

一维阵列电极法研究钢筋在混凝土中的腐蚀行为

李兰强,董士刚,杜荣归,林昌健*

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

摘要: 建立一维阵列微电极技术,通过对阵列电极腐蚀电位、极化曲线以及微电极之间宏电流的测量,研究在腐蚀环境作用下钢筋混凝土腐蚀过程中宏电池电流和微电池电流的形成、发展及其相互作用。结果表明,腐蚀发生早期,腐蚀宏电池和微电池在不同区域优先形成而且并存。随着腐蚀的发展,受氧扩散控制,在腐蚀宏电池区域出现微电池,而某些腐蚀微电池区域与阴极区耦合,也形成腐蚀宏电池。腐蚀宏电池与微电池电流大小最终趋于一致。

关键词: 阵列电极;混凝土;腐蚀;宏电池;微电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

我国钢筋混凝土结构的腐蚀破坏每年造成上千亿元经济损失,而且还涉及到资源、环境、人生安全等大问题^[1]。电化学腐蚀是钢筋混凝土结构过早破坏的主要原因。通常情况下,混凝土孔隙液呈高碱性($\text{pH} > 12.5$),而钢筋在这一高碱性环境中能够维持稳定的钝化状态^[2-3]。然而,由于环境的作用,混凝土碳化和氯离子侵蚀是不可避免的。碳化反应将导致混凝土孔隙液的 pH 降低,使钢筋钝性受到破坏; Cl^- 作为极强的去极化作用,其于钢筋的腐蚀起到催化作用^[4]。当侵蚀性介质(如 Cl^- 、 CO_2 等)渗入钢筋/混凝土界面,并积累到一定的浓度时,钢筋表面钝化膜即可发生局部或均匀的溶解破坏,腐蚀开始发生,腐蚀产物的出现可使混凝土发生顺筋开裂,并进一步促进 Cl^- 、 CO_2 、 H_2O 、 O_2 等腐蚀物质的侵入,加快腐蚀进程,并最终造成混凝土结构完全破坏。

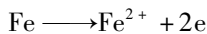
混凝土中钢筋腐蚀本质上是“闭塞条件”下的电化学过程。由于混凝土属典型的多尺度不均一体系,钢筋在其中腐蚀过程始终存在着不同空间尺度的电化学腐蚀宏电池和腐蚀微电池两种形式:

1) 腐蚀宏电池:钢筋表面形成腐蚀区(阳极区)及钝化区(阴极区),分别发生阳极反应和阴极反应,并在钢筋内部和电解质溶液相产生电子及离子的迁移。腐蚀宏电池主要是由于混凝土相的

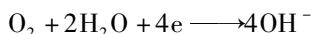
不均一造成传输过程的差异,并诱发局部腐蚀产生。

2) 腐蚀微电池:阳极区与阴极区在空间位置上不可分,从宏观上看,在钢筋表面某些区域发生均匀腐蚀。腐蚀微电池通常是由于混凝土碳化或较高浓度的氯离子诱导产生的^[5-7]。

在阳极区,钢筋发生阳极溶解:



在阴极区,氧气还原成氢氧根离子:



混凝土孔隙液作为电解质溶液,形成离子迁移通道,在阳极和阴极之间由电子及离子迁移构成腐蚀电池^[8]。腐蚀过程总是出现腐蚀宏电池与腐蚀微电池共存、交互影响,使得钢筋在混凝土中的腐蚀行为极为错综复杂。

阵列微电极是由多个微电极有序排列组成的阵列电极^[9-10],各电极空间位置确定,可瞬间测量不同电极的腐蚀电位、宏电流及其相互关系,适合于研究闭塞体系的腐蚀过程,尤其是局部腐蚀过程。已用于研究有机涂层下^[11-13]、混凝土中^[14-15]金属的腐蚀行为。基于钢筋混凝土复杂的腐蚀体系特点,本文发展建立了一维阵列微电极技术,试图直接跟踪测量腐蚀宏电池和微电池的发生、发展过程,探究微电极耦合电流(即宏电池电流)与单电极腐蚀电流(即微电池电流)在钢筋腐蚀过程中

的作用特征及相互关系和作用机理.

