

干湿循环下混凝土中钢筋腐蚀的电化学检测

贾丙丽, 曹发和, 陈安娜, 张鉴清*

(浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 应用电化学噪声技术,结合电化学阻抗谱研究了干湿循环条件下3种不同pH值的3.5% NaCl溶液中混凝土钢筋的腐蚀过程.结果表明,钢筋的腐蚀分为3个阶段:钝化膜的溶解期、腐蚀活化期和腐蚀产物的累积期.在pH 1的溶液中经过30个干湿循环后主要以均匀腐蚀为主,而对pH 3和pH 7溶液,则主要以点蚀为主,散粒噪声分析证实了混凝土中钢筋在强酸性溶液中更容易发生腐蚀.电化学阻抗谱分析也进一步说明了混凝土中钢筋的腐蚀经历了3个阶段:第1阶段Nyquist谱图中出现两个时间常数,高频区为混凝土层的容抗性质,低频区为钢筋与混凝土界面的电荷转移电阻;第2阶段,中频区增加一个时间常数,这与腐蚀产物的累积有关;第3阶段,随着腐蚀产物向混凝土中的扩散,中频区容抗弧有所减小,特别是pH 1体系,中频弧几乎消失. SEM形貌表征观察到随着溶液酸度的增加钢筋表面的锈层明显增多.

关键词: 钢筋; 混凝土; 电化学噪声; 电化学阻抗谱

中图分类号: TQ050.9

文献标识码: A

钢筋混凝土是构造建筑物的主要材料,而钢筋的锈蚀是造成混凝土结构损伤以及早期失效的主要原因.为了最大限度地避免或尽早发现腐蚀的发生和发展,在大型工程上需要有效、可连续监测钢筋腐蚀的措施.电化学噪声监测作为一种原位无损技术,成为钢筋腐蚀研究的重要测试技术之一.特别是对于具有复杂结构的钢筋混凝土体系的腐蚀行为,电化学噪声技术具有明显的优势,如无须建立腐蚀模型和等效电路、可以同时获取腐蚀趋势和速率等信息,尤其是在局部腐蚀的检测方面,它的灵敏度比其他传统的电化学检测技术明显提高^[1],可以给出局部腐蚀的早期信息,包括钝化膜的破裂和修复等^[2-3].目前,应用电化学噪声技术可以检测到混凝土钢筋腐蚀各个阶段的特征,包括亚稳态点蚀、点蚀和缝隙腐蚀,均匀腐蚀以及应力腐蚀^[4]等,并可根据腐蚀过程中的电流波动和电位波动的研究,判断混凝土中钢筋的腐蚀类型^[5]和腐蚀速率.本文主要应用零电阻电流计(ZRA)同时采集钢筋在给定pH环境中的电化学电流和电位噪声,联合使用时频分析和统计分析,并结合电化学阻抗谱探索混凝土中钢筋的腐蚀行为特性.

1 实验

1.1 试样制备

实验用水泥为425#R早强型普通硅酸盐水泥,钢筋电极取材于普通建筑用Q235钢筋($\phi 7$ mm),混凝土试块制作按C20的标准配料:即水:水泥:砂:石=175:343:621:1261,尺寸 $\phi 50$ mm \times 110 mm的圆柱形.两根钢筋平行置于混凝土中,相距1.2 mm,经环氧树脂和热塑管绝缘处理,留下10.99 cm²的工作面.试块成形后隔一天去除模板,在20 \pm 3 $^{\circ}$ C,相对湿度>90%的标准养护房内养护28 d备用,如图1所示.

