

2000-08-28

Corrosion Behavior of Reinforcing steel in Concrete

Rong DU

gui gui

Rong HU

FENG Zu gang

TAN Jian de

LIN Chang guang

jian jian

Recommended Citation

Rong DU, gui gui, Rong HU, FENG Zu gang, TAN Jian de, LIN Chang guang, jian jian. Corrosion Behavior of Reinforcing steel in Concrete[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(3): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.3226

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss3/17>

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.

文章编号: 1006-3471(2000)03-0305-06

混凝土中钢筋的腐蚀行为研究

林荣归*, 胡融刚, 冯祖德, 谭建光, 林昌健

(厦门大学化学化工学院化学系, 材料系, 物理化学研究所,
固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文探讨了在不同 pH 和 Cl^- 含量的模拟混凝土孔隙液介质中, 混凝土中钢筋的腐蚀电化学行为. 电化学技术测试结果表明, 正常情况下, 钢筋在混凝土中受到高碱性环境的保护, 耐蚀性好. 但随着介质 pH 的降低、 Cl^- 含量的上升, 钢筋腐蚀电流升高; 动电位阳极极化曲线的测试表明, 钢筋的维钝电流增大, 击穿电位负移, 混凝土中钢筋的耐蚀性下降. 这是钢筋表面钝性受破坏的缘故.

关键词: 钢筋混凝土, 腐蚀, 电化学技术

中图分类号: TG172, TG174 **文献标识码:** A

钢筋混凝土结构的过早失效大多是由于其中的钢筋腐蚀所致, 钢筋的腐蚀与保护的研究已成为一项迫在眉睫的课题^[1]. 硅酸盐水泥混凝土的重要特征是水化时产生大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 使其孔隙液显高碱性. 混凝土中的钢筋是因为在这种碱性介质中表面发生钝化而免受腐蚀的. 如果钢筋混凝土界面化学环境条件发生变化, 钢筋表面钝性难以维持, 钢筋则可能遭受腐蚀破坏. 影响钢筋/混凝土界面化学环境性质的因素多种多样, 如碳化作用可使混凝土孔隙液的 pH 下降, 进而使钢筋表面失去钝性; 氯离子能加速钢筋的腐蚀, 是钢筋受到腐蚀破坏的最主要因素^[2~6]. 环境介质中氯离子可通过扩散到达混凝土中钢筋表面, 破坏钢筋钝化膜, 使钢筋发生局部腐蚀.

研究混凝土中所处介质的 pH 及 Cl^- 含量变化与混凝土中钢筋腐蚀电化学行为的关系, 进而认识钢筋/混凝土界面化学环境对钢筋表面钝性及腐蚀破坏的重要作用, 对揭示钢筋腐蚀规律性及其防护技术的发展与应用都有重要意义.

1 实验

1.1 实验材料

试验材料为 A3 建筑用光圆钢筋. 将作为混凝土中的钢筋试样加工成 $\varnothing 1.2 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ 圆柱形, 以其侧面为工作面, 上端有导线引出, 非工作面用绝缘材料密封. 而在模拟混凝土孔隙

收稿日期: 1999-02-13

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金(59871043)资助项目; 福建省自然科学基金(E9910004)资助项目

液中测试用的裸钢筋则以横截面或同样的圆柱侧面为工作面. 试样用水磨砂纸逐级打磨至 400[#], 去除表面氧化皮, 最后用去离子水清洗, 脱脂, 干燥备用.

水泥为 425[#]R 早强型普通硅酸盐水泥. 骨料为福建九龙江河砂, 使用前先用去离子水浸洗两遍, 干待用. 所用试剂为分析纯或化学纯试剂, 溶液用一次去离子水配制.

1.2 实验方法

模拟混凝土孔隙液(模拟液)为 0.6 mol/L KOH + 0.2 mol/L NaOH + 0.001 mol/L Ca(OH)₂. 用 NaHCO₃ 调节其 pH 值, 添加 NaCl 改变 Cl⁻ 含量. 模拟液分 pH 为 13.50 和 9.50 两种, 后一种再加入 NaCl, 使其含量分别为 0、3.5%、7.0% 和 10.0%.

钢筋混凝土的制作: 按水泥、砂、水的配合比为 1:3:0.60 拌制水泥砂浆, 作为混凝土试样, 制作成尺寸为 40 × 40 × 40 mm 的立方体试样, 试验钢筋埋于混凝土试样的中心位置. 制作好的混凝土试样在室温下 (26 ± 2) 湿养护 28 d.