1 实 验

1.1 一维阵列微电极制备

取 10 根直径为 0.3 mm 的铁丝(模拟钢筋),表面涂刷一层均匀、厚度约为 10 μm 的环氧树脂,作为微电极.将 10 根微电极紧密排成一排,用环氧树脂固定.一端与铜导线焊接,环氧树脂包封;另一端用金相砂纸抛光打磨,露出横截面作为工作面,10 个工作电极相互绝缘,制成一维阵列微电极.

1.2 混凝土试样

采用普通硅酸盐水泥,细骨料为九龙江河砂,直径小于 0.9 mm.按水泥、砂、水比例为 1: 3: 0.6 的配比拌制水泥砂浆,制作成 φ57 mm × 60 mm 的圆柱形试样.将阵列微电极置于试样中心位置,混凝土保护层厚度为 10 mm.制作好后的混凝土试样经 24 h 后脱模,室温下养护 28 d.

1.3 阵列电极测量

图 1 为应用阵列电极研究钢筋混凝土腐蚀的结构示意.如图,将混凝土试样置于 3.5% NaCl 溶液中,腐蚀性介质即透过混凝土层渗透到钢筋/混凝土界面,诱发钢筋腐蚀.浸泡过程中阵列电极经由电子开关全部短接,可等效为一个大电极,测试之时将电子开关断开,各个电极也就相互独立,瞬间快速测量每个电极的宏电池电流、电位及极化曲线.宏电池电流测试使用 GS510 电偶腐蚀测量仪,测量各个微电极的电流大小和极性.腐蚀电位及极化曲线测试使用 Autolab Potentiostat Galvanostat 电化学工作站(荷兰 Autolab 公司),以饱和甘汞作参比电极,极化曲线的电位测量范围为: ± 15 mV(vs. OCP),扫描速率为 1 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀电位

图 2 为钢筋混凝土阵列微电极在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀电位随浸泡时间的变化曲线.浸泡初期(第 1 d),电极电位均在 -200 mV 左右,说明电极处于稳定的钝化状态,第 1#和第 10#电极电位差异较明显,可能是因在混凝土中所处环境不同所致.随着浸泡过程氯离子的渗透,到第 7 d,腐蚀电位明显负移,尤其是第 4#电极电位负移达到 -450 mV,表明其钝化膜已经发生破坏,从而明显出现局部腐蚀的倾向.随着浸泡时间的继续延长,到第

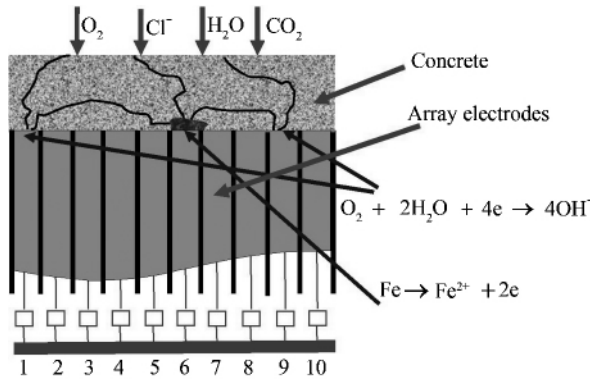


图 1 阵列电极模拟钢筋混凝土腐蚀的结构示意

Fig. 1 Schematic diagram showing the array electrode for simulating measurement corrosion behavior of reinforcing steel in concrete

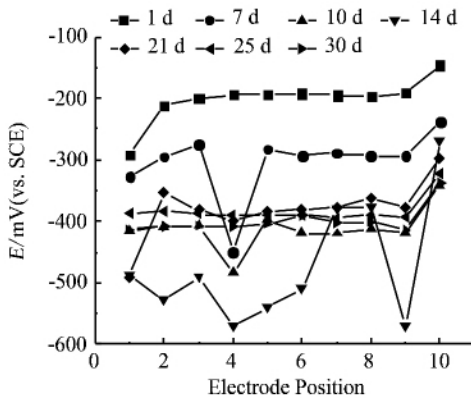


图 2 钢筋混凝土阵列微电极在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀电位随浸泡时间的变化

Fig. 2 Variations of corrosion potential of array electrode with the electrode position in concrete immersing in 3.5% NaCl solution