1.2 实验方法

将制作好的混凝土试块分为两组,分别浸泡于pH=7, pH=3和pH=1的3.5% NaCl溶液(由0.1 mol/L H₂SO₄溶液调节溶液的pH值)中,采用干湿循环法(70 $^{\circ}$ C烘箱烘干1 d, 3.5% NaCl溶液浸泡3 d)加速混凝土的失效.其中一组由电化学噪声技术监测腐蚀过程,另一组同步作电化学阻抗测试.噪声测试实验采用三电极体系:饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,试块(见图1)里的两根钢筋分别为工作电极和对电极.使用Powerlab 4sp多

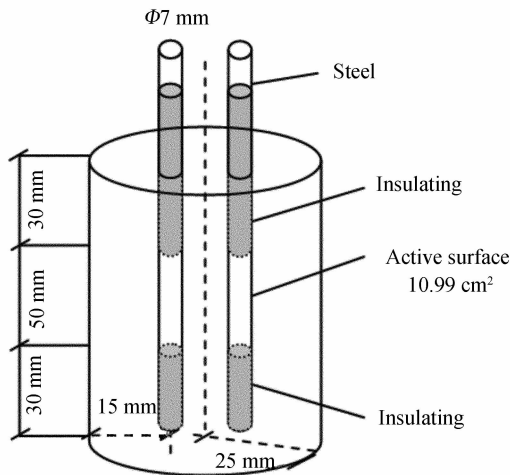


图 1 钢筋混凝土试块示意图

Fig. 1 Schematic view of the reinforced concrete test specimens employed

通道电化学噪声记录仪,并连接配备 ZRA 模式的 EA161 恒电位仪同时采集研究电极(钢筋)的电流和电位噪声. 电化学噪声采样频率 4 Hz,高通滤波 10 Hz,低通滤波为直流,采样时间 1 h,取测试开始 30 min 之后的 2048 个数据点,分别依据 Matlab 和 Vision C++ 作时域分析、小波分析、傅立叶分析和散粒噪声模块数据分析. 其中,噪声电阻(R_n)为电位噪声的标准偏差与电流噪声的标准偏差的比值,通常用它来估计该电化学反应电阻. 小波分析参考文献^[6-10]方法分析,散粒噪声分析依据 R. A. Cottis 和 H. A. A. Al-Mazeedi 等^[5,11]的理论进行分析. 电化学阻抗测试使用 VMP2 多通道恒电位仪(PARC 公司),固定试块(图 1)的一根钢筋为工作电极,大面积镍网作辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极. 频率范围 $10^5 \sim 0.01$ Hz,正弦波的幅值 10 mV.

2 结果与讨论

2.1 电化学噪声

1) 时域谱分析

图 2 分别给出上述混凝土钢筋试块在干湿循环试验中其噪声电流、噪声电位平均值和噪声电阻随循环次数的变化. 如图可见,在 3 种不同 pH 的 NaCl 溶液中,其噪声电流平均值的变化差别不大,都维持在 1 nA 左右,并且皆随循环次数的增多而略有减小(a). 噪声电位平均值在前 5 个循环中逐渐负移,之后便维持在 625 mV 左右(b),说明前期的循环皆存在钢筋的脱钝化过程. 又从噪声电

