物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao)
46 Acta Phys. -Chim. Sin., 2003, 19 (1): 46 ~ 50 January

氯离子侵蚀下钢筋在混凝土中腐蚀行为的 EIS 研究*

胡融刚 黄若双 杜荣归 林昌健
(厦门大学化学系,材料科学与工程系,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

摘要 应用电化学阻抗谱 (EIS) 和氯离子探针技术,研究在氯化物侵蚀作用下混凝土中钢筋的腐蚀行为. 结果表明,钢筋混凝土体系的阻抗谱中包含两个时间常数,分别对应于界面的双电层和钢筋表面的混凝土保护层. 自行研制的氯离子探针可连续、无损地测量钢筋/混凝土界面的氯离子浓度. 根据腐蚀反应电阻 R_{ct}、Warburg 阻抗等元件参数和界面氯离子浓度的变化,讨论了混凝土中钢筋腐蚀发生、发展各阶段界面化学环境及钢筋腐蚀参数的变化规律.

关键词: 钢筋, 混凝土, 阻抗谱, 氯离子, 腐蚀
中图分类号: O646.6

混凝土对钢筋具有化学和物理双重保护作用. 混凝土孔溶液的强碱性 (pH 12.5 ~ 13.5) 可长期维持钢筋的钝化,同时混凝土层还可以阻挡环境中侵蚀性介质对钢筋的腐蚀破坏作用. 然而,在沿海建筑、跨海大桥以及使用除冰雪盐的公路等场合,氯离子不可避免地渗透到钢筋/混凝土界面,造成钢筋/混凝土界面化学环境的变化,并导致混凝土中钢筋的腐蚀和钢筋混凝土结构的破坏.

电化学阻抗测量是研究电极过程动力学和腐蚀与防护机理的重要手段,在钢筋混凝土的腐蚀研究中已得到广泛应用[1-4]. 腐蚀电极通常存在多个连续或并行的表面反应,而电化学阻抗谱 (EIS) 最重要的一个特征是可分辨发生在电极上的各分离过程. 由于对激励信号的响应有不同的驰豫时间,电荷转移过程、电化学活性物种的传输和吸脱附等步骤的特征表现在谱图上不同的频段. 采用等效电路解析腐蚀体系的电化学交流阻抗数据,从而定量描述腐蚀反应机理及动力学过程.

钢筋/混凝土界面环境中的氯离子浓度是影响混凝土中钢筋稳定性的重要参数. 为了检测混凝土中氯离子浓度,已探索了不少测量技术,如采用高压挤出孔溶液、用水溶法或酸溶法将氯化物从钻取的混凝土粉末中转移到溶液中,然后进行化学分析等[5]. 这些方法均属破坏性的,无法进行连续的跟踪检测,且测量过程困难. Ag/AgCl 电极的平衡电位和溶液中氯离子浓度之间满足 Nernst 关系,并具有良好的稳定性. 研制合适的 Ag/AgCl 探针,探测钢筋/混凝土界面化学环境,可实现连续、无损地测量界面环境氯离子浓度[6-7],研究氯离子对混凝土中钢筋的侵蚀作用. 本文通过对钢筋/混凝土界面氯离子浓度的原位探测和电化学交流阻抗的测量,着重研究钢筋在混凝土中的腐蚀电化学行为与钢筋/混凝土界面氯离子浓度的关联性.

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,经筛孔约 1.3 mm 的方形筛子过筛. 钢筋电极取材于建筑用 A3 光圆钢筋 (ϕ12 mm),加工成 ϕ10 mm × 5 mm 的圆柱形. 以其中一个端面为工作面,其它表面用环氧树脂包封. 工作面逐级打磨,最后一道用 6#金相砂纸打磨. 混凝土试样的质量混合比:水泥/砂/水为 1/3/0.6. 试样为尺寸 ϕ35 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 天后浸入 0.5 mol·L^{-1} NaCl 溶液中,经不同时间后进行测试.

