمر واکنش های کاتدی، غلظت یون های هیدروکسیل در درون شیار افزایش می یابد و این امر منجر به بازی شدن محیط زیرپوشش و افزایش مقادیر pH می شود.



شکل ۸ - تغییرات pH باگذشت زمان در فواصل مختلف از دهانه در حالت های حفاظت $-870\text{ mV}_{\text{SCE}}$ (الف) به روش معمول، (ب) فرکانس ۱ kHz، (ج) فرکانس ۵ kHz، (د) فرکانس ۱۰ kHz



شکل ۹ - تغییرات مقاومت محلول زیرپوشش باگذشت زمان در فواصل مختلف از دهانه شیار در حالت های حفاظت $-870\text{ mV}_{\text{SCE}}$ (الف) به روش معمول، (ب) پالسی با فرکانس ۱ kHz



شکل ۱۰ - مقاومت محلول زیرپوشش در فواصل مختلف از دهانه شیار در حالت حفاظت کاتدی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ به روش معمول و پالسی با فرکانس ۱۰ kHz در زمان ۴۸۰ ساعت

نتیجه گیری

۱- در حفاظت کاتدی به روش معمول، افت شدید پتانسیل حفاظتی $-870 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ در زیرپوشش جداشده با دهانه شیار باز در فواصل ابتدایی رخ داد، به گونه‌ای که در فاصله ۷ سانتی متری از دهانه شیار، میزان پتانسیل حفاظتی به مقادیر پتانسیل در حالت مدارباز نزدیک شد.

۲- با اعمال حفاظت کاتدی به روش پالسی افت پتانسیل در زیرپوشش جداشده کاهش یافت، به طوری که با افزایش فرکانس اعمالی از ۱ kHz به ۱۰ kHz، افت پتانسیل تقریباً حذف گردید و تمام نقاط زیرپوشش پتانسیل یکسانی داشتند.

۳- مکانیزم عملکرد حفاظت کاتدی به روش پالسی به این صورت است که به دلیل کم بودن زمان روشنی و خاموشی در فرکانس‌های اعمالی، اثر پلاریزاسیون غلظتی که به عنوان یکی از عوامل مقاومتی مهم در زیرپوشش می‌باشد، کاهش می‌یابد. همچنین در فرکانس‌های بالاتر به دلیل زمان کم تر خاموشی، کاتیون‌ها فاصله بسیار کم تری از سطح می‌گیرند و درعین حال نفوذ کاتیون‌ها به سمت درون شیار تا رسیدن به یک غلظت تعادلی ادامه پیدا می‌کند. در نهایت این امر باعث می‌شود که بار مثبت بیشتری نزدیک به سطح فلز تجمع نماید. با رسیدن به زمان روشنی، الکترون‌های ارسالی از سوی رکتی فایر مصرف می‌گردند. این امر باعث حفظ پیوسته اختلاف پتانسیل بین نمونه‌ها و رکتی فایر شده و در نتیجه شار جریان در تمام طول شیار ادامه می‌یابد. این منطبق با مشاهدات در فرکانس‌های بالاتر در تطابق است.

مراجع

- [1] M. E. Parker and E. G. Peattie, Eds., "Appendix B - Cathodic Protection of Steel in Soil," in Pipeline Corrosion and Cathodic Protection (Third Edition), Third Edit., Boston: Gulf Professional Publishing, 1999, pp. 150–152.
- [2] W. von Baekmann, W. Schwenk, and W. Prinz, Handbook of cathodic corrosion protection - Theory and practice of electrochemical protection processes - third edition. 1997.
- [3] M. Yan, J. Wang, E. Han, and W. Ke, "Local environment under simulated disbonded coating on steel pipelines in soil solution," Corros. Sci., vol. 50, no. 5, 2008, pp. 1331–1339.