1.3 电化学测试

以钢筋材料为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极. 裸钢筋在模拟液中浸泡约 20 min, 待自腐蚀电位稳定后进行测试. 钢筋混凝土试样统一在 100 mL 模拟液介质中根据需要浸泡至少 2d 或更长时间后测试, 随后一直浸泡于介质溶液中, 中间间隔一定时间后于 26 ± 2 下进行电化学测试. 采用 EG&G PARC M352 腐蚀参数测量系统, 通过线性极化法、极化曲线塔菲尔区外推法、动电位扫描阳极极化曲线法(从自然腐蚀电位开始以 0.8 mV/s 的速率扫描至阳极电流突升即析氧或钝化膜破坏.) 三种测试技术, 测定有关钢筋电极在不同介质或不同浸泡时间的腐蚀电流、极化电阻、孔蚀电位等电化学参数, 考察钢筋在不同 pH 和 Cl⁻ 含量介质中的耐蚀性及与浸泡时间的关系、钢筋表面的腐蚀状况.

2 结果与讨论

2.1 钢筋在模拟混凝土孔隙液中电化学状态

图 1 分别示出裸钢筋和混凝土中钢筋在不含 Cl⁻ 的模拟混凝土孔隙液中的阳极极化曲线. 由图可见, 在同样的模拟液介质中, 混凝土中钢筋与裸钢筋表现出相似的阳极极化行为, 前者的混合电位更正些. 两者均直接进入钝态, 维钝电流小且稳定, 钝化区电位范围宽. 直到氧气析出后, 钢筋表面完好, 无点蚀出现. 也就是说在有氧气存在的条件下, 钢筋在混凝土的碱性液相中会自然钝化, 处于稳定状态.

2.2 介质 pH 和 NaCl 含量对裸钢筋腐蚀行为的影响

钢筋的钝化或腐蚀或破坏, 与钢筋在所处环境中的 pH 和电位值密切相关. 实践表明, 混凝土结构受到腐蚀破坏主要因素有两种, 即混凝土的碳化和氯化物的侵蚀, 它们既影响混凝土孔隙液的 pH 值, 又影响钢筋的电位值, 从而导致钢筋去钝化, 加速腐蚀. 本实验中, 以模拟混凝土孔隙液为试验介质, 通过改变介质 pH 和添加不同 Cl⁻ 含量来考察对钢筋腐蚀电化学行为的影响.

先观测裸钢筋在介质环境条件改变时的腐蚀行为. 在 pH 为 13.5 的模拟液中, 当 NaCl 含量逐渐增至 3.5% 时, 对钢筋的阳极极化行为影响小, 钢筋仍能保持钝态. 当 pH 改变为 9.5 时, 钢筋的腐蚀速率随 Cl⁻ 浓度的提高明显增大. 击穿电位 E_b 相应下降. 至 NaCl 含量为 3.5%

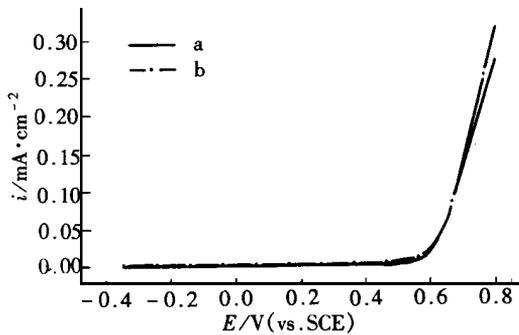


图1 裸钢筋(a)和混凝土中钢筋(b)在模拟混凝土孔隙液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic anodic polarization curves of the rebar immersed in simulated concrete solution a) not in concrete; b) in concrete

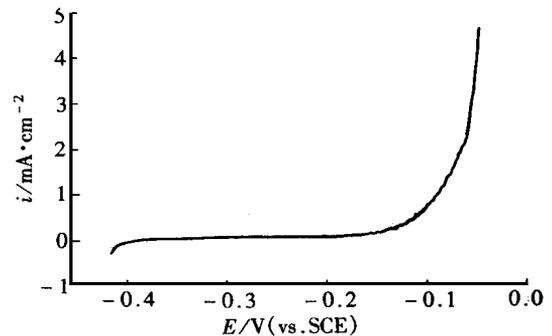


图2 裸钢筋在pH为9.5、含3.5% NaCl的模拟混凝土孔隙液中的阳极极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic anodic polarization curves of the rebar immersed in the simulated concrete solution with 3.5% NaCl, pH 9.5