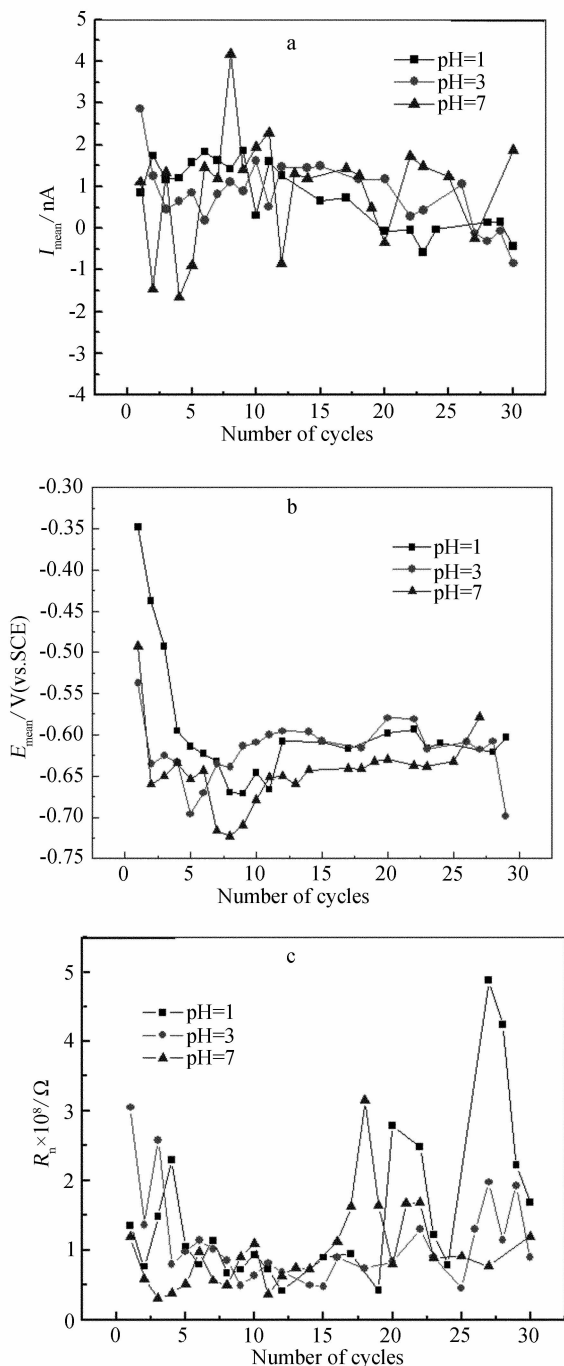


图 2 钢筋混凝土噪声电流、噪声电位平均值及噪声电阻随干湿循环次数的变化

Fig. 2 Variation of the I_{mean} , E_{mean} and R_n of EN for reinforcing steel in concrete under wet-dry testing

阻 R_n (c)^[12] 的变化看,整个干湿循环过程可以明显地分为 3 个阶段,即:1~5 循环 R_n 逐渐减小,对应于混凝土中的钢筋逐渐活化的过程;5~15 循环 R_n 达最低值,此时期钢筋完全脱钝化,开始进入腐蚀阶段;15~30 循环 R_n 又逐渐增大,这可能与腐

蚀产物的累积有关. 虽然借助电化学时域分析可以直观地得到混凝土中钢筋腐蚀存在的各个过程,但却很难区分出相关的腐蚀类型以及溶液酸度对钢筋腐蚀的影响.