采用恒电流法通过对 ϕ0.5 mm 银丝在 HCl 稀溶液中阳极氧化,制备 Ag/AgCl 电极以作为氯离子探针. 在添加 NaCl 的混凝土模拟孔溶液中测量 $E_{Ag/AgCl}$ 对 [Cl$^-$] 的响应曲线. 作为测定工作曲线用的模拟孔溶液中 [Cl$^-$] 分别为 2、1、0.5、0.1、0.01、

2002-04-18 收到初稿,2002-07-10 收到修改稿. 联系人: 林昌健 (E-mail: cjlin@xmu.edu.cn). *国家自然科学基金 (59871043) 和福建省自然科学基金 (E0210006) 资助项目

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

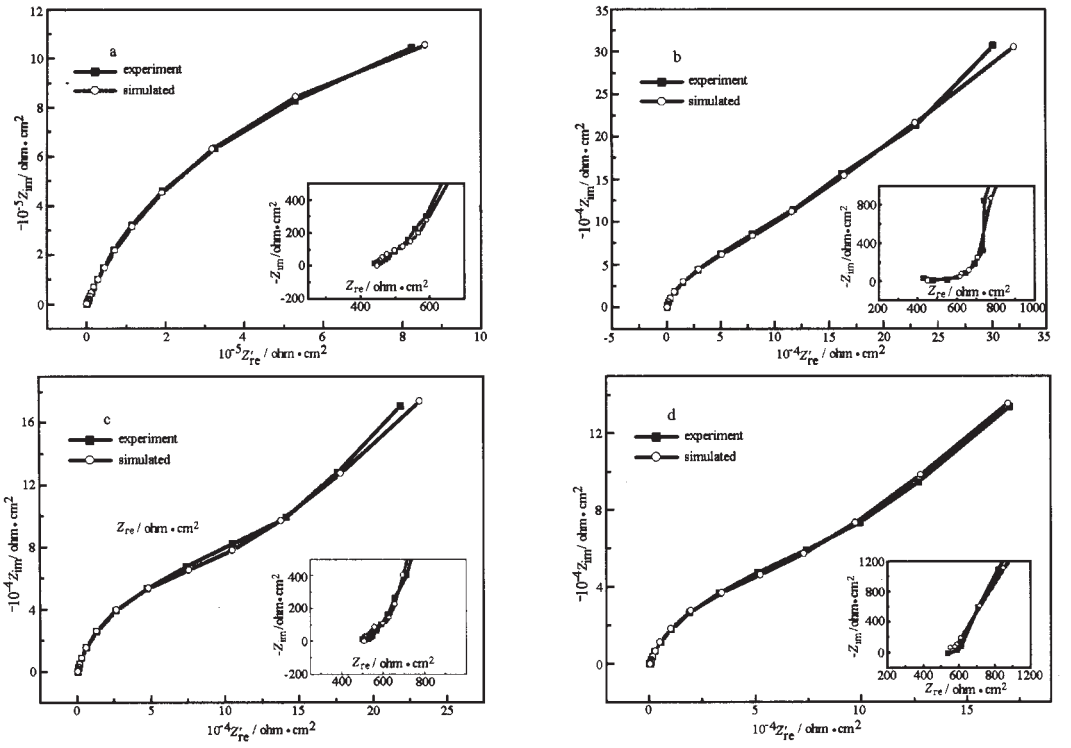

图 1　混凝土中钢筋浸泡在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液不同时间后的 Nyquist 图

Fig. 1　Nyquist diagrams of rebar in concrete after immersion in 0.5 mol·L⁻¹ NaCl solution for different time

t/d: a)0, b)34, c)77, d)107

0.001 和 0.0001 mol·L⁻¹. 实验方法在文献 [6] 中有具体的描述.

在制备钢筋混凝土试样时，先在模具中加入适量的水泥砂浆，然后安装 Ag/AgCl 氯离子探针，使氯离子探针位于模具的中心位置，并且表面覆盖一层砂浆；随后安装钢筋电极，保持工作面向下与模具底面平行，使氯离子探针位于钢筋电极中央并保持约 1 mm 距离；最后加入其余的砂浆，养护后待用.

钢筋腐蚀电位和氯离子探针的电位用 EG&G 公司 263A 型恒电位仪测量，以饱和甘汞电极为参比电极. 电化学阻抗谱的测量由 263A 恒电位仪和 5210EC 型锁相放大器完成. 激励信号为正弦波，幅值 10 mV，频率范围：$10^5 \sim 10^{-4}$ Hz. 测量时控制钢筋电位为开路电位. 采用 'EQUIVCRT' 商用软件进行阻抗数据的处理，解析等效电路的结构和各元件的参数.

2　结果与讨论

图 1 是钢筋混凝土样品浸泡在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中不同时间的电化学交流阻抗复数平面（Nyquist）图. 从 Nyquist 图可看出，在测量频率范围内存在一个以上的半圆；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，浸泡一段时间后在低频端出现拖尾. 以上的特征用 Randle 图表示的模型难以解释，必须用更复杂的等效电路来描述钢筋/混凝土体系的阻抗特征.