时,腐蚀电流超过 $1 \mu\text{A cm}^{-2}$,从动电位扫描阳极极化曲线(图2)可看出钢筋已不能维持稳定钝态, E_b 小于 0 mV. 测试后,钢筋表面发生点蚀. 以上实验表明,氯离子是强去钝化剂. 对 Cl^- 的去钝化机理的研究尚无定论,有人认为是膜的化学溶解^[4],也有人认为是氧化铁/溶液界面存在高浓度 Cl^- 导致局部酸化和坑蚀等^[5]. Cl^- 是否引起钢筋表面钝化膜的破坏,存在着一个与界面化学环境相关的临界浓度. 钢筋的去钝化重要的参数是 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值^[5~6], Hausmann^[6] 研究认为,在模拟混凝土孔隙液中, $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 不大于 0.6 时,钢筋就不会发生腐蚀破坏.

2.3 介质 pH 和 NaCl 含量变化对混凝土中钢筋腐蚀与缓蚀行为的影响

把钢筋混凝土试样浸泡于 pH 为 9.5, NaCl 含量为 3.5% 模拟液 1d 后,测定钢筋的阳极极化曲线,结果曲线与钢筋在原始模拟液中的情况几乎一样. 此时钢筋仍保持钝态. 由于受到混凝土的保护,浸泡时间又不长,钢筋界面的 pH 变化小,扩散至钢筋表面的 Cl^- 很少,甚至尚未扩散至界面,也即钢筋/混凝土界面环境介质与外部介质条件不一样,由于影响钢筋表面腐蚀行为的主要因素是钢筋/混凝土界面的微化学环境条件,因此不致于使混凝土中钢筋象裸钢筋那样在同样介质中使钝性迅速遭受破坏.

在 pH 为 9.50 的模拟液中,增加 NaCl 含量,能使 Cl^- 扩散到钢筋界面的速度明显加快,如将试样浸泡时间均延至 2 d 再进行测试,即可以看出 NaCl 含量的变化对混凝土中的钢筋蚀行为有比较明显的影响.

图3曲线是用 Tafel 法测定的混凝土中钢筋在原始的与降低 pH 值和添加 NaCl 后的模拟混凝土孔隙液中的极化曲线. 可以明显看出,在 pH 为 9.5、10% NaCl 的模拟液中,腐蚀电位明显负移(NaCl 含量为 3.5% 和 7.0% 时变化趋势相似),腐蚀电流增大,说明金属腐蚀溶解倾向增大,即钢筋耐蚀性下降.

表1列出在不同的 pH 和 NaCl 含量下,线性极化法测试结果,如表可见,当 pH 降至 9.5

时随着 NaCl 含量的提高,混凝土中的钢筋腐蚀电流 (I_{corr}) 增大(或极化阻力变小),即钢筋腐蚀速度加快.这是由于外部介质渗透到混凝土内部,使钢筋周围的高碱性环境受到破坏,碱度下降、 Cl^- 含量升高.在一定的 pH 值下,钢筋钝化膜结构、组成可能发生变化,使耐局部腐蚀性能下降, Cl^- 到达钢筋/混凝土界面,使钢筋钝化膜受到破坏而被腐蚀。氯离子能加速混凝土中钢筋的腐蚀,已在许多研究和实践中得到证实^[1-3]。钢筋受混凝土的保护,由 H^+ 、 Cl^- 浓度增加而引起的腐蚀速率的变化比裸钢筋小,变化也较慢.在本实验条件下,当混凝土中钢筋在 pH=9.5,NaCl 为 3.5% 时,其极化电阻及腐蚀电流与未加 NaCl,pH=13.5 的模拟液相近,但与同样条件下裸钢筋比较,腐蚀电流却下降约 45 倍.说明在这种条件下即 Cl^- 在钢筋/混凝土界面积累到一定浓度时,混凝土对钢筋