2) 频域谱分析

a. 小波分析

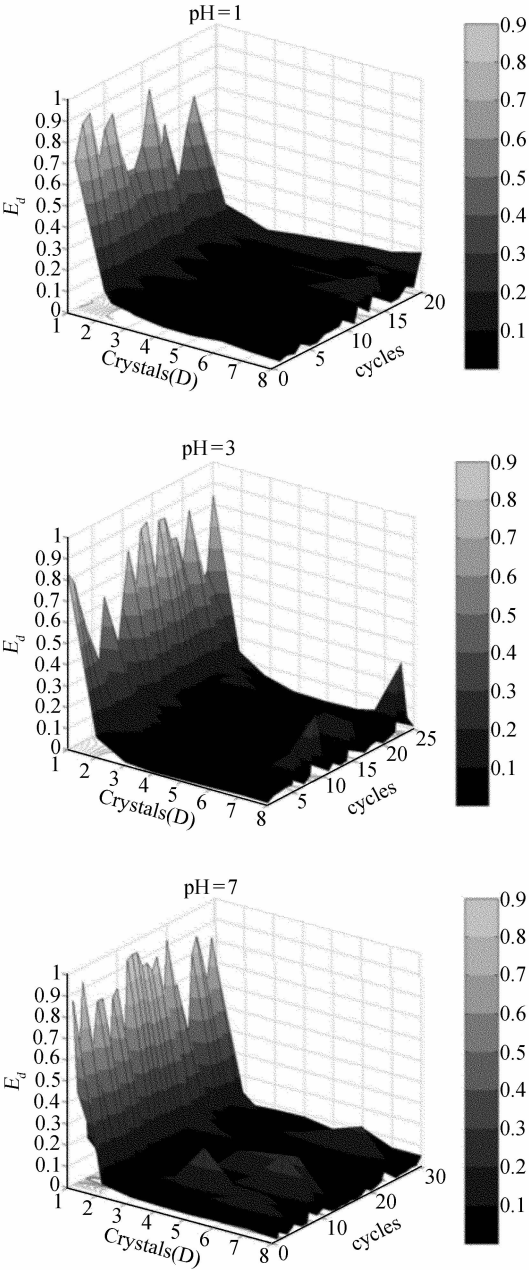


图 3 混凝土钢筋在不同 pH 值溶液中噪声电流 EDP 随时间变化 3 维图像

Fig. 3 Energy distribution plots (EDP) corresponding to variations of current noise with number of cycles for reinforcing steel in concrete in different pH solutions

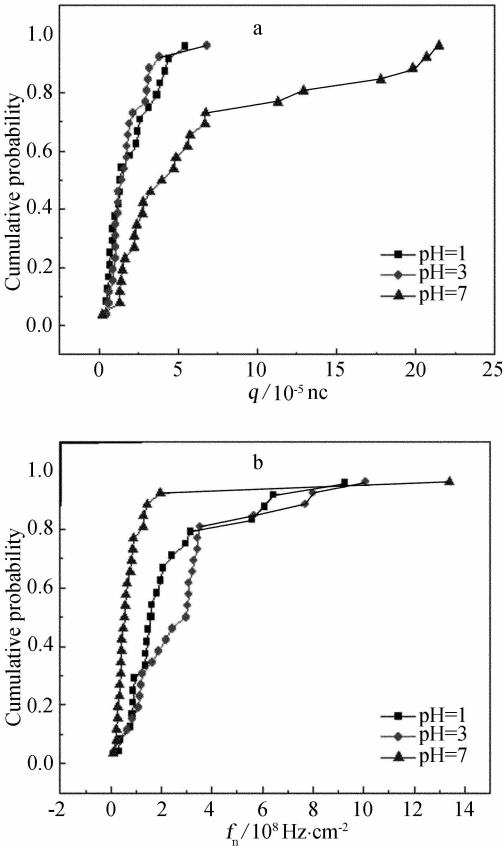


图 4 钢筋混凝土在不同 pH 溶液中每事件电荷(q) (a) 与事件频率(f_n) (b) 的累积概率分布图

Fig. 4 Cumulative probability plots of the q (a) and f_n (b) for reinforcing steel in concrete in different pH solutions

图 3 给出了混凝土钢筋试块在 3 种不同 pH 的 NaCl 溶液中干湿循环试验噪声电流 EDP 值随循环次数变化的 3 维图像. 由图可见,对 pH 1 体系其变化特征是,能量随循环次数增加逐渐由低阶向高阶转移,意味着整个腐蚀过程由快过程向慢过程转化,这里过程快反应步骤发生的是点蚀,而慢反应步骤则是由于腐蚀产物的堆积引起的扩散(过程). 在 pH 3 和 pH 7 体系中,EDP 随循环次数的变化相似,能量都主要集中在低阶 $D_1 \sim D_3$ 晶胞中^[7]. 根据 EDP 谱图的特征和小波变换的意义,可知在这两个体系中,主要发生点蚀反应. 除了前期有部分能量分布在高阶 $D_6 \sim D_8$ 晶胞(这与腐蚀前电极表面存在致密氧化膜有关),高阶晶胞所占的能量比例极小,说明慢反应不是腐蚀的主要过程^[6].