10 d,第 4# 电极腐蚀电位降到约 -500 mV,显然,该位置的局部腐蚀已经发生,此时,其它位置的电极电位也有所降低,各个电极表面钝化膜不能维持稳定,全面腐蚀发生的倾向明显.继续延长浸泡时间,第 4# 电极腐蚀电位略有回升,到第 25 d,除第 10#电极外,各电极腐蚀电位趋于一致,整个电极表面趋向于全面腐蚀.由于混凝土的闭塞性,钢筋/混凝土界面处于不均匀的缺氧状态,在不同的空间位置腐蚀的倾向性仍然不同.其中第 10#电极的腐蚀电位一直较正,可能是该电极作为腐蚀宏电池的阴极区受到阴极极化作用所致.

2.2 腐蚀宏电池

图 3 示出腐蚀宏电池电流随浸泡时间的变化.由图可见,浸泡初期,处于混凝土中的电极基本保持钝化状态,仅有极微小的电流在不同电极之间

流动. 从第 7 d 开始, 由第 4#电极检测到明显的宏电池电流流向其它电极, 表明该电极的钝化膜已经发生破坏, 并发生腐蚀. 随着浸泡时间的延长, 到第 21 d, 第 1#电极开始产生宏电池电流, 随后第 2#、3#电极也出现明显的宏电池电流. 说明腐蚀区域已经逐渐扩大. 但此时第 4#电极的腐蚀宏电流却逐渐减小, 并在浸泡 30 d 后, 第 1#~第 4#电极宏电流趋于接近, 形成稳定的腐蚀活性区域. 上述 4# 电极电流降低是由于电极表面腐蚀产物覆盖层的形成以及混凝土/钢筋界面溶解氧耗尽, 腐蚀过程受到阴极区氧扩散速率控制所致.

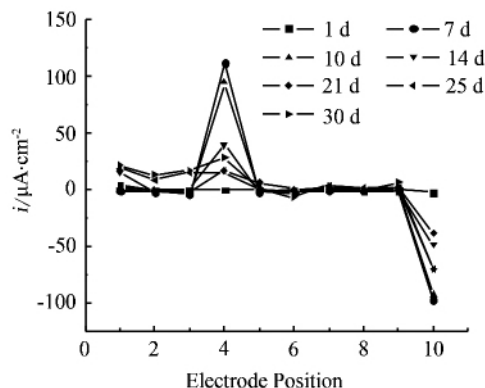


图 3 钢筋混凝土阵列电极腐蚀宏电池电流密度随浸泡时间的变化

Fig. 3 Variations of macrocell current density of array electrode with the electrode position in concrete immersing in 3.5% NaCl solution

2.3 腐蚀微电池

图 4 是阵列电极完全断路, 各电极处于完全独立状态下测量得到的腐蚀电流密度随浸泡时间的变化, 以此表征单电极腐蚀过程腐蚀微电池的作用. 如图, 浸泡初期, 各电极的腐蚀微电池电流极其微小(使用 Autolab 电化学工作站难以测定), 同时也未能观测到腐蚀宏电流的存在. 浸泡第 7 d, 各电极腐蚀微电池电流仍十分微弱, 但从第 10 d 开始, 检测到第 4#电极出现较大的腐蚀微电池电流. 随着浸泡时间继续延长, 发生腐蚀微电池的区域不断扩大, 到第 30 d, 第 1#~第 5#电极同时检测到明显的微电池电流, 第 6#、第 7#、第 9#电极也产生一定的微电池电流存在, 表明此时整个电极表面已经发生了全面的腐蚀. 但第 8#、第 10# 电极腐蚀微电流始终近似为 0, 基本上未发生微电池腐蚀.

