

1995-11-28

Growth Kinetics and Breakdown of Passive Films on REBAR Electrodes in Simulated Cement Pore Solution

Wei Chu

Yuanxiang Shi

Baoming Wei

Recommended Citation

Wei Chu, Yuanxiang Shi, Baoming Wei. Growth Kinetics and Breakdown of Passive Films on REBAR Electrodes in Simulated Cement Pore Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(4): 415-421.

DOI: 10.61558/2993-074X.1313

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜 生长动力学及孔蚀过程的研究^①

储 炜 史 苑 芾 魏 宝 明

(南京化工大学应用化学系, 南京 210009)

杨 勇 陈 旭 光 林 祖 赓

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 用恒电位电流衰减法及激光扫描光电化学显微技术研究了在于pH=12.5及13.8的模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜的生长动力学及相应的破坏过程, 实验结果表明, 钢筋钝化膜的生长过程存在两个主要阶段, 各阶段膜厚均与生长时间存在正比关系, 但当 $t < 30$ 秒和 $t > 30$ 秒时, 膜的生长表现出不同的动力学特征. 在钝化膜发生点蚀前, 钝化膜的微区光电流表现出一定的预兆. 腐蚀抑制剂NaNO₂影响膜的生长过程及膜厚, 能提高钢筋的抗氯离子点蚀能力.

关键词 钢筋钝化膜, 模拟混凝土孔溶液, 恒电位电流衰减, 激光扫描光电化学显微技术

混凝土中的钢筋锈蚀是导致混凝土结构过早失效的主要原因之一, 其有关研究一直受到人们的重视. 人们不仅对外界环境中的CO₂、O₂、Cl⁻、H₂O、SO₄²⁻、Mg²⁺等多种介质在混凝土中的传质过程以及这些介质对混凝土孔溶液的组成、性质的影响做了大量研究工作, 而且对钢筋/混凝土界面的结构及性质也做了初步探讨^[1~3]. 这些研究工作阐明了影响混凝土中钢筋锈蚀的主要因素以及钢筋锈蚀的宏观历程. 然而, 要深刻认识钢筋锈蚀的微观机理, 还必须细致深入地研究钢筋/混凝土界面的性质, 特别是被高碱性混凝土孔溶液浸润着的钢筋钝化膜的电化学性质以及腐蚀电化学行为. 前文^[1]对模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜的电子性质、膜的组成结构及其影响因素做了初步探讨, 本文将利用恒电位电流衰减法及激光扫描光电化学显微技术等手段进一步研究钢筋在pH=12.5及13.8的模拟混凝土孔溶液中钝化膜的生长动力学及相应的破坏过程, 同时探讨了腐蚀抑制剂NaNO₂对钢筋钝化膜生长及破坏过程的影响, 并试图通过这些研究作为寻求预防、抑制钢筋锈蚀的措施提供理论依据.

1 实 验

实验使用的试样工作电极为直径1.2 mm及6.4 mm的20#建筑钢筋, 有关电极的制备、模拟混凝土孔溶液的配制以及电化学、光电化学和激光微区扫描的实验条件等参见前文^[1]. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE).

① 本文1995-06-20收到

在恒电位电流衰减实验中,电极(直径1.2 mm)先在-1 250 mV下还原3分钟,立即阶跃到某一给定电位并同时由计算机记录电流随时间的变化关系,该实验使用美国EG&G公司的M270电化学综合测试系统进行测试.利用氙灯研究钝化膜生长规律时,电极(直径6.4 mm)先在-1 250 mV下还原5 min,随即阶跃到某一给定电位并同时由X-Y函数记录仪记录光电流随时间的变化.在无光照条件下进行空白实验以扣除电极和仪器在阶跃过程中对光电流信号的影响.在观察点蚀过程的实验中,将工作电极保持在给定的电位下进行激光微区扫描.

2 实验结果与讨论

前文研究表明,钢筋在混凝土孔溶液中形成的钝化膜是一层无定形的n-型半导体成相膜^[1].对无定形钝化膜,可近似利用Poole-Frenkel方法^[4]:

$$i_{\mu} = A \exp(A' |E - E_{fb}|^{1/2}) \quad (1)$$

其中A为常数,E为测量电位, E_{fb} 为平带电位, A' 由式(2)给出:

$$A' = (q/\epsilon_f \epsilon_0 \cdot L_f k^2 T^2)^{1/2} \quad (2)$$

为膜的相对介电常数, ϵ_0 为真空电容率, L_f 为膜厚度, k 为Boltzmann常数, T 为热力学温标.式(1)的前提是膜内存在高电场,在此条件下, L_f 与空间电荷区厚度相当.由式(1)和式(2)可以看出,在一定电位 E_{app} 和温度 T 下,膜厚 L_f 正比于 $\ln^2 i_{\mu}$.图1是在pH=12.5(A, A')及13.8(B, B')时光电流随时间的变化规律,图中数据已扣除了电极和仪器的影响.图1表明,经5 s后,膜的生长过程可细分为三段,如A线之1,2,3; A', B, B'线亦然.各阶段的膜厚(以 $\ln^2 i_{\mu}$ 代表)均与时间(t)的对数存在线性关系.当pH=12.5, $E_{app}=550$ mV时,有:

不含NaNO₂:

$$A-1: \ln^2 i_{\mu} = 4.52 \ln t - 2.55$$

$$A-2: \ln^2 i_{\mu} = 1.76 \ln t + 5.86$$

$$A-3: \ln^2 i_{\mu} = 0.51 \ln t + 10.7$$

加入1.5% NaNO₂:

$$A'-1: \ln^2 i_{\mu} = 2.92 \ln t - 3.84$$

$$A'-2: \ln^2 i_{\mu} = 1.01 \ln t + 2.35$$

$$A'-3: \ln^2 i_{\mu} = 0.12 \ln t + 6.54$$

由图1可见,若以20~30 s为时间界限,可将整个过程分为两个主要生长阶段.膜的增长主要在前20~30 s(第一阶段)内完成,其后的生长变得缓慢;而如A线,其A-1阶段的生长速度($d \ln^2 i_{\mu} / d \ln t$)明显大于后两阶段(A-2, A-3)的生长速度,且后两者的差别不明显;对于A', B, B'线,情况亦然.可以认为膜生长前期(20~30 s),膜的生长方式主要是在电极表面进行二维铺展,过后膜的生长主要是向纵向增长.钝化膜的纵向增长可能是通过离子输运过程实现,比膜的二维铺展困难得多,因而后两个阶段增长缓慢.其他研究者用椭圆仪直接测定膜厚与时间的关系,也获得类似的结果^[5].利用激光扫描光电化学显微技术的“线扫描”方法可直观地观察钝化膜先迅速铺展再缓慢增厚的过程^[1].

既然膜厚与时间存在正比的对数关系,因而可采用Elovich公式描述钝化膜的生长过程^[6],即在恒电位条件下,有

$$i_{\mu} = k \exp(b_1 \Delta E - b_2 q T) \quad (3)$$

或 $i_{fp} = k \exp(b_1 \Delta E - b_2' L)$ (3')

i_{fp} 为膜生长的电流密度, ΔE 为金属-溶液界面电位差, qT 为通过的总电量, 在给定温度和 pH 下, k, b_1, b_2, b_2' 为常数, L 为膜厚(由 qT 折算获得). 在恒电位条件下将式(3)或式(3')进行积分, 得

$Q(t) = Q_0 + B \ln(t/t_0)$ (4)

或 $L(t) = L_0 + B' \ln(t/t_0)$ (4')

其中 $Q(t)$ 为至 t 时刻为止的总电量, $L(t)$ 为 t 时刻的膜厚, Q_0, B, t_0, L_0, B' 为常数, 此即钝化膜的正比对数生长规律. 图2 是 pH = 13.8 时由恒电位阶跃获得的半对数电量密度-时间($Q-t$) 曲线, 对比图1 和图2, 可见两者是一致的.

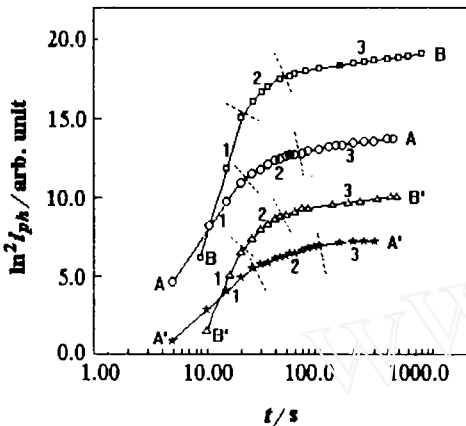


图1 钢筋钝化膜生长过程中光电流与时间的关系
膜生长电位为 550 mV (pH = 12.5) 及 470 mV (pH = 13.8), $t = 22$ °C, (A, B) 不含 NaNO₂; (A', B') 含有 1.5% NaNO₂

Fig. 1 Time-dependence of photocurrent in the growth of passive films on REBAR electrodes