b. 散粒噪声理论分析

图4给出混凝土钢筋在干湿循环试验中根据

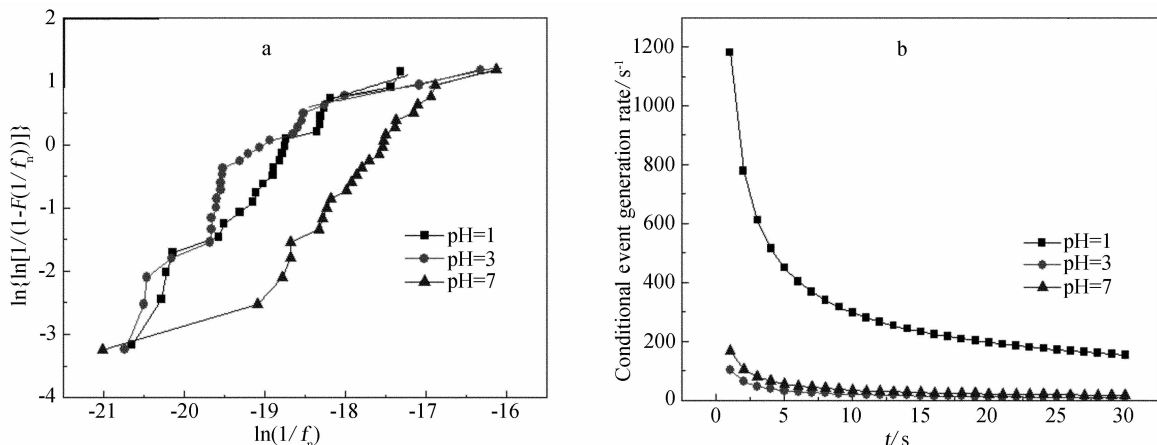


图5 钢筋混凝土在不同 pH 溶液中的 weibull 概率分布(a) 和点蚀生成速率(b)

Fig.5 Weibull probability plots (a) and plots of the pit embryo formation rate (b) for reinforcing steel in concrete in different pH solutions

散粒噪声分析得到的每事件电荷(q)和事件频率(f_n)的累积概率分布.可以观察到,在 pH 7 的溶液中混凝土钢筋的腐蚀都表现出较高的 q 值与相对较低的 f_n 值,说明此时的钢筋仍以局部腐蚀为主,而在低 pH 值条件下,钢筋则已进入均匀腐蚀阶段^[5,11].为了更好地说明强酸性条件下混凝土钢筋的腐蚀特点以及预测不同 pH 条件下混凝土钢筋腐蚀的趋势,再根据以上散粒噪声分析作 $F(1/f_n)$ 的 weibull 分布图,并参照文献[5,13]方法计算条件腐蚀概率分布,结果如图 5 所示,可以看出在 pH 1 的强酸性体系中钢筋腐蚀的倾向性更大.

2.2 电化学阻抗谱

图 6 示出混凝土钢筋试块在不同 pH 的 NaCl 溶液中干湿循环试验 3 个阶段的电化学阻抗谱.从腐蚀发展的整个过程看,3 种酸度下其 Nyquist 图谱的衍化规律相似.在起先的 15 个干湿循环中,明显地出现从两段容抗弧(a)衍变为 3 段容抗弧(b)并且伴随着低频容抗弧的减小,而且对酸性较强的溶液低频容抗明显减小,说明混凝土在酸性环境中被加速腐蚀.此时期内钢筋表面原有的钝化膜逐渐遭到破坏,生成的腐蚀产物堆积在钢筋的表面导致其中频区容抗弧的出现.值得注意的是,与 pH 3 溶液体系对应的中频区容抗比较大(b),说明此际下的钢筋之腐蚀比高 pH 环境中的更快,而且表面堆积有大量腐蚀产物不能被及时运输出去.相比之下,在较强酸性条件下,由于混凝土受到了严重的腐蚀,难溶性的 Friedel 盐类化合物和

颗粒较小的骨料逐渐被溶解,混凝土中的微孔道被打开.随着干湿循环过程的进行,钢筋表面比较疏松的腐蚀产物很容易扩散到混凝土中.如从试验过程看到,经过 16 周循环之后,pH = 1 溶液对应的中频区容抗开始逐渐减小,直至第 30 周循环基本消失(c),但对此外的两种溶液,其中频容抗弧仅略有减小.

