维普资讯 http://www.cqvip.com

第11卷 第3期
2005年8月

电化学
ELECTROCHEMISTRY

Vol. 11 No. 3
Aug. 2005

文章编号:1006-3471(2005)03-0333-04

氯离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响

刘 玉，杜荣归*，林昌健

（固体表面物理化学国家重点实验室，厦门大学化学系，福建 厦门 361005）

摘要： 应用动电位扫描法研究钢筋在模拟混凝土孔隙液中的腐蚀电化学行为以及氯离子的影响作用，并根据阳极极化曲线的变化揭示钢筋表面钝化膜的击穿电位及其变化规律，得出当溶液pH值分别为12.50和12.00时，由氯离子侵蚀引起的钢筋局部腐蚀，其钝化膜击穿电位突降的浓度临界值.

关键词： 钢筋；钝化；动电位极化；氯离子

中图分类号： TG174 **文献标识码：** A

钢筋腐蚀是导致钢筋混凝土结构过早破坏的主要原因，已成为世界普遍关注并日益突出的一大灾害. 混凝土中钢筋的腐蚀是因为其表面钝化膜遭到破坏，而造成这种破坏的主要因素是混凝土的碳化和氯离子的侵蚀[1,2].

氯离子是极强的阳极活化剂，但只有当钢筋表面附近溶液的氯离子浓度达到一定的临界值后，钢筋才会发生腐蚀[2-5]. 因此，探明氯离子对钢筋腐蚀电化学行为的影响及其引起腐蚀的浓度临界值，对钢筋腐蚀与防护的研究有重要意义. 影响钢筋耐蚀性的最主要参数是钢筋所处介质的pH值和氯离子浓度. 由于混凝土体系的复杂性，故在探索混凝土中钢筋腐蚀机理时，常采用模拟体系，本文应用动电位扫描法测试钢筋阳极极化曲线，研究钢筋在给定pH值和氯离子浓度的模拟混凝土孔隙液中的腐蚀电化学行为，从极化曲线的形状和击穿电位的变化判断该pH值下钢筋表面钝化膜的破裂和击穿电位突降的氯离子浓度临界值，进而阐明钢筋在模拟混凝土孔隙液中的腐蚀电化学行为.

1 实验方法

实验材料为R235光圆钢筋，加工成1.12 cm ×0.4 cm的圆柱形试片，以其正面作工作面，背面焊接引出铜导线，侧面及背面均用环氧树脂胶包封，制成电化学测量电极. 测试前钢筋试样以水磨砂纸逐级打磨至No. 1200，再用Al_2O_3抛光至镜面，最后浸泡在无水乙醇中超声波清洗.

模拟混凝土孔隙液为0.6 mol/L KOH + 0.2 mol/L NaOH + 0.001 mol/L $Ca(OH)_2$的三组分体系[6]，以0.8mol/L $NaHCO_3$溶液调节模拟液的pH值，加NaCl改变溶液的氯离子浓度.

使用Autolab Potentiostat Galvanostat电化学工作站进行钢筋阳极极化曲线测试，三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，铂电极为对电极，室温（25 ±2℃）下测试. 实验前先将钢筋电极于模拟液中浸泡约20 min，待其腐蚀电位基本稳定后开始电化学测量. 动电位扫描初始电位设定为 - 500 mV（低于腐蚀电位），终止电位800 mV，扫描速率0.8 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 pH为12.50时氯离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响

以硅酸盐水泥为胶凝材料主体的混凝土，其孔隙液通常是pH值为12.50 ~ 13.50的高碱性溶液. 在这一环境下，钢筋因阳极钝化而不被腐蚀. 若欲长期保持混凝土的护筋性，其根本办法就是保持混凝土固有的高碱性，同时防止氯离子的侵蚀. 由于混凝土的碳化（中性化）和氯离子的侵蚀，不仅影响混凝土孔隙液的pH值，又影响钢筋钝化膜的

收稿日期：2005-03-14，修改日期：2005-04-14 * 通讯联系人：Tel：(86-592-2184655，E-mail：rgdu@jingxian.xmu.edu.cn
国家自然科学基金（20473066）、教育部重点项目和福建省自然科学基金（No. E0210006）资助项目

维普资讯 http://www.cqvip.com

击穿电位,是混凝土中钢筋钝化膜破坏的主要原因.为此,本文参照实际情况将实验的模拟混凝土孔隙液 pH 分别调节为 12.50 和 12.00,依次模拟正常混凝土的孔隙液和发生碳化导致 pH 值下降时的孔隙液,再分别加入 NaCl 改变溶液中氯离子的浓度,测定钢筋钝化膜在析氧之前的击穿电位及其变化规律,观察钢筋的点蚀行为,确定引起钢筋击穿电位下降的氯化物浓度临界值.