通过对 EIS 数据的解析，可得到由图 2 表示的等效电路，各有关元件拟合值列于表 1，其中 R_s 代表溶液电阻，R_c，C_c 代表混凝土层的电阻和电容，R_{ct} 是腐蚀反应电阻，Y_{0dl} 和 n 表征钢筋界面双电层的常相角元件. 图 2 中 (a) 和 (b) 分别代表钢筋混凝土浸泡时间为 10 天前和 10 天后两种腐蚀状态，

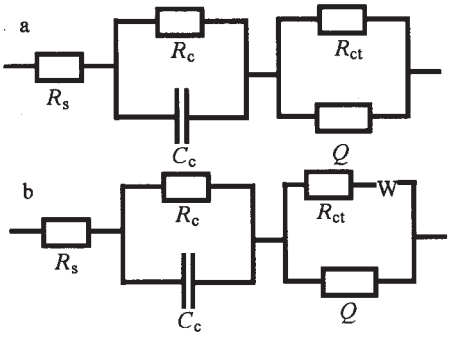

图 2　混凝土中钢筋浸泡在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 等效电路图

Fig. 2　Equivalent circuit of rebar in concrete immersed in 0.5 mol·L⁻¹ NaCl solution

immersed time: a)before 10 days; b)after 10 days

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 等效电路元件值

Table 1 Values of the elements in equivalent circuit

t / d	R_s / $\Omega \cdot cm^2$	R_c / $\Omega \cdot cm^2$	$10^7\ C_c$ / $F \cdot cm^{-2}$	$10^{-4}\ R_{ct}$ / $\Omega \cdot cm^2$	$10^5\ Y_{0dl}$ / $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$	n	$10^6\ Y_{0w}$ / $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$
0	448	78.7	103	313	4.20	0.842	
3	392	34.1	18.9	332	4.45	0.838	
6	406	43.8	30.7	126	4.37	0.858	
10	409	104	8.24	25.7	4.54	0.869	8.44
30	392	123	3.10	6.70	5.98	0.879	42.0
34	450	162	2.44	7.71	5.83	0.887	44.8
43	451	111	175	6.80	6.20	0.891	56.3
77	507	108	110	9.83	7.09	0.875	82.1
107	411	153	10.6	6.72	9.37	0.849	104

两者之间唯一的差别是后者增加一个元件: Warburg 阻抗，用 Y_{0W} 表示. 图 2 等效电路可很好地解释 EIS 谱图的主要特征及变化规律.

Nyquist 图中的第一个特征说明，钢筋混凝土体系与模拟孔溶液中的钢筋的阻抗行为不同，其等效电路中包含不止一个的时间常数，而且其中一个和混凝土层的存在有直接的关系. 数据解析结果(图 3) 显示该体系由两个串联的 (RQ) 电路组成，含两个时间常数，低频部分对应于钢筋/混凝土界面的双电层，高频部分和钢筋表面的混凝土保护层有关[8].

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，因而通常用一个平板电容来模拟双电层. 如果这个等效电容的容值为 C_{dl}，代表非法拉第过程的参数 (导纳形式) Y_{NF} 就应为 $j\omega C_{dl}$. 实验 EIS 谱图呈压扁的半圆说明钢筋表面的双电层的行为已偏离了理想电容器，平板电容器模型不适合于描述钢筋/混凝土界面的充放电过程. 对于半圆畸变的原因，目前比较一致的看法是由于钢筋表面的不均一性和混凝土层的多相结构[9-11]，因此用一个 CPE (恒相角元件) 来模拟钢筋/混凝土界面的双电层更为适宜，Y_{NF} 用 $Y_0\omega^n \cdot (\cos n\pi/2 + j\sin n\pi/2)$ 来表示. 一般情况下 n 的数值范围为 $1 > n > 0.5$. 这种现象就是弥散效应，n 表示弥散效应的程度. 本文实验中 n 的范围在 0.84 ~ 0.89.

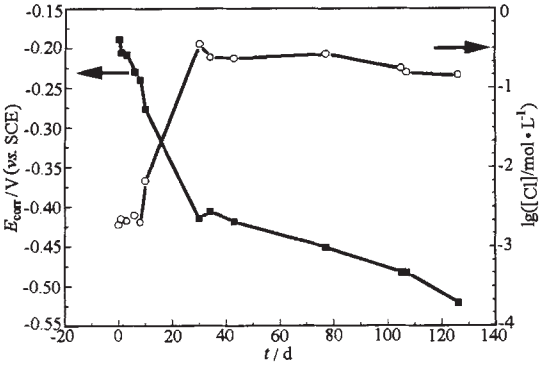

图 3 浸泡在 0.5 mol·L^{-1} NaCl 中的钢筋混凝土试样界面[Cl^-]和钢筋 E_{corr} 随时间变化图

Fig. 3 Variation of interfacial [Cl^-] and E_{corr} of rebar in concrete immersed in 0.5 mol·L^{-1} NaCl with time

在浸泡的早期，交流阻抗谱在低频部分是一段半径很大的容抗弧，随着浸泡时间的增加，这段弧发生收缩，并且在低频端出现直线段. 上述特征表明在初始阶段钢筋处于钝态，界面电化学反应的电荷转移是整个电极过程的控制步骤.

