

文章编号:1006-3471(2003)02-0189-07

氯离子侵蚀下钢筋在混凝土中 腐蚀行为的 EIS 研究

胡融刚,杜荣归,林昌健*

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

摘要: 应用电化学阻抗谱(EIS)研究环境介质中氯离子对混凝土中钢筋腐蚀行为的影响. 结果表明,在测量的频率范围内,钢筋混凝土体系的阻抗谱图包含两个时间常数,分别对应于界面的双电层和钢筋表面的混凝土保护层. 其低频段的半圆有些压扁,表明界面双电层的充放电行为偏离理想电容器,可归因于钢筋表面的不均一性. 在浸泡后期,低频段出现拖尾,同时电荷转移电阻 R_{ct} 减小了近两个数量级,这是由于钢筋表面的钝化膜已经破裂,发生活性腐蚀,况且氯离子浓度的增大加速了腐蚀发展过程. 讨论了混凝土中在钢筋腐蚀发生、发展的过程中,其腐蚀电位 E_{corr} 以及等效电路中的 R_{ct} 和 Warburg 阻抗等元件的变化特征.

关键词: 钢筋;混凝土;阻抗;氯离子;腐蚀

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

混凝土孔溶液的强碱性(pH 12.5 ~ 13.5)可长期维持钢筋钝化,同时混凝土层还有阻挡环境介质侵蚀钢筋的作用. 但混凝土因其固有的孔隙和微裂纹,而不能将钢筋和侵蚀性介质完全隔离. 若因海洋环境的影响,或者除冰盐,早凝剂等的使用以及各式各样的污染,乃至氯离子不可避免地渗透到钢筋/混凝土界面,必将导致混凝土中钢筋的腐蚀和钢筋混凝土结构的过早失效. 在钢筋混凝土结构服役期内,氯化物是最常见,最危险的一种侵蚀介质. 因此,研究氯离子侵蚀下的钢筋腐蚀行为对深入认识腐蚀机理和指导腐蚀检测以及防护设计具有重要的理论和实用价值.

电化学阻抗谱(EIS)是表征多相,非均质材料中发生的电化学反应的常用而有效的工具^[1]. 由于 EIS 测量采用的激励信号幅度小,通常不超过 20 mV,对研究体系只产生轻微的扰动,很适合于对钢筋混凝土体系进行长期跟踪. 自从 Dawson 及其合作者第一次开始用 EIS 检测混凝土和水泥净浆中钢筋腐蚀的尝试^[2]以来,EIS 在钢筋混凝土的腐蚀研究中已得到广泛应用^[3~6]. 通过对腐蚀体系阻抗数据的等效电路解析,可以定量描述腐蚀反应各步骤的动力学参数. 本文以 EIS 为主要研究手段,跟踪混凝土中的钢筋因氯离子侵蚀而引发的腐蚀过程,

收稿日期:2002-12-15

* 通讯联系人, Tel: (86-592)-2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

福建省自然科学基金(E0210006)资助

讨论有关参数的变化规律.

1 实验

实验采用的水泥为 425[#] R 早强型普通硅酸盐水泥. 细骨料为福建九龙江河砂, 使用前经方形筛子(筛孔约 1.3 mm)过筛. 钢筋电极取材于建筑用 A3 光圆钢筋(Ø12 mm), 加工成 Ø10 mm × 5 mm 的圆柱形. 以其中一个端面为工作面, 另一端面焊接引出包封的铜芯导线. 除工作面外, 其余部分用环氧树脂包封. 工作面逐级打磨, 最后用 6[#] 金相砂纸抛光. 混凝土试样的质量混合比为: 水泥: 砂: 水 = 1: 3: 0.6. 试样尺寸为 Ø35 mm × 40 mm 的圆柱形. 钢筋位于试样的中心位置, 工作面向下与混凝土的端面平行. 制备好的样品在室温下湿养护 14 d 后浸入 0.5 mol L⁻¹ NaCl 溶液中, 经不同时间后进行测试.