击穿电位一般用于表征点蚀电位,是金属点蚀敏感性最重要的特征参数之一.处在混凝土孔隙液中的钢筋,其遭受氯离子的侵蚀一般是点腐蚀[1].图 1 为钢筋在 pH = 12.50,含不同氯离子浓度的模拟混凝土孔隙液中的动电位阳极极化曲线.可以看出,在不含氯离子的模拟液(图 1a)中,钢筋直接进入钝化状态,其钝化区平稳,且范围较大,维钝电流密度接近于零,直至氧析出时,电流密度才明显升高,这一稳定的钝化状态如同钢筋在正常混凝土中的耐蚀状态.本实验定义:以阳极极化曲线与电流密度为 100 $\mu A/cm^2$ 相对应的最正电位为氧的析出电位(E_{OE})或钝化膜击穿电位 E_b.实验时如极化电位高于 E_{OE},则权且认定 E_b 相当于 E_{OE}.实验表明,当溶液中加入的氯离子浓度在 0.50 mol/L 以下时,钢筋的阳极极化曲线(图 1b)几乎与不加氯离子时的曲线重合,此说明钢筋钝化膜在上述氯离子浓度条件下不会受到破坏.但当加入的氯离子浓度增大到 0.60 mol/L(图 1c)时,相应的阳极极化曲线变得不平滑,电位扫描至约 510 mV,钝化膜发生破裂,其击穿电位 E_b 比上述 E_{OE} 负移约 60 mV.由此可见,引起钢筋阳极极化曲线形状开始发生变化、钝化膜稳定性下降、击穿电位明显负移的氯离子浓度当在 0.50 ~ 0.60 mol/L 之间.

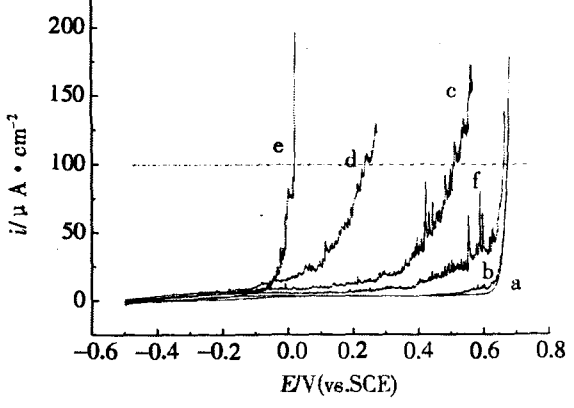


图 1 钢筋在 pH 为 12.50 含不同 Cl^- 浓度的模拟混凝土孔隙液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic anodic polarization curves of rebar specimens immersed in the simulated concrete pore solutions with pH 12.50 and different Cl^- concentration

C_{Cl^-}/mol · L^{-1}: a) 0, b) 0.50, f) 0.55, c) 0.60, d) 1.00, e) 2.00

根据以上实验结果,作者进一步验证浓度在 0.50 ~ 0.60 mol/L 之间的氯离子对钢筋钝化膜破坏的影响,以便更准确地认定模拟混凝土孔隙液中氯离子浓度临界值.结果表明,当氯离子浓度由 0.50 mol/L 增至 0.55 mol/L 时,阳极极化曲线就表现出明显变化,曲线已变得不平稳,击穿电位负移,极化电流密度呈波动性逐渐升高(见图 1f).如将氯离子浓度再增至 0.56 mol/L,则其相应的极化曲线就和浓度为 0.60 mol/L(图 1c)的十分相似.

图 2 示出该钢筋在 pH 为 12.50 的模拟混凝土孔隙液中,其钝化膜击穿电位随氯离子浓度的变化.可以看出,当氯化钠浓度低于 0.55 mol/L 时,击穿电位基本不变(假设相当于 E_{OE}),过此,则击穿电位开始下降,并且随着氯离子浓度升高而负移.