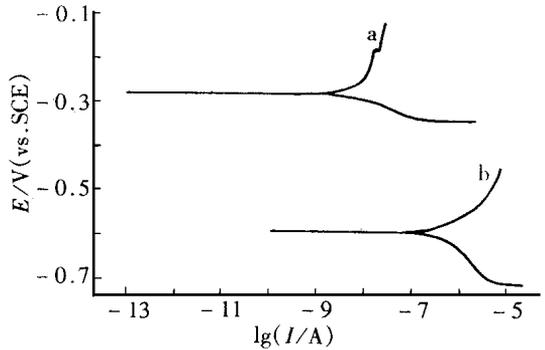


图 3 混凝土中钢筋在模拟液中的极化曲线
a) pH = 13.5,未加 NaCl, b) pH = 9.5, 10% NaCl

Fig. 3 The Polarization curves of the rebar immersed in simulated concrete solutions, a) without NaCl, pH = 13.5, b) pH = 9.5, 10% NaCl

仍有较好的保护作用.当 NaCl 含量达到 7% 以上,尤其是 10% 时(如图 4),混凝土对钢筋的保护作用明显减弱,钢筋阳极极化曲线的钝化区已变得不平稳,电流密度随电位的升高呈上升趋势,在 0.1V 以后更明显,并且曲线有波动变化,说明钢筋表面钝化膜的溶解加剧,点蚀发生的趋势增加.钢筋没有稳定钝化状态,腐蚀电流增大,耐蚀性变差.动电位扫描阳极极化曲线测试后,剥除混凝土即可看出钢筋表面产生一些局部锈蚀点.混凝土中钢筋的腐蚀行为受水泥的品种、钢筋的种类、混凝土成分及环境等因素的影响,其腐蚀机理复杂,还有待于深入研究.

表 1 混凝土中钢筋在不同 pH 和 NaCl 含量的混凝土模拟孔隙液中的腐蚀电流

Tab. 1 The corrosion currents of the rebar in concrete immersed in simulated concrete solutions with different NaCl concentrations and pH

pH	13.5	9.5	9.5	9.5
NaCl/ wt %	0	3.5	7	10
$I_{corr}/ nA \cdot cm^{-2}$	12.63	36.04	142.9	253.8

上述实验中,虽然混凝土外部的介质 pH 下降、NaCl 含量上升,对混凝土中钢筋耐蚀性有一定影响,但远不如对裸钢筋耐蚀性的破坏那样快.这是由于混凝土的阻挡作用减缓了介质中侵蚀性能离子的侵入,有利于保持钢筋/混凝土界面的钝化化学环境.

当钢筋混凝土试样一直浸泡于 100 mL 的模拟液中,则随着浸泡时间的延长,模拟液的 pH 逐渐上升.至 60 d 后,pH 达约 12,随后浸至 1 年,其值变化不大,与同时在 25℃ 下饱和 $Ca(OH)_2$ 的 pH 值相近.这是由于介质中 HCO_3^- 等成分通过扩散与混凝土孔隙液中的 $Ca(OH)_2$

发生中和反应生成难溶的 CaCO_3 后,沉积于水泥石的大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (羟钙石)一部分会以溶解方式自动地补充,并扩散到介质中,使溶液 pH 上升.因此,钢筋表面基本上能恢复高碱性条件,有利于钢筋的缓蚀.但另一方面,介质溶液中的 Cl^- 也随着试样浸泡时间的延长而不断向混凝土内部扩散,使得钢筋表面 Cl^- 浓度逐渐上升,从而对钢筋的钝化起破坏作用.但在一定时间内,按扩散机理渗入混凝土的氯化物在钢筋表面的浓度还是比混凝土外表层的低得多.另外,参与腐蚀过程的是游离的 Cl^- ,而混凝土孔隙液中的游离 Cl^- 和已经与水泥水化产物结合的氯化物一般存在并保持着化学平衡,扩散到钢筋/混凝土界面的游离 Cl^- 将部分转化为结合的氯化物,使得界面 Cl^- 浓度增加可能比扩散量少.因此,在本实验条件下,混凝土中钢筋所在的原介质溶液中 NaCl 含量虽达 10%,钢筋表面环境腐蚀性与外部介质是不同的.浸泡 1 年,去除混凝土后,钢筋上半部表面几乎完好,靠近底部钢筋表面有些锈蚀点.这是由于钢筋底部覆盖混凝土层薄,故介质扩散至钢筋底部较快并顺筋扩散, Cl^- 的含量升高较快,侵蚀性加剧,使钢筋的下部表面腐蚀较快,但腐蚀程度比同条件下裸钢筋轻得多.