钢筋腐蚀电位用 263A 型恒电位/恒电流仪(EG&G 公司)测量, 参比电极为饱和甘汞电极. 电化学阻抗谱的测量联用 263A 恒电位仪和 5210EC 型锁相放大器, 激励信号为正弦波, 幅值 10 mV, 频率范围: 10⁵ ~ 10⁻⁴ Hz. 测量时控制钢筋电位为自然腐蚀电位. 数据的处理采用“EQUIVCRT”商用软件, 解析出等效电路的结构及各元件的参数.

2 结果与讨论

图 1 中的 a 和 b 分别是钢筋混凝土样品浸泡在 0.5 mol L⁻¹ NaCl 溶液中 2 h 和 107 d 的复数平面(Nyquist)图. 图 2 的 a 和 b 则是浸泡在 1 mol L⁻¹ NaCl 溶液中 2 h 和 72 d 后的 Nyquist 图. 从图 1 和图 2 可看出, 在测量频率范围内存在两个半圆, 其低频段的半圆发生一定程度的压扁, 且半径随时间的增加而减小. 此外, 样品经较长时间浸泡后, 则低频端出现拖尾. 以上这些特征用 Randle 模型难以解释, 必须通过更复杂的等效电路来描述钢筋/混凝土体系的阻抗特征.

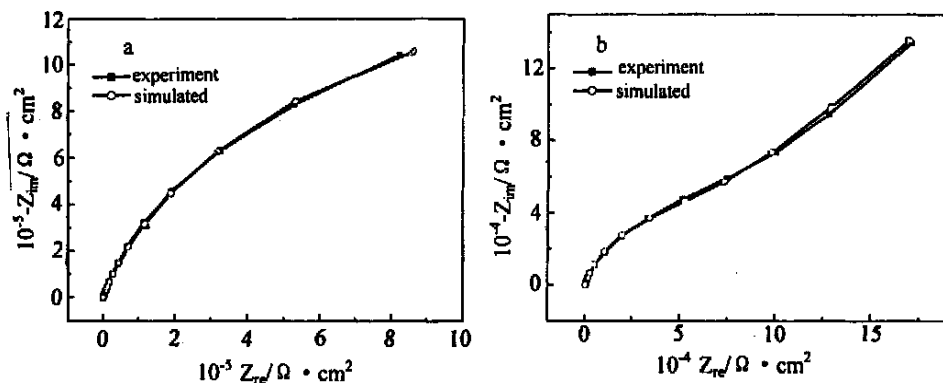


图 1 浸泡在 0.5 mol L⁻¹ NaCl 溶液中的混凝土钢筋 Nyquist 图 浸泡时间: a) 2 h, b) 107 d

Fig. 1 Nyquist diagrams of rebar in concrete after immersion in 0.5 mol L⁻¹ NaCl solution for different time a) 2 h, b) 107 d

上述 Nyquist 图之第 1 特征表明, 在混凝土保护下的钢筋, 其对激励信号的响应存在不止 1 个的时间常数, 需要用 2 个甚至更多的 (RC) 或类似组合来描述钢筋混凝土体系. 第 2 特征