2.4 腐蚀宏电池与微电池的相互作用

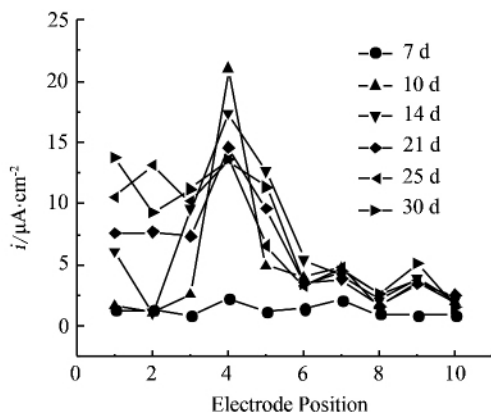


图 4 钢筋混凝土阵列电极腐蚀微电池电流密度随浸泡时间的变化

Fig. 4 Variations of microcell current density of array electrode with the electrode position in concrete immersing in 3.5% NaCl solution

综合图 2~3 可知, 浸泡到第 7 d 时, 明显检测到第 4#电极的宏电池电流, 同时腐蚀电位发生相应的负移. 随浸泡时间增加, 第 1#、第 2#、第 3#也出现了宏电池电流, 其对应的电极电位同样发生了负移. 并且第 10#电极作为腐蚀宏电池的阴极, 其电位最正. 表明宏电池电流与腐蚀电位存在一定的对应关系, 腐蚀电位在一定程度上表征了钢筋的腐蚀状态. 虽然经浸泡 30 d 时, 第 5#~第 9#电极与第 1#~第 4#电极的腐蚀电位比较接近, 但却没有检测到明显的阳极宏电流, 即没有形成明显的腐蚀宏电池, 这可解释为: 第 5~第 9#电极已处于腐蚀活性状态, 虽其腐蚀电位负移, 但由于电极表面腐蚀产物覆盖或溶解氧传输过程的缓慢等动力学原因, 腐蚀速率很小. 这也说明, 腐蚀电位虽能大致判断钢筋腐蚀的状态和倾向, 但还需要测量腐蚀电流, 以确定钢筋在混凝土中的腐蚀速率.

在阴极区, 电极电位较正, 受到阴极极化作用, 不存在腐蚀微电池. 在阳极区, 当钝化膜破坏, 腐蚀发生后, 腐蚀电位迅速负移, 与周围的钝化区存在一定的电位差, 形成腐蚀宏电池, 电子和离子受电场控制在电极内部和混凝土介质中迁移. 因此浸泡到第 7 d 时, 第 4#电极虽发生腐蚀并检测到较大的宏电池电流, 却几乎没有腐蚀微电池存在, 即如图 4 所示. 由于钢筋混凝土结构属多相非均质闭塞体系, 腐蚀反应受控于混凝土/钢筋界面的微化学环境及物质的传输过程. 随反应进行, 阴极区还原反应受氧扩散控制, 阳极区氧化反应将产生

过剩电子,从而在阳极区发生还原反应,形成腐蚀微电池.且因混凝土结构的闭塞性,钢筋某些区域与周围隔绝,不能形成离子传输通道,仅存在腐蚀微电池.如第 1#电极,在浸泡 14 d 时即形成腐蚀微电池,到 21 d 才检测到宏电池电流.而第 5#、第 6#、第 7#、第 9#电极一直未检测到宏电池电流.

归纳图 2、3、4,得到宏电池电流、微电池电流以及腐蚀电位随浸泡时间的变化关系,如图 5 所示.由图可知,浸泡到第 10 d 时,第 4#电极电位明显负于其他位置电极,同时可测得较大的宏电池电流,而其微电池电流远小于宏电池电流.到第 21 d,第 4#电极宏电池电流降低,与微电池电流趋于相等,第 1#电极也检测到宏电池电流和微电池电流,但未观测到宏电池的形成.浸泡到 30 d 时,第 1#~第 4#电极腐蚀宏电池电流与微电池电流基本趋于相同.而且,其它电极也同时检测到微电池电流,说明电极已处于全面腐蚀状态.整个实验过程中,第 10#电极电位一直较正,作为腐蚀过程的阴极,受到阴极电流的极化作用,不发生腐蚀.