在浸泡 10 天后，等效电路中开始出现与扩散过程有关的元件 W (Warburg 阻抗)，说明此时钢筋表面的钝化膜破裂，从稳定的钝态转入腐蚀活性状态，而整个电极过程的控制步骤也从电化学电荷传递过程转变为腐蚀反应物或产物的传质过程. 这种钢筋表面状态的改变是由于 Cl^- 的侵蚀引起的. 钢筋周围的混凝土孔溶液的化学组成是影响钢筋表面状态的主要的条件，其中 pH 和氯离子的影响最大. Cl^- 等外部环境介质可通过混凝土的毛细孔或微裂纹等向钢筋表面迁移，使钢筋表面去钝化而发生腐蚀.

图 3 是由氯离子探针测得的钢筋/混凝土界面的 Cl^- 浓度及钢筋腐蚀电位随混凝土试样浸泡时间变化关系图. 在浸泡开始的前 6 天内，界面氯离子浓度维持在 1×10^{-3} mol·L^{-1}，随后开始明显增加，在约 30 天时增加约两个数量级，达到 1×10^{-1} mol·L^{-1}，此后基本保持稳定. 当混凝土试样浸入溶液中时，溶液通过混凝土中的孔洞和微裂纹从外

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

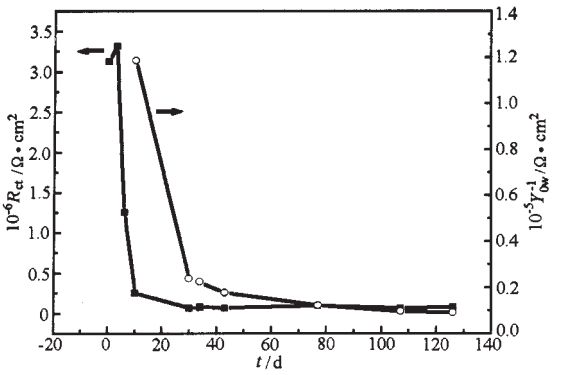

图 4 浸泡在 0.5 mol·L^{-1} NaCl 中的钢筋混凝土试样 R_{ct} 和 Warburg 阻抗随时间变化图

Fig. 4 Variation of R_{ct} and $1/Y_{0w}$ of Warburg of rebar in concrete immersed in 0.5 mol·L^{-1} NaCl with time

向内渗透,逐渐扩散到钢筋的表面,氯离子在浓度梯度的驱动下,可不断地向钢筋表面扩散和聚集.当混凝土内外游离的氯离子浓度分布达到平衡时,界面氯离子的浓度不再增加.由于混凝土水泥石中的水化硅酸钙凝胶体(C-S-H)对氯离子的物理吸附或铝酸三钙(C_3A 相)等对氯离子的化学结合作用[12],扩散到混凝土内部的氯离子可部分被消耗,自由态的氯离子浓度反而有小幅度的降低.

图 4 为钢筋表面电荷转移电阻 R_{ct} 和 Warburg 阻抗中的 $1/Y_0$ 随浸泡时间的变化. R_{ct} 和 $1/Y_0$ 总体上呈现持续下降的趋势,在初始阶段尤为显著.这种变化说明混凝土浸入溶液后,溶液中的水和各种离子逐渐地渗入混凝土的毛细孔道,同时其中的一些组分发生物理吸附和化学结合.随浸泡时间的增加,混凝土得到充分的浸润并且吸附达到平衡,与钢筋腐蚀相关的物种在混凝土孔洞和微裂纹中传输阻力减小.腐蚀产物没有造成显著的阻碍作用. R_{ct} 的变化情况与 $1/Y_0$ 有类似之处,在初期发生急剧的下降,在第 10 天时已经从原来的 $3.1\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$ 降到 $2.5\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$. 而在这段时间内,钢筋的腐蚀电位也快速负移(图 3),从 −190 mV 负移了近 100 mV. 从稳定的钝化区进入活性腐蚀区,与 R_{ct} 变化的趋势一致. R_{ct} 和 E_{corr} 的不同之处在于, E_{corr} 在 34 天以后仍然保持负移,只是变化较缓慢.而 R_{ct} 基本不变,维持在约 $7\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$ 的水平. R_{ct} 和 E_{corr} 随时间变化趋势的差异说明,腐蚀电位的降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腐蚀电极上阴、阳极反应的平衡电位、极化率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,腐蚀电位的变化可以反映腐蚀速率的变化.在浸泡的后期,处于活性腐蚀状态的钢筋 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,其表面附近的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[5].