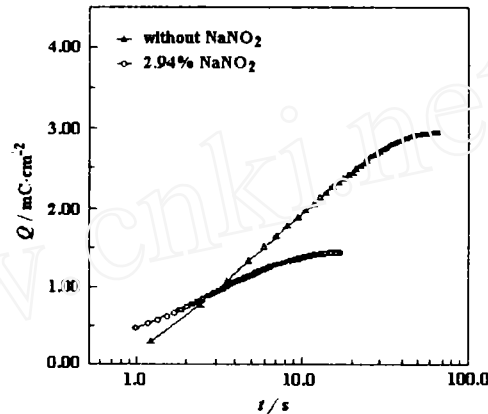


图2 钢筋钝化膜生长过程中电量密度-时间曲线
恒定电位为 550 mV, pH = 13.8, $t = 22$ °C

Fig. 2 The semi-logarithm charge density-time curve in the growth of passive films on REBAR electrodes

将电极从活化状态阶跃到给定电位并记录电流随时间的变化, 在一定的时间内对电流-时间曲线积分, 即得给定电位下的电量 Q . 图3 示出 30 s 内电量 Q 与给定电位 E 的关系. 如图, 膜增长的总趋势随成膜电位的正移而增厚(电量 Q 增大), 然而, 当电位负于 0 mV 左右时, 电量 Q 随电位的正移增加很小; 电位正于 0 mV 以后, 电量 Q 随电位的正移才有较大增加. 这表明在 pH = 13.8 条件下, 膜随给定电位的增长于 0 mV 前后具有不同的速率. 对照 $\ln^2 i_m$ 与 E 的关系(图4), 它们的变化规律相同. 不过, 图3 表明在 0 mV 以前膜的生长已经具有一定厚度, 但图4 中该电位区间并没有光电流响应, 这是因为光电流响应不仅受膜厚的影响, 而且受外加电位等因素的影响.

前文及其他研究者均认为钝化膜由 FeOOH 组成^[1,5,7], 据图3 中电量值及 FeOOH 的密度 (4.28 gcm⁻³)^[8], 可由 Faraday 定律估算膜厚. 依此则对于 pH = 13.8, 溶液不含 NaNO₂, 于 500

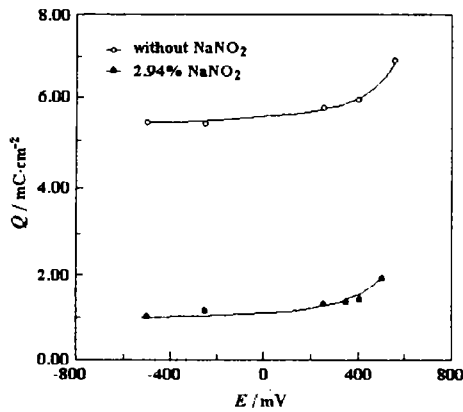


图3 钢筋钝化膜成膜电量与成膜电位的关系
pH=13.8, t=22 °C

Fig. 3 The relationship between charge and film formation potential of passive films on REBAR electrodes

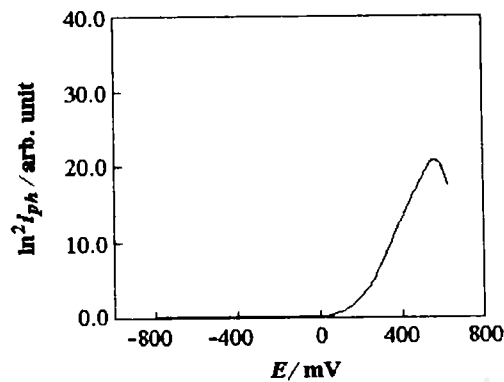


图4 钢筋在模拟混凝土孔溶液中的光电流-电位曲线

pH=13.8, t=22 °C, 电位扫描速度为60 mVmin⁻¹

Fig. 4 Potential dependence of photocurrent for REBAR electrodes in simulated cement pore solution

mV 及负于 0 mV 时,膜厚分别为 4.6 nm 和 3.9 nm,这与 Zakroczymski 等的研究结果一致^[5,7],也符合 Elovich 公式应用条件 (<6 nm)^[6],表明正比对数生长规律能较好地描述钝化膜的生长过程.