- [4] E. L. Koehler, "The mechanism of cathodic disbondment of protective organic coatings—aqueous displacement at elevated pH," *Corrosion*, vol. 40, no. 1, 1984, pp. 5–8.
- [5] R. Brousseau and S. Qian, "Distribution of steady-state cathodic currents underneath a disbonded coating," *Corrosion*, vol. 50, no. 12, 1994, pp. 907–911.
- [6] B. Vuillemin, R. Oltra, R. Cottis, and D. Crusset, "Consideration of the formation of solids and gases in steady state modelling of crevice corrosion propagation," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 27, 2007, pp. 7570–7576.
- [7] N. Sridhar, D. S. Dunn, and M. Seth, "Application of a general reactive transport model to predict environment under disbonded coatings," *Corrosion*, vol. 57, no. 7, 2001, pp. 598–613.
- [8] F. M. Song, "Predicting the chemistry, corrosion potential and corrosion rate in a crevice formed between substrate steel and a disbonded permeable coating with a mouth," *Corros. Sci.*, vol. 55, 2012, pp. 107–115.
- [9] S. Y. Li, Y. G. Kim, K. S. Jeon, and Y. T. Kho, "Microbiologically influenced corrosion of underground pipelines under the disbonded coatings," *Met. Mater.*, vol. 6, no. 3, 2000, pp. 281–286.
- [10] R. N. Parkins and R. R. Fessler, "Stress corrosion cracking of high-pressure gas transmission pipelines," *Int. J. Mater. Eng. Appl.*, vol. 1, no. 2, 1978, pp. 80–96.
- [11] B. Saleem, F. Ahmed, M. A. Rafiq, M. Ajmal, and L. Ali, "Stress corrosion failure of an X52 grade gas pipeline," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 46, 2014, pp. 157–165.
- [12] A. Eslami et al., "Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, 2010, pp. 3750–3756.
- [13] L. Y. Xu and Y. F. Cheng, "Experimental and numerical studies of effectiveness of cathodic protection at corrosion defects on pipelines," *Corros. Sci.*, vol. 78, 2014, pp. 162–171.
- [14] R. R. Fessler, A. J. Markworth, and R. N. Parkins, "Cathodic protection levels under disbonded coatings," *Corrosion*, vol. 39, no. 1, 1983, pp. 20–25.
- [15] A. J. Markworth, "Evaluation of the spatiotemporal distribution of electrostatic potential within a solution-filled crevice," *Corrosion*, vol. 47, no. 3, 1991, pp. 200–201.
- [16] F. M. Song, "Field procedures to estimate corrosion potentials and rates and cathodic protection penetration limit in a coating disbonded region on buried pipelines," *Corrosion*, vol. 66, no. 3, 2010, p. 35005.
- [17] W. Wang, K. Shen, J. Yi, and Q. Wang, "A mathematical model of crevice corrosion for buried pipeline with disbonded coatings under cathodic protection," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 41, 2016, pp. 270–281.
- [18] J. J. Perdomo and I. Song, "Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 8, 2000, pp. 1389–1415.
- [19] R. N. Parkins, A. J. Markworth, J. H. Holbrook, and R. R. Fessler, "Hydrogen gas evolution from cathodically protected surfaces," *Corrosion*, vol. 41, no. 7, 1985, pp. 389–397.
- [20] I. A. Metwally and A. H. Al-Badi, "Analysis of different factors affecting cathodic protection for deep well casings," *Materials and corrosion*, vol. 61, no. 3, 2010, pp. 245–251.
- [21] M. Zamanzade, T. Shahrabi, and A. Yazdian, "Improvement of corrosion protection properties of calcareous deposits on carbon steel by pulse cathodic protection in artificial sea water," *Anti-Corrosion*

Methods Mater., vol. 54, no. 2, 2007, pp. 74–81.

- [22] D. A. Koleva, Z. Guo, K. Van Breugel, and J. H. W. De Wit, “Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: Electrochemical behavior of the steel reinforcement after corrosion and protection,” *Mater. Corros.*, vol. 60, no. 5, 2009, pp. 344–354.
- [23] R. N. Parkins, W. K. Blanchard Jr, and B. S. Delanty, “Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH,” *Corrosion*, vol. 50, no. 5, 1994, pp. 394–408.
- [24] A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Fundamentals and applications,” *Electrochem. Methods*, vol. 2, p. 482, 2001.
- [25] R. O. Y. V COMEAUX, “The Role of Oxygen in Corrosion and Cathodic Protection,” *Corrosion*, vol. 8, no. 9, 1952, pp. 305–310.
- [26] X. Chen, X. G. Li, C. W. Du, and Y. F. Cheng, “Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, 2009, pp. 2242–2245.