钢筋在混凝土中腐蚀过程总是存在腐蚀宏电池和腐蚀微电池,二者相互独立,互相作用,在不同腐蚀阶段扮演不同的角色,构成一个完整的腐蚀过程.随着钢筋/混凝土界面化学环境发生变化,如 pH 的降低和 Cl^- 的侵蚀,钢筋表面钝化膜发生溶解破坏,腐蚀发生.但由于混凝土相和钢筋/混凝土界面的不均匀性,腐蚀电流可从腐蚀的阳极区流向邻近的阴极区,从而形成腐蚀宏电池.一旦形成腐蚀宏电池,单电极腐蚀微电池的阴、阳极电流平衡即被打破,此时处在腐蚀电极区阳极电流流向邻近的阴极区,使得该区域的腐蚀微电池作用减弱,而接受腐蚀宏电流的区域受到一定程度的阴极极化,其腐蚀微电池的作用也受到一定程度的抑制.由于钢筋/混凝土界面闭塞的环境条件,钢筋表面腐蚀产物的积累和溶解氧传质的限制,随着腐蚀的发展和钢筋/混凝土界面环境的进一步变化,腐蚀宏电池电流密度逐渐减小,腐蚀微电池作用逐渐增强,最终达到稳定状态.

3 结 论

1) 建立一维阵列微电极技术,可有效研究钢筋混凝土腐蚀过程中宏电池电流和微电池电流的形成、发展及其相互作用.

2) 当钢筋/混凝土界面化学环境发生变化,钢筋表面钝化膜溶解破坏时,极易形成腐蚀宏电池.

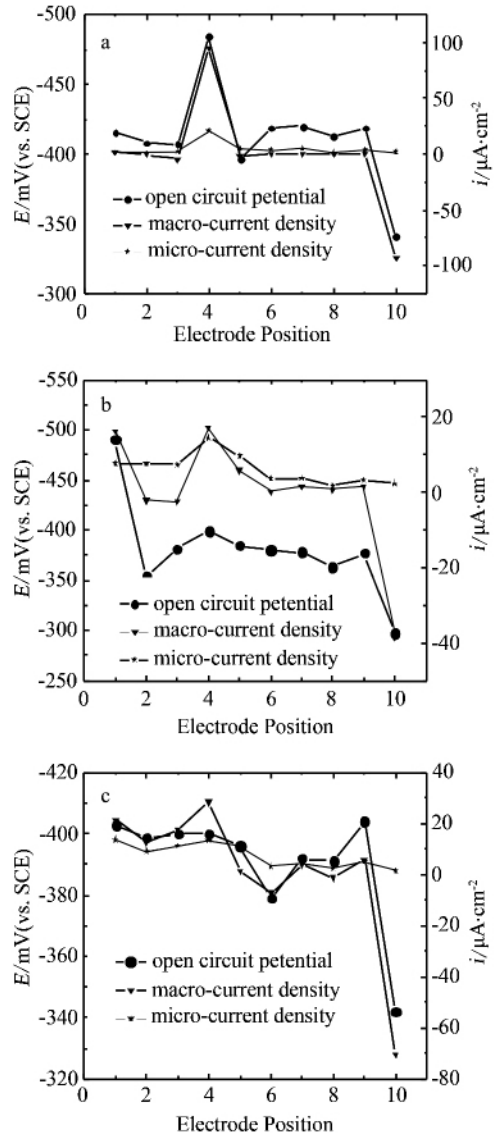


图 5 浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的混凝土钢筋宏电池电流、微电池电流以及腐蚀电位随时间变化关系

Fig. 5 Distributions of macrocell corrosion current, micro-cell corrosion current and corrosion potential of array electrode in concrete immersed in 3.5% NaCl at different time a. 10 d, b. 21 d, c. 30 d

由于腐蚀宏电池的形成,腐蚀微电池作用减弱,处在腐蚀宏电流影响的区域产生一定程度的阴极极化,其腐蚀微电池的作用也受到一定程度的抑制.