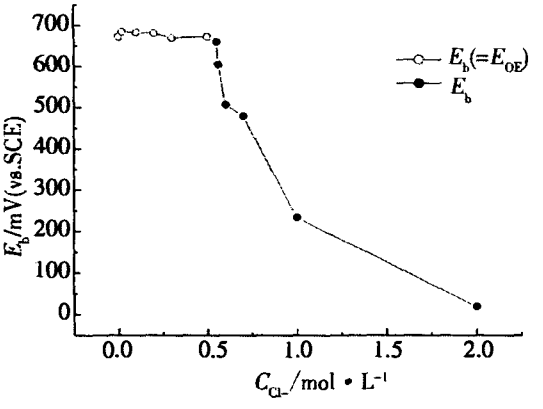


图 2 钢筋在 pH 为 12.50 的模拟混凝土孔隙液中击穿电位随 Cl^- 浓度的变化

Fig. 2 E_b of the rebar as a function of Cl^- concentration(C_{Cl^-}) in the simulated concrete pore solutions with pH 12.50

关于氯离子的去钝化机理,已有的研究认为氯离子易渗入钝化膜,与铁离子形成易溶性的氯化物,造成钝化膜局部破坏而发生孔蚀[1,6-8].而在本实验条件(pH = 12.50)下,钢筋钝化膜于氯离子浓度为 0.55 mol/L 溶液中已不能稳定存在.从图 1,图 2 又可确定,其耐局部腐蚀的氯离子浓度临界

维普资讯 http://www.cqvip.com

值在0.50~0.55 mol/L之间.简言之,超过此浓度临界值的氯离子将使钢筋表面去钝化,导致击穿电位突变而明显负移.氯离子浓度低于临界值时,钢筋表面维持钝态,不发生腐蚀;氯离子浓度达到0.55 mol/L后,于扫描电位未及氧析出之前钢筋表面钝化膜就已破裂,击穿电位在低于E_{OE}时发生孔蚀的趋势很大.由此可见,即使在pH为12.50这样的高碱性模拟液中,氯离子也可能引起钢筋钝化膜的破坏.

2.2　pH=12.00时氯离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响

实际环境中,如果混凝土发生碳化将导致其孔隙液的pH值降低,由于上述的氯离子浓度临界值乃与钢筋表面附近溶液的pH值密切相关,为进一步探明钢筋的腐蚀电化学行为的变化,图3示出,当模拟液的pH降至12.00时,其阳极极化随氯离子浓度的变化关系.如图可见,在不含Cl^-的模拟液中,钢筋的阳极极化曲线同样有稳定的钝化区(图3a),即钢筋仍处于钝化状态,但析氧电位升高,这是由于OH^-浓度降低的缘故.而当氯离子加入后,尽管浓度甚低,但对应的阳极极化曲线却变得较不平稳,维钝电流有所升高,说明pH值降低,钢筋钝化膜稳定性下降,引起钢筋局部腐蚀的氯离子浓度临界值必将随之降低.即如图3所示,氯离子浓度为0.10mol/L时,极化曲线形状无明显变

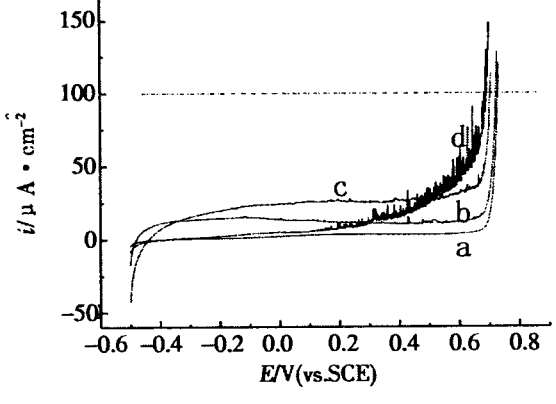


图3　钢筋在pH为12.00含不同Cl^-浓度的模拟混凝土孔隙液中的阳极极化曲线

Fig.3　Potentiodynamic anodic polarization curves of rebar specimens immersed in the simulated concrete pore solutions with pH12.50 and different Cl^- concentrations

C_{Cl^-}/mol·L^{-1}: a)0, b)0.10, c)0.15, d)0.30

化,只是维钝电流略有上升,钝化区范围基本不变;浓度达0.15mol/L时,极化曲线明显不平滑,维钝电流升高,钝化膜击穿电位负移.据此即可确定,导致出现点蚀的氯离子浓度临界值为0.10~0.15 mol/L.

图4为钢筋在pH为12.00的模拟混凝土孔隙液中的击穿电位随氯离子浓度的变化曲线.可以看出,钢筋钝化膜的击穿电位在氯离子浓度为0.10~0.15mol/L时发生突变,并随氯离子浓度的升高而降低,显然这一临界值范围比溶液pH值为12.50时要低.