NaNO₂ 常用来抑制钢筋在混凝土中的锈蚀.从图 1 至图 3 以及 ln²i_ph 与 ln t 的回归分析中看出,腐蚀抑制剂 NaNO₂ 的加入对膜的生长动力学及膜厚均有显著影响,其表现为:膜的生长速度减缓,膜厚变薄.对 pH=13.8,如溶液含 2.94% NaNO₂,经计算在 500 mV 及负于 0 mV 时的膜厚分别降为 1.3 nm 和 0.75 nm.可见 NaNO₂ 在提高钢筋抗 Cl⁻ 点蚀性能的同时使钝化膜减薄,这与经验上的膜的耐蚀性越好,其膜越薄一致.以上结果表明,缓蚀剂 NaNO₂ 的加入改变了膜的生长动力学及膜厚,也可能改变了钝化膜的组成及结构.

利用激光扫描光电化学显微技术能够直接观察电极表面上点蚀的发生^[9,10],图 5(a)(b) 分别是点蚀发生前后的三维灰度光电流分布图象.从图 5(b) 可看到一个点蚀坑,因在点蚀坑内聚集着无光电流响应的腐蚀产物 Fe(OH)₂,于是点蚀处的光电流比无腐蚀处的小.对比图 5(a) 和 (b),除点蚀坑外,其余区域的光电流在点蚀前后变化不大,这表明 Cl⁻ 是在钝化膜的局部点进行侵蚀破坏的.

目前,利用光电化学技术现场观察点蚀的产生和发展过程尚有一定困难.这是因为在点蚀的发生和发展过程中,膜上局部区域的破坏与修复相互竞争,使暗电流(腐蚀电流)处于剧烈波动状态.而仪器在采集数据时无法将波动的暗电流和调制光电流区分开,亦即采集到的数据包含了波动的暗电流信号,致使所得到的激光微区光电流三维图象的分布极不均匀,图 6 是一

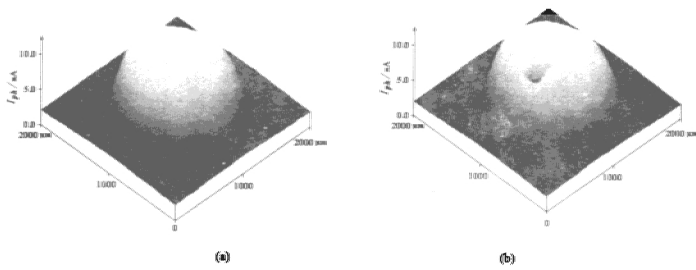


图5 钢筋在模拟混凝土孔溶液中的激光微区扫描三维灰度光电流-位置图象
 pH=13.8, t=22℃, 恒定电位为550 mV, 光点直径及步长约为50 μm, (a)点蚀发生前; (b)加入10.0% NaCl 点蚀发生并稳定以后

Fig. 5 Three-dimensional graph of photocurrent in gray scale of passive film on REBAR electrodes in simulated cement pore solution

典型结果.

选择在较高的pH和较低的Cl⁻含量条件下,使点蚀的发生和发展较为困难,此时有可能捕捉到点蚀发生过程的部分信息. 钢筋试样在pH=13.8,含6.0% NaCl的模拟混凝土孔溶液中,从自腐蚀电位扫描至350 mV,保持在该电位下并进行激光微区扫描,其结果见图7(a)和(b). 实验中首先获得的是类似图5(a)的图象,在约90 min后出现图7(a)的图象,从图上可以看到有多个光电流峰;图7(b)是点蚀基本稳定后(约3 h)的图象. 对照图7(a)和7(b),大体上是(a)中起峰处最后发展为(b)中的点蚀坑. 有文献报导当不锈钢钝化膜中掺杂Cl⁻时,膜的光电响应将明显增大^[11]. 虽然碳钢钝化膜与不锈钢钝化膜存在差别,但也存在类似的光电流增大现象. 因此,图7(a)中起峰处可能就是钝化膜局部掺杂Cl⁻的地方,这些地方相当于点蚀源,因而部分起峰处发展为点蚀坑. 另外一部分起峰处并没有发展为点蚀,因为在点蚀发展过程中,破坏与修复的竞争结果是这些区域被修复.