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/混凝土界面的双电层需要用常相角元件(CPE)描述.在用 0.5 mol·L^{-1} NaCl 溶液浸泡的前期,钢筋/混凝土界面的氯离子从 1×10^{-3} mol·L^{-1} 增加到 1×10^{-1}mol·L^{-1},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} 在约 34 天后几乎保持不变,界面氯离子也达到饱和值,停止了上升的趋势,而腐蚀电位继续负移,说明此时的电极反应受到氧的传输控制.钢筋在混凝土中的腐蚀电化学行为与钢筋/混凝土界面氯离子浓度呈一定的关联性.

References

1 Shi, M. L.; Liu, J. Y.; Wu, K. R. *Journal of Building Materials*, **1998**, **1**(3): 206 [史美伦,刘俊彦,吴科如. 建筑材料学报(*Jianzhu Cailiao Xuebao*), **1998**, **1**(3): 206]

2 Song, G. L. *Cement and Concrete Research*, **2000**, **30**(11): 1723

3 Sagues, A. A.; Kranc, S. C.; Moreno, E. I. *Corrosion Science*, **1995**, **37**(7): 1097

4 Feliu, V.; Gonzalez, J. A.; Andrade, C.; Feliu, S. *Corrosion Science*, **1998**, **40**(6): 975

5 Hong, D. H. Corrosion and protection of reinforcing steel inconcrete. Beijing: Chinese Railway Press, 1998: 273, 290 [洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与防护. 北京: 中国铁道出版社, 1998: 273, 290]

6 Hu, R. G.; Du, R. G.; Zhuo, X. D.; Lin, C. J. Corrosion prevention for structural materials. Tainan: Cheng-Gong University Press, 2000: 433 [胡融刚,杜荣归,卓向东,林昌健. 结构材料的腐蚀与防护. 台南: 成功大学出版社, 2000: 433]

7 Atkins, C. P.; Carter, M. A.; Scantlebury, J. D. *Cement and*

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Concrete Research, **2001, 31** (8): 1207

8 Liu, X. M.; Shi, Z. M.; Xu, G.; Song, G. L.; Lin, H. C.; Cao, C. N. *Corrosion Science and Protection Technology.* **1999, 11**(3): 161 [刘晓敏, 史志明, 许 刚, 宋光铃, 林海潮, 曹楚南. 腐蚀科学与防护技术(*Fushi Kexue Yu Fanghu Jishu*), **1999, 11**(3): 161]

9 Monticelli, C.; Frignani, A.; Trabanelli, G. *Cement and Concrete Research,* **2000, 30**(4): 635

10 Flis, J.; Pickering, H. W.; Osseo-Asare, K. *Electrochimica Acta,* **1998, 43**(12-13): 1921

11 Cao, C. N. Corrosion electrochemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 102 [曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994: 102]

12 Glass, G. K.; Reddy, B.; Buenfeld, N. R. *Corrosion Science,* **2000, 42**(11): 2013

13 Glass, G. K.; Hassanein, A. M.; Buenfeld, N. R. *Corrosion,* **1998, 54**(11): 887

Study on Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete Subjected to Chloride Contamination by EIS*

Hu Rong-Gang Huang Ruo-Shuang Du Rong-Gui Lin Chang-Jian

(Department of Chemistry, Department of Material Science and Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and chloride sensor were employed to study the corrosion behavior of reinforcing steel in concrete. EIS results indicated that the reinforced concrete system contains two time constants, one derived from electrical double layer of reinforcing steel and the other from concrete layer. The electrical double layer was denoted by a constant phase element other than a capacitor. Ag/AgCl chloride sensor was applied in probing and monitoring the Cl^- at steel/concrete interface. A discussion was carried out on the relationship between the electrochemical behavior of rebar and the interfacial chemistry of steel/concrete.

Keywords: Reinforcing steel, Concrete, Electrochemical impedance spectroscopy(EIS), Chloride, Corrosion

Received: April 18, 2002; Revised: July 10, 2002. Correspondent: Lin Chang-Jian(E-mail: cjlin@xmu.edu.cn). *The Project Supported by NSFC(59871043) and NSF of Fujian Province(E0210006)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net