2.3 截面形貌表征

图 7 为混凝土钢筋试块经 30 次干湿循环试验后截面的 SEM 照片.可以看出,随着溶液 pH 的降低,钢筋的腐蚀逐渐加重,pH 3 与 pH 1 溶液钢筋表面的锈层较厚,足以说明其腐蚀的严重性.而在 pH 7 的溶液中,表面锈层较薄,即腐蚀较为轻微.根据 EDS 分析(图 8),腐蚀产物的主要成分为 Fe 和 O,而且经过 30 次干湿循环后,O 含量明显增加,说明该腐蚀产物主要以铁的氧化物形式存在.

3 结 论

1) 混凝土钢筋的腐蚀失效过程可分为 3 个阶段,经过 30 个干湿循环后,在 pH 1 的溶液体系中,钢筋主要以均匀腐蚀为主,而在 pH 3 和 pH 7 的体系中,则主要以点蚀为主,在强酸性溶液中钢筋更容易发生腐蚀.电化学噪声的时频分析可以为钢筋失效过程提供有效的监测和检测.

2) 电化学阻抗谱的衍变进一步说明了混凝土中钢筋的腐蚀过程.整个干湿循环过程中,对应的 Nyquist 图谱从两段容抗弧衍变为 3 段容抗弧,随后又伴随着中频弧的减小.