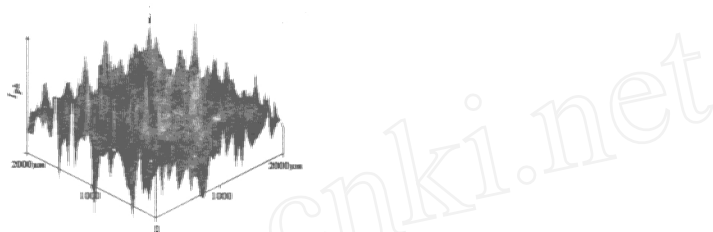


图6 钢筋在含有NaCl的模拟混凝土孔溶液中发生新点蚀时的激光微区扫描三维灰度光电流-位置图象

Fig. 6 A typical three-dimensional graph of photocurrent in gray scale of passive film on REBAR in the advancing stage of pitting corrosion

3 结论

1) 在pH=12.5及13.8的模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜的生长过程存在两个主要阶

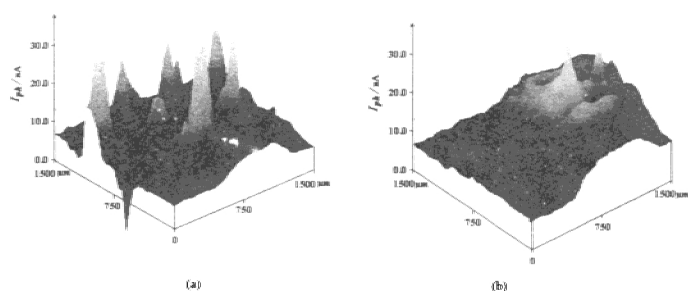


图7 钢筋在模拟混凝土孔溶液中心蚀温发生时的激光微区扫描三维灰度光电流-位置图象
pH=13.8, 6.0% NaCl, $t=22$ °C, 恒定电位为350 mV。(a)点蚀孕育期;(b)点蚀发生并基本稳定以后

Fig. 7 Three-dimensional graph of photocurrent in gray scale of REBAR passive film obtained at the time when the pitting corrosion occurring gently

段,钝化膜的生长主要在极化后的20~30 s内长成,并在 $t < 30$ s和 $t > 30$ s膜的生长表现出不同的动力学特征,各阶段膜厚均与生长时间存在正比关系。在钝化膜发生点蚀前,钝化膜的微区光电流表现出一定的预兆。

2) 腐蚀抑制剂 NaNO_2 影响膜的生长动力学及厚度,提高了钢筋抗氯离子点蚀的能力。

Growth Kinetics and Breakdown of Passive Films on REBAR Electrodes in Simulated Cement Pore Solution

Chu Wei Shi Yuanxiang Wei Boming

(Dept. of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing, 210009)

Yang Yong Chen Xuqiang Lin Zugeng

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface,

Dept. of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The growth kinetics and breakdown of passive films on REBAR electrodes in simulated cement solution (pH = 12.5 and 13.8) have been investigated using in situ photoelectrochemical methods and potential step method. The results show that there are two main stages in the growth of the film, with two rate functions characterized by linear relation between the

film thickness and the direct logarithm of time. There is a sign in laser-scanning photoelectrochemical microscopic image just before the passive film breaks down. The addition of inhibitor NaNO_2 changes the growth kinetics and thickness of the film, and therefore improves the resistance of pitting corrosion induced by chloride.

Key words Passive films on REBAR, Simulated cement pore solution, Laser scanning photoelectrochemical microscopy

References

- 1 储炜,史苑芾,魏宝明等. 模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜的光电化学方法研究. 电化学,1995,1(3)
- 2 Page C L, Treadaway K W J, Bamforth P B (eds.). *Corrosion of Reinforcement in concrete*. London and New York: Elsevier Science Publishers Ltd., 1990
- 3 Alan P Crane. *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*. London: Ellis Horwood Ltd., 1983
- 4 林仲华. 光电流谱技术在金属氧化膜研究中的应用. 材料保护,1990,20(11): 4~7
- 5 Zakroczymski T, Chwei-Jer Fan, Szklarska-Smialowska Z. Kinetics and mechanism of passive film formation on iron in 0.05M NaOH. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132(12): 2 862~2 867
- 6 吴辉煌. 电极学原理. 厦门:厦门大学出版社,1991:158~160
- 7 Zakroczymski T, Chwei-Jer Fan, Szklarska-Smialowska Z. Passive film formation on iron and film breakdown in a sodium hydroxide solution containing chloride ions. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132(12):2 868~2 871
- 8 *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, Florida, U. S. A.: CRC Press, Inc., 1983, 63rd edition: B-108
- 9 Shukla D, Stimming U. On the application of PECLI technique (PhotoElectro-Chemical Laser Imaging) to corrosion studies. *Werkstoffe und Korrosion*, 1989, 40: 43~49
- 10 Shukla D, Wines T, Stimming U. Photoelectrochemical surface imaging of titanium corroding in 0.5M HBr. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(8): 2 086~2 087
- 11 Schmuki P, Bohni H. Metastable pitting and semiconductive properties of passive films. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(7): 1 908~1 913