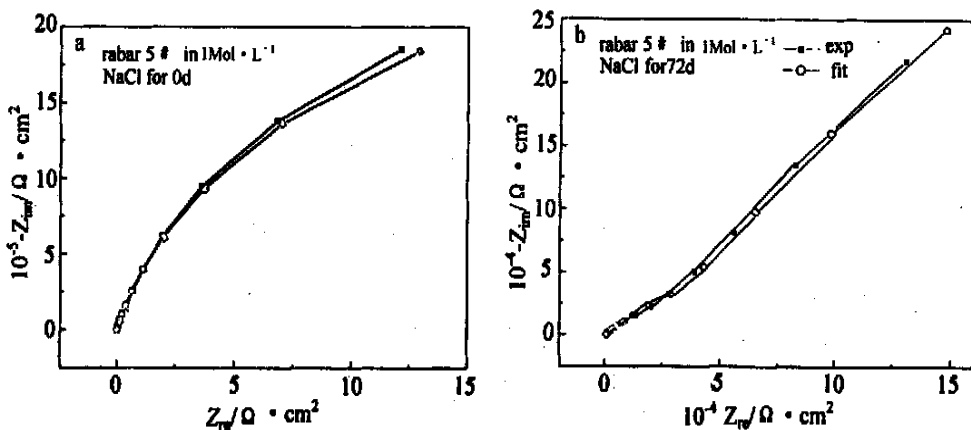


图2 浸泡在 1 mol L^{-1} NaCl 溶液中的混凝土钢筋 Nyquist 图 浸泡时间: a) 2 h, b) 72 d

Fig.2 Nyquist diagrams of rebar in concrete after immersion in 1 mol L^{-1} NaCl solution for different time a) 2 h, b) 72 d

则说明钢筋表面双电层的充电放电行为已偏离了理想电容器,适于采用常相位元件进行描述。而低频区的拖尾则和电极过程的扩散控制有关。经过等效电路分析得到如图3表示的等效电路。其中 R_s 代表溶液电阻, R_c , C_c 分别代表混凝土层的电阻和电容, R_{ct} 是钢筋界面双电层电子转移电阻, Q 是表征钢筋界面双电层的常相角元件(CPE)。图2中a和b分别代表钢筋混凝土浸泡时间为1 d前和70 d后两种腐蚀状态,两者在结构上的唯一区别是后者增加一个元件,即 Warburg 阻抗,与代表法拉第过程的 R_{ct} 串联,用 Y_{ow} 表示。图3的等效电路可很好地解释 EIS 谱图的主要特征及变化规律。其中包含串联的 (RC) 和 (RQ) 电路,有两个时间常数,高频部分的响应主要来自 (RC) 的贡献,和钢筋表面的混凝土保护层有关^[5]; $(R_{ct}Q)$ 或 $((R_{ct}W)Q)$ 代表钢筋/混凝土界面的双电层,其响应主要体现在频谱的低频部分。

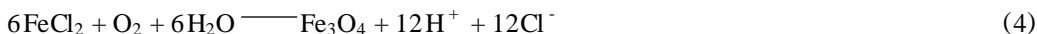
对于一般的金属电极,非法拉第过程是电极/溶液界面双电层的充放电过程。这一过程类似于一个平板电容器的充放电过程,因而通常以平板电容来模拟双电层。如果该等效电容的电容值为 C_{dl} ,那么代表非法拉第过程的参数(导纳形式) Y_{NF} 就应为 $j C_{dl}$ 。实验谱图的低频部分呈压扁的半圆,可归因于钢筋表面的不均一性和混凝土层的多相结构。有文献指出,不连续,非均相的界面的充放电将导致类似于 CPE 的响应形式^[6]。钢筋表面的粗糙度,分离的微观反应区以及混凝土固有的多相性,均将使得钢筋/混凝土界面的双电层更接近一个 CPE 而不是纯电容,这种现象称为弥散效应。相应的 CPE 导纳数学式可表示为:

$$Y = Y_0(j)^{-n}$$

其中 Y_0 是基本导纳, n 称频率系数,反映了界面偏离理想电容或称弥散效应的程度,一般情况下取值范围为 $1 > n > 0.5$ 。就混凝土钢筋而言,弥散效应是很常见的^[6]。在绝大多数钢筋混凝土体系的阻抗测量中, n 之取值界于 $0.7 \sim 0.9$ 之间^[5]。CPE 可以用来估算界面表观电容 C_{app} ^[7],算式如下:

$$C_{app} = (Y_o R_{ct})^{1/n} / R_{ct} \quad (1)$$

在钢筋浸泡于 NaCl 溶液中的早期,其交流阻抗谱的低频部分是一段半径很大的容抗弧, R_{ct} 超过 $10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. 随着浸泡时间的延长,该弧显著收缩, R_{ct} 的降低不止 1 个数量级,并且在低频端出现直线段. 上述特征表明钢筋在浸泡的早期其表面仍然保持完整的钝化膜,界面电化学反应的活化阻力很大,此时电荷转移是整个电极过程的控制步骤. 经 NaCl 溶液浸泡一段时间后,钢筋表面的钝化膜破裂,表面发生了活性腐蚀,腐蚀速率明显提高;而 Warburg 阻抗的出现,又表明整个电极过程的控制步骤已从电荷传递过程转变为腐蚀反应物或产物的传质过程. 钢筋表面状态的这些变化主要是由于 Cl^- 的侵蚀引起的. 钢筋周围的混凝土孔隙溶液的化学组成是影响钢筋表面状态的一个主要因素,其中 pH 和氯离子的影响最大. 对浸泡在含 Cl^- 溶液中的钢筋混凝土试样,因为气相扩散和液相扩散的速度相差 4 个数量级^[8],空气中的 CO_2 很难通过饱和的混凝土毛细孔道渗透到钢筋/混凝土界面,碳化作用的深度有限,尚不能导致界面 pH 的降低. 而溶液中的 Cl^- 在浓度梯度的推动下可通过混凝土的毛细孔或微裂纹等向钢筋表面扩散. 当氯离子浓度超过临界值,即使孔隙溶液的 pH 还很高,钢筋表面也会去钝化而导致腐蚀发生. 氯离子对钢筋钝化膜的破坏过程的机理已经有了大量的研究,提出了许多观点,如:膜的化学溶解^[9],在膜与基底界面形成“金属空洞”^[10],在氧化铁/溶液界面存在着高浓度的 Cl^- 而导致局部酸化和孔蚀^[11]. 比较一致的看法可归结为氯离子的自催化酸化机理^[12],反应历程如下列所示.



以上氯离子的作用是独特的,在反应中不断地消耗、又被释放而反复参与反应,具有催化剂的作用,少量的氯离子就可使腐蚀反应持续进行,从下面的讨论也能看出外部介质氯离子浓度的增加显著地加速了腐蚀的发生发展.

图 4 示出浸泡在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中的钢筋,其腐蚀电位 E_{corr} 及电荷转移电阻 R_{ct} 随浸泡时间的变化. 如图可见,浸泡初期 R_{ct} 急剧下降,至第 10 d 时,已从原来的 $3.1 \times 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降到 $2.5 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$,而在这段时间内,钢筋的腐蚀电位也快速负移,从 -190 mV 负移了近 100 mV . R_{ct} 和 E_{corr} 两者变化趋势的不同之处在于, E_{corr} 在浸泡 34 d 以后仍然保持负移,但变化较缓慢. 而 R_{ct} 则基本不变,并维持在约 $7 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右. 对浸泡在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中的钢筋,其 R_{ct} 和 E_{corr} 的变化情况类似(图略),只是前期 R_{ct} 的下降和 E_{corr} 的负移更显著,且等效电路中的 Warburg 阻抗较早出现. R_{ct} 和 E_{corr} 随时间变化趋势的差异说明,腐蚀电位的降

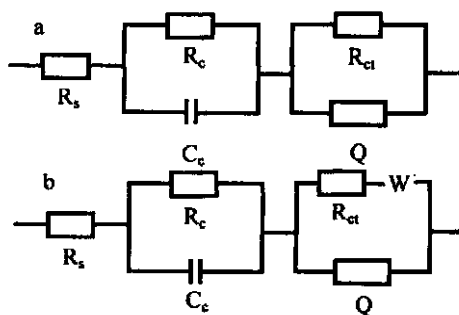


图 3 浸泡于 NaCl 中的混凝土钢筋等效电路 a) 钝态, b) 活性腐蚀

Fig. 3 Equivalent circuit of rebar in concrete immersed in NaCl solution a) in passivity, b) in active corrosion

低并不一定意味着腐蚀速率的加快.这是因为腐蚀电位受到该电极阴、阳极反应的平衡电位,极化率以及电极表面电化学活性物种的浓度等因素影响,当金属处于活性腐蚀或钝化状态时, E_{corr} 和 I_{corr} 之间不存在简单的规律性联系,只有在金属表面发生活化-钝化状态转变的情况下,腐蚀电位的变化才会反映腐蚀速率的变化.在钢筋浸泡的后期,处于活性腐蚀状态的钢筋,其 E_{corr} 的降低也可能是由于氧的浓差极化造成的^[13].钢筋发生腐蚀以后,其表面附近孔溶液中的溶解氧不断地被消耗,而试样一直处于全浸状态,氧在饱和水的混凝土孔洞中的传递速率不能满足阴极过程的需要,由于氧的传输过程受阻,钢筋电极表面可能发生负电荷的积累,从而造成钢筋腐蚀电位负移^[14~17].