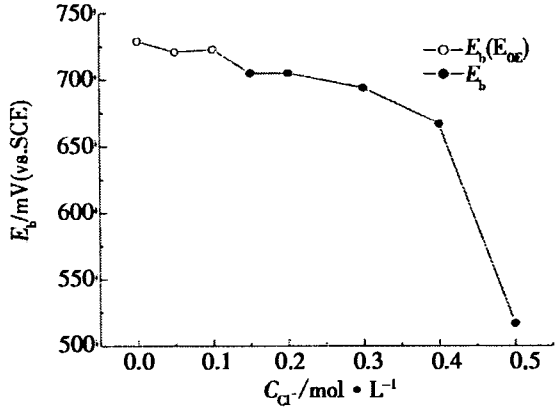


图4　钢筋在pH为12.00的模拟混凝土孔隙液中击穿电位随Cl^-浓度的变化

Fig.4　E_b of the rebar as a function of Cl^- concentrations in the simulated concrete pore solutions with pH 12.00

根据氯离子的去钝化机理[1,6~8],在含Cl^-介质中,Cl^-与OH^-争夺钢筋腐蚀产生的铁离子Fe^{2+},形成易溶的氯化物,造成钝化膜的破裂.因此,钢筋的钝化与Cl^-去钝化主要取决于OH^-与Cl^-在钢筋/孔隙液界面争夺Fe^{2+}到底谁占优势.当钢筋所处溶液的OH^-浓度高,即pH值较高,而Cl^-浓度较低时,则钝化占优势;如pH值较低,而钢筋/溶液界面的Cl^-浓度较高时,则去钝化占优势.这就是本研究中,当测试模拟液的pH值为12.00时,其导致钢筋表面钝化膜击穿电位下降的Cl^-浓度临界值比模拟液pH为12.50时要低的原因.

3　结　论

1)钢筋在模拟混凝土孔隙液中处于稳定钝化状态.在氯离子的侵蚀作用下,钢筋可能发生局部腐蚀,溶液的pH值,Cl^-含量与钢筋发生点蚀存在

维普资讯 http://www.cqvip.com

临界关系.

2)氯离子是极强的阳极去钝化剂,即使是模拟混凝土孔隙液的pH值接近于正常情况,足够浓度的氯离子也会引起钢筋钝化膜的破坏,导致钢筋发生局部腐蚀.

3)引起钢筋去钝化的氯离子浓度与介质的pH值密切相关.在本实验条件下,当模拟混凝土孔隙液的pH值分别为12.50和12.00时,引起钢筋表面钝化膜击穿电位突变,钢筋发生局部腐蚀倾向变大的氯离子浓度临界值分别为0.50~0.55 mol/L和0.10~0.15 mol/L;随着pH的降低,氯离子浓度的临界值降低;当氯离子浓度达到临界值后,钢筋钝化膜击穿电位随氯离子浓度的升高而降低,钢筋的局部腐蚀倾向变大.

参考文献(References):

[1] Vinod Kumar. Protection of steel reinforcement for concrete-A review[J]. Corrosion Reviews, 1988, 16(4): 317~358.

[2] Moreno M, Morris W, Alvarez M G, et al. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions—effect of carbonation and chloride content[J]. Corrosion Science, 2004, 46(11): 2 681~2 699.

[3] Du Ronggui(杜荣归), Hu Ronggang(胡融刚), Feng Zude(冯祖德), et. al. Corrosion behavior of reinforcing steel in concrete[J]. Electrochemistry, 2000, 6(3): 305~310.

[4] Thangave l K. The threshold limit for chloride corrosion of reinforced concrete[J]. Corrosion Reviews, 2004, 22(1): 55~70.

[5] Saremi M, Mahallati E. A study on chloride-depassivation of mild in simulated concrete pore solution[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(12): 1 915~1 921.

[6] Kitowski C J. Wheat H G. Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions[J]. Corrosion, 1997, 53(3): 216~226.

[7] Wang Ying(汪鹰), Shi Yuanxiang(史苑芗), Wei Baoming(魏宝明), et. al. A XPS study rebar passive film and effect of chloride ions on it[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. 1998, 18(2): 107~112.

[8] Novokshchenov V. Brittle fractures of prestressed bridge steel exposed to chloride-bearing environments caused by corrosion-generated hydrogen [J]. Corrosion, 1994, 50(6): 477~485.

Effect of Chloride Ions on the Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solutions

LIU Yu, DU Rong-gui*, LIN Chang-jian

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen* 361005, *China*)

Abstract: The potentiodynamic anodic polarization was used to study the corrosion behavior of the reinforcing steel in simulated concrete pore solutions with different pH and chloride ion concentrations. The effect of chloride ions on passivity breakdown of the steel was examined by measuring the breaking potentials of reinforcing steel, and the critical chloride concentrations for depassivation were found in simulated concrete pore solutions at pH 12.50 and pH 12.00.

Key words: Reinforcing steel, Passivation, Potentiodynamic polarization, Chloride ion