混凝土钢筋表面钝性的产生、维持或破坏,受多种因素的影响,与钢筋混凝土界面的微化学环境条件密切相关,其中 pH 和 Cl^- 是最主要的影响因素,进一步揭示钢筋腐蚀与缓蚀机理以及钢筋的保护技术,还有待深入研究.

3 结论

1) 混凝土中钢筋与裸钢筋在模拟混凝土孔隙液中一样均能维持钝态,表现出相似的电化学腐蚀行为,保持稳定耐蚀状态.

2) 当介质 pH 下降、 Cl^- 含量升高时,使混凝土中钢筋与裸钢筋的耐蚀性下降,但混凝土的保护作用能减缓钢筋的腐蚀,腐蚀速率大为减慢.在本实验条件下,当介质的 pH 约为 9.50 时, Cl^- 含量达 7% 以上时,浸泡 2 d 后,混凝土中钢筋表面钝性受到破坏,钝化膜的溶解破坏加剧,混凝土中钢筋的腐蚀速率明显增大;浸泡 1 年后,钢筋表面有少量局部锈蚀.

3) 混凝土外部介质中的侵蚀性物种可通过扩散中和混凝土中孔隙液的碱性物质,使其 pH 下降,但如果 H^+ 、 Cl^- 量不多时,由于沉积于混凝土孔壁的羟钙石会以溶解方式自动补充,使混凝土中孔隙液 pH 回升而继续保持一定的高碱性,从而使混凝土中钢筋保持钝性而减缓腐蚀.

4) 研究钢筋在混凝土中的腐蚀行为比在模拟液中更符合实际情况,但由于混凝土体系十分复杂,要综合考虑多种因素的影响.

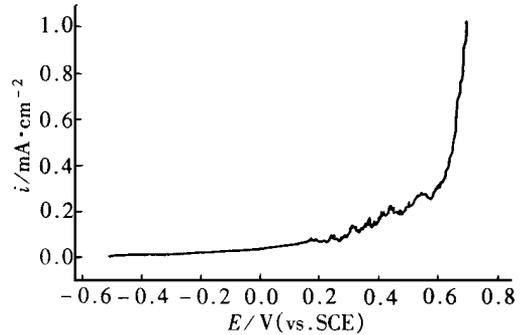


图4 混凝土中钢筋在 pH 为 9.5、含 10%NaCl 模拟液中的动电位扫描阳极极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic anodic polarization curve of the rebar in the concrete immersed in the simulated concrete solution with 10%NaCl pH=9.5

Corrosion Behavior of Reinforcing steel in Concrete

DU Rong-gui * HU Rong-gang FENG Zu-de TAN Jian-guang LIN Chang-jian

(Dept. of Chem. ,Dept. of Mat. Sci. ,Inst. of Phy . Chem. ,

State Key Lab. For Phy. Chem. of Solid Sur. ,Xiamen Univ. ,Xiamen 361005 ,China)

Abstract : The corrosion behavior of reinforcing steel in concrete in chloride-free and chloride-contaminated simulated concrete solutions was studied by electrochemical technique. The results showed that the reinforcing steel exhibited different corrosion characteristics in the different solutions. In general ,the steel in concrete was protected in the test solutions with no salt or the lower concentration of NaCl. When the concentration of NaCl is larger than 70 % ,however ,the corrosion behavior of the steel varied considerably ,and the corrosion rate increased as pH fell and the concentration of Cl^- increased.

Key words : Reinforced concrete ,Corrosion ,Electrochemical technique

References :

- [1] Mehta P K. Concrete durability-fifty years progress[C]. Proc. of 2nd Inter. Conf. on Concrete Durability , ACI SP126 - 1 ,1991 ,1 ~ 31.
- [2] Kitowski C J ,Wheat H. G. Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions . Corrosion[J] . 1997 ,53(3) :216 ~ 226.
- [3] Syed Ehtesham Hussain , Ahmad S. Al-Gahtani , Rasheeduzzafar. Chloride threshold for corrosion of reinforcement in concrete. ACI Materials Journal[J] . 1996 ,93(6) :534 ~ 538.
- [4] Hoar T P. The Production and Breakdown of the passivity of metals. Corrosion Science[J] ,1967(7) :341 ~ 355.
- [5] Alvarez M G , Galvele J R. The Mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions. Corrosion Science [J] . 1984 ,24(1) :27 ~ 48.
- [6] Hausman C A. Steel in concrete :How does it occur ? Materials Protection[J] . 1967 ,6(11) :19 ~ 23.