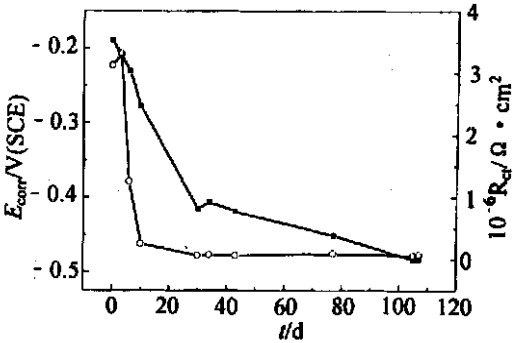


图 4 浸泡在 0.5 mol L⁻¹ NaCl 溶液中的混凝土钢筋 R_{ct} (1)和 E_{corr} (2)随时间变化

Fig. 4 Variation of the R_{ct} (1) and E_{corr} (2) with immersed time for rebar in concrete immersed in 0.5 mol L⁻¹ NaCl

表 1 混凝土钢筋浸泡在两种不同浓度的 NaCl 溶液中经不同浸泡时间后的等效电路元件的比较

Tab. 1 The values of circuit description elements of rebar in concrete in NaCl solution of different concentration

Solution	Immersed time	$R_{\text{ct}}/\text{k}\cdot\text{cm}^2$	$Y_0(Q)/10^{-6}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n
0.5 mol L ⁻¹ NaCl	2 h	3.13×10^3	42.0	0.87
	77 d	9.83×10^1	70.9	0.76
1 mol L ⁻¹ NaCl	2 h	5.49×10^3	36.6	0.87
	72 d	3.58×10^1	207	0.70

表 1 列出混凝土中的钢筋浸泡在两种不同浓度的 NaCl 溶液中,其浸泡初期和浸泡后期的典型 CPE 的参数及电荷传递电阻(R_{ct}).可以看出,在两种浸泡溶液中,随着浸泡时间的延长, Y_0 增大而 n 减小,其中以在 1 mol L⁻¹ NaCl 溶液中的变化尤为突出. Y_0 的增大反映了钢筋表面腐蚀的发展和钢筋表面粗糙化的加剧; n 的减小表明钢筋表面不均一性增加^[18],弥散效应更为显著.这意味着随着介质中氯离子浓度的增加,扩大了氯离子浓度分布梯度,不仅加速了氯离子向钢筋/混凝土界面的扩散,同时还提高扩散平衡时界面氯离子的浓度,促进了钢筋去钝化和腐蚀的进一步发展.总之,由于氯离子浓度的变化,引起了钢筋/混凝土界面的化学环境的改变,并导致了钢筋腐蚀行为的差异.

3 结 论

钢筋/混凝土体系的阻抗谱中包含两个时间常数,分别对应于界面双电层和钢筋周围的混

凝土保护层. 由于钢筋表面的不均一性和混凝土层的多相性造成的弥散效应, 钢筋/混凝土界面双电层的充放电行为更接近于常相角元件 (CPE), 随着腐蚀的进行和外部介质 Cl^- 浓度的增大, 电极表面粗糙度和不均一性增加, 弥散效应更为显著. 经 NaCl 溶液浸泡后, 电荷转移电阻 R_{ct} 的减小和腐蚀电位 E_{corr} 的负移同时发生, 并出现 Warburg 阻抗, 表明钢筋的钝态被破坏, 进入活性腐蚀状态. R_{ct} 在后期几乎保持不变, 而腐蚀电位继续负移, 说明此时的电极反应受到氧传输过程的控制.

Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete Subjected to Chloride Contamination By EIS

Hu Rong-Gang, Du Rong-Gui, Lin Chang-Jian *

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed to study the influence of chloride on the corrosion behavior of reinforcing steel in concrete. In Nyquist plot, the spectrum consists of two semicircles, indicating that the reinforced concrete system contained two time constants, one derived from electrical double layer of reinforcing steel and the other from the deposition film of concrete layer. The depressed semicircle in lower frequency featured the non-faradic behavior of the electrical double layer (EDL) deviated from idea capacitor due to diffusive effect which was attributed to the surface roughness of rebar and the inhomogeneity of concrete layer. Then the EDL was denoted by a constant phase element (CPE) other than a capacitor in the equivalent circuit. At the late stage of immersion, a new element, Warburg resistance W evolved along with dramatic decrease in the value of polarization resistance, R_p , convincing the break down of the passive film and the initiation of active corrosion. The increase of $[\text{Cl}^-]$ in external solution prominently accelerated this trend.

Key words: Reinforcing Steel, Concrete, Chloride, EIS, Corrosion

References:

- [1] Dhoubi L, Triki A, Raharinaivo A. The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete [J]. Cement & Concrete Composites, 2002, 24:35.
- [2] John D G, Searson P C, Dawson J L. Use of the a. c. impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions [J]. Br. Corros. J., 1981, 16:102.
- [3] Shi M L, Liu J Y, Wu K R. AC impedance method to study the corrosion mechanism of rebar in concrete [J].

Architecture Material Data ,1998 ,1 :206.

- [4] Song G L. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete [J]. Cement and Concrete Research ,2000 ,30 :1 723.
- [5] Sagues A A ,Kranc S C ,Moreno E I. The time-domain response of a corroding system with constant phase angle interfacial component :application to steel in concrete [J]. Corrosion Science ,1995 ,37 :1 097.
- [6] Feliu V ,Gonzalez J A ,Andrade C ,et al. Equivalent circuit for modeling the steel-concrete interface. I. experimental evidence and theoretical predictions[J]. Corrosion Science ,1998 ,40 :975.
- [7] Pech-Canul M A ,Castro P. Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere [J]. Cement and Concrete Research ,2002 ,32 :491.
- [8] Hong D H. Corrosion and Protection of Reinforcing Steel in Concrete [M]. Beijing :Chinese Railway Press ,1998.
- [9] Hor T P. The production and breakdown of the passivity of metals [J]. Corrosion Science ,1967 ,7 :341.
- [10] Chao C Y. A point defect model for anodic passive film I. film growth kinetics[J]. J. Electrochem Soc. ,1981 ,128 :1 187.
- [11] Alvarez M G ,Galvele J R. The mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions [J]. Corrosion Science ,1984 ,24 :27.
- [12] Thangavel K ,Rengaswamy N S. Relationship between chloride/ hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete [J]. Cement and Concrete Composites ,1998 ,20 :283.
- [13] Liu X M ,Shi Z M ,Xu G ,et al. EIS Characteristics of corrosion behavior of rebar in concrete[J]. Corrosion Science and Protection Technique ,1999 ,11 :161.
- [14] Monticelli C ,Frignani A ,Trabanelli G. A study on corrosion inhibitors for concrete application [J]. Cement and Concrete Research ,2000 ,30 :635.
- [15] Flis J ,Pickering H W ,Osseo-Asare K. Interpretation of impedance data for reinforcing steel in alkaline solution containing chlorides and acetates [J]. Electrochimica Acta ,1998 ,43 :1 921.
- [16] Cao C N. Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing :Chemical Industry Press ,1994 ,102 (in Chinese).
- [17] Glass G K ,Reddy B ,Buefeld N R. The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete [J]. Corrosion Science ,2000 ,42 :2 013.
- [18] Glass G K ,Hassanein A M ,Buenfeld N R. Obtaining impedance information on the steel-concrete interface [J]. Corrosion ,1998 ,54 :887.
- [19] Sagues A A ,Kranc S C ,Moreno E I. Evaluation of electrochemical impedance with constant phase angle component from the galvanostatic step response of steel in concrete [J]. Electrochimica Acta ,1996 ,41 :1 239.