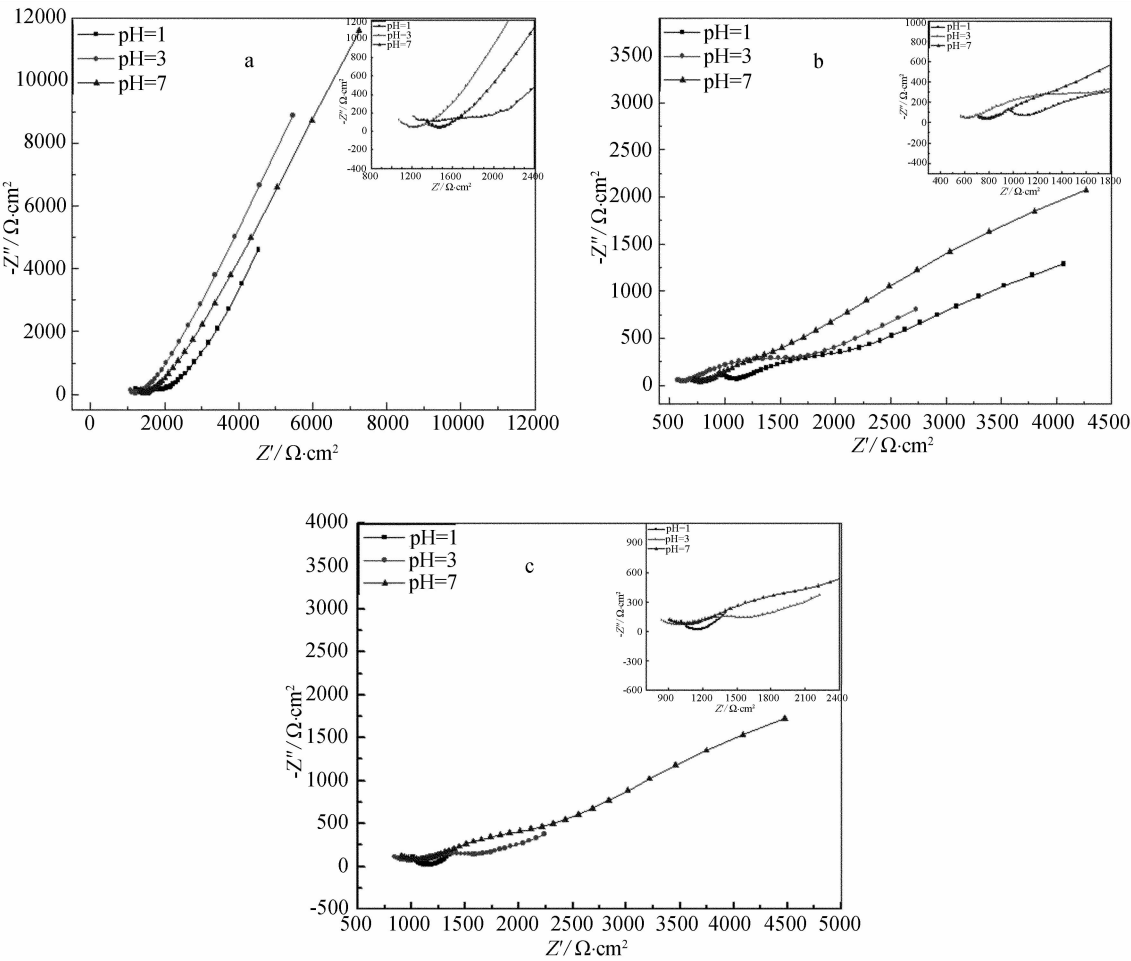


图 6 钢筋混凝土在不同 pH 溶液中不同腐蚀阶段的 Nyquist 图谱
a. 2 次干湿循环; b. 15 次干湿循环; c. 30 次干湿循环

Fig. 6 Nyquist plots of the reinforcing steel in concrete with different pH solutions at different corrosion stages
a. the 2nd cycle; b. the 15th cycle; c. the 30th cycle

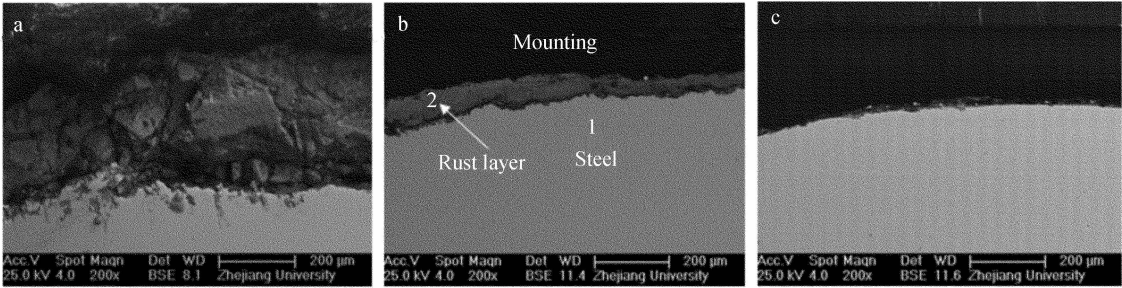


图 7 30 个干湿循环后混凝土中钢筋截面 SEM 形貌
a. pH = 1; b. pH = 3; c. pH = 7

Fig. 7 Cross-section view of the rust layer formed on the rebars after 30 immersion and drying cycles
a. pH = 1; b. pH = 3; c. pH = 7

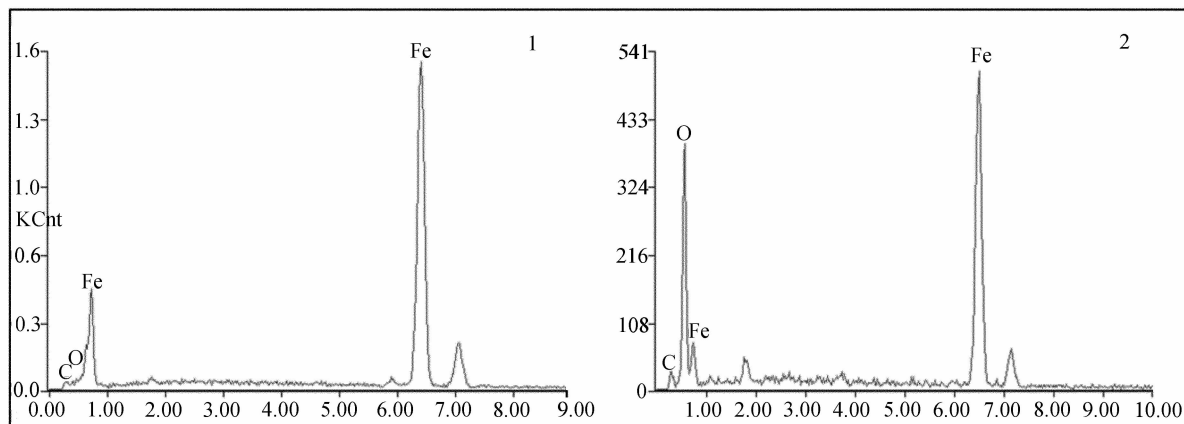


图 8 由图 7b 对应点的能谱

Fig.8 The EDS plots of the points shown in Fig. 7b

参考文献 (References):