3) 钢筋在混凝土中腐蚀过程总是同时存在腐蚀宏电池与腐蚀微电池,它们相互独立、相互作用,对钢筋腐蚀的发生、发展过程产生重要作用.

参考文献 (References):

[1] Hong D H (洪定海). Corrosion and protection of rein-

- forced steel in concrete [J]. Beijing: China Railway Publishing House (中国铁道出版社), 1998.
- [2] Vinod K. Protection of steel reinforcement for concrete—A review [J]. Corrosion Reviews, 1988, 16(4):217.
- [3] Koleva D A, de Wit J H W, van Breugel K, et al. Investigation of corrosion and cathode protection in reinforced concrete [J]. Journal of Electrochemical Society, 2007, 154(5):C261.
- [4] Schiessl P. Corrosion of steel in concrete, RILEM technical committee 60-CSC [M]. New York: Chapman & Hall, 1988.
- [5] Elsener B. Macrocell corrosion of steel in concrete—implications for corrosion monitoring [J]. Cement and Concrete Composites, 2002, 24(1):65.
- [6] Qian S Y, Zhang J Y, Qu D Y. Theoretical and experimental study of microcell and macrocell corrosion in patch repairs of concrete structures [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28(8):685.
- [7] Hansson C M, Poursace A, Laurent A. Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(11):2098.
- [8] Hansson C M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(4):574.
- [9] Yang L, Dunn D S, Pan Y M, et al. Real-time monitoring of carbon steel corrosion in crude oil and brine mixtures using coupled multielectrode sensors [A]. In: Corrosion, Houston: NACE International, 2005, 05293.
- [10] Yang L, Sridhar N. Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring—a review [A]. In: Corrosion, NACE International, 2006, 06681.
- [11] Lin Chang-jian (林昌健), Zhuo Xiang-Dong (卓向东), Chen Ji-Dong (陈纪东), et al. Corrosion potential imaging at interface of polymeric coating/metal by array electrode technique [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 1997, 17(1):7.
- [12] Hu Rong-Zong (胡荣宗), Lin Chang-jian (林昌健), He Rui-Yan (何瑞延), et al. Investigation of iron corrosion process beneath coating in different kinds of anion solution using the technique of array electrode [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science) (厦门大学学报(自然科学版)), 1997, 36(6):869.
- [13] Lin C J, Zhuo X D, Nguyen T. An array electrode technique for mapping corrosion potential at the polymer/metal interface [A]. In: Comizzoli R B, Frankenthal R B, Sinclair J D. Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices [C]. 1999, 288.
- [14] Hu Rong-Zong (胡荣宗), Lin Chang-jian (林昌健), Zhou Xiang (周香), et al. An Investigation on the corrosion potential imaging at the interface of concrete/reinforcing bar in corrosion media [J]. Electrochemistry (电化学), 2000, 6(2):227.
- [15] Legat A. Monitoring of steel corrosion in concrete by electrode arrays and electrical resistance probes [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(27):7590.

Studied Corrosion Behaviors of Reinforcing Steel in Concrete by a Single-dimensional Array Electrode

LI Lan-qiang, DONG Shi-gang, 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, Fujian, China)

Abstract: A single-dimensional array electrode was developed as a new electrochemical technique to image corrosion potential, galvanic current and polarization curves of reinforcing steel in concrete during corrosion process. Combining with the polarization behavior for each micro-electrode, the interactions between corrosion macrocell and corrosion microcell of the steel in concrete were evaluated. It was noticed that the corrosion macrocell and microcell occurred independently in difference regions at the initial stage of corrosion. The corrosion macrocell current can be in situ followed by corrosion potential imaging. The corrosion propagation of steel in concrete is closely related to the interactions between corrosion macrocell and corrosion microcell.

Key words: array electrode; concrete; corrosion; macrocell; microcell