- [1] Zhao B, Li J H, Hu R G, et al. Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise measurements[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3976-3984.
- [2] Tullmin M, Hansson C M. Electrochemical noise measurements on carbon and stainless steel reinforcing steels [J]. *Corrosion*, 1998: 372.
- [3] Mariaca L, Bautista A, Rodriguez P, et al. Use of electrochemical noise for studying the rate of corrosion of reinforcements embedded in concrete [J]. *Materials and Structures*, 1997, 30: 613-617.
- [4] Legat A, Leban M, Bajt Z. Corrosion processes of steel in concrete characterized by means of electrochemical noise[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2741-2751.
- [5] Sanchez-Amaya J M, Cottis R A, Botana F J. Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47: 3280-3299.
- [6] Cao F H, Zhang Z, Su J X, et al. Electrochemical noise analysis of Ly12-T3 in Exco solution by discrete wavelet transform technique[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 1359-1364.
- [7] Cai C, Zhang Z, Cao F H, et al. Analysis of pitting corrosion behavior of pure Al in sodium chloride solution with the wavelet technique [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 578: 143-150.
- [8] Zhang Z, Leng W H, Cai Q Y, et al. Study of the zinc electroplating process using electrochemical noise technique [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 578: 357-367.
- [9] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 4805-4816.
- [10] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Wavelet transform-based analysis for electrochemical noise [J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1: 266-270.
- [11] Al-Mazeedi H A A, Cottis R A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2787-2793.
- [12] Puget Y, Trethewey K, Wood R J K. Electrochemical noise analysis of polyurethane-coated steel subjected to erosion-corrosion [J]. *Wear*, 1999, 233-235: 552-567.
- [13] Na K-H, Pyun S-I. Effect of sulphate and molybdate ions on pitting corrosion of aluminium by using electrochemical noise analysis [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 596: 7-12.

Electrochemical Detection for the Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete During Immersion and Drying Cycles

JIA Bing-li, CAO Fa-he, CHEN An-na, ZHANG Jian-qing*
(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: The corrosion behavior of reinforcing steel in concrete under dry-wet cycle condition has been studied by electrochemical noise (EN) compared with the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), SEM micrographs and EDS. The statistical method has been employed to analyze the EN data of reinforcing steel in concrete, which revealed three different corrosion stages of reinforcing steel in concrete, including the dissolution of the passive film, the active corrosion and the cumulation of corrosion product. The wavelet transform has also been employed, which indicated that steel in concrete with pH 1 is associated with uniform corrosion, while steel in concrete with pH 3 and pH 7 are associated with localized corrosion, such as pitting corrosion. From the analysis of the shot noise theory, it was found that pitting corrosion is enhanced in pH 1 solution. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) also indicated that there were three corrosion stages of reinforcing steel in concrete. During the first stage, the spectrum consists of two capacitive loops, indicating that the reinforced concrete system contained two time constants. The first loop in the high frequency region was related to the capacitance and resistance of the concrete, while the second capacitive loop in the low frequency corresponding to the steel-concrete interface; during the second stage, there are three capacitive loops in the spectrum, the second capacitive loop in the intermediate frequency region should be ascribed to the rust layer of the steel; during the third stage, due to the diffusion of the corrosion product, the diameter of the semi-circles in the intermediate frequency region begins to decrease, especially in pH 1 system, it drops to very low value.

Key words: steel; concrete; electrochemical noise; electrochemical impedance spectroscopy