

文章编号:1006-3471(2001)03-0358-09

评价混凝土中钢筋腐蚀的恒电量技术

赵永韬^{1*}, 吴建华¹, 赵常就²

(1. 七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266071; 2. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 本文综述了恒电量技术在混凝土中钢筋腐蚀上的应用研究, 和其他化学技术相比较, 可以认为恒电量技术具有测量速度快、反应灵敏、无损检测和近乎原位的腐蚀测量以及不受介质阻力影响等优点。恒电量技术在研究钢筋的腐蚀中有着良好的应用前景, 同时这种方法目前也还存在着有待解决的几个难点。

关键词: 恒电量; 腐蚀; 混凝土; 钢筋

中图分类号: TG 174.3, O 646

文献标识码: A

钢筋混凝土的腐蚀研究有着重大的社会意义和经济效益, 有关混凝土中钢筋腐蚀的评价检测方法较多, 其中肉眼观察法和取样法是常用的传统方法, 但存在着很大的局限性。由于混凝土中钢筋的腐蚀是电化学过程, 因此电化学测量是反映其本质过程的有力手段。近年以来, 有关混凝土中钢筋腐蚀研究和评价的电化学方法得到很大的重视和发展^[1~7]。

Rodriguze, P^[8]曾对几种主要钢筋腐蚀检测技术作了归纳总结, 同时对这些技术在测量腐蚀速率、对腐蚀变化的响应灵敏度、获取定量数据的能力以及无损检测等几方面的等级水平进行了横向对比(见表1)。不难看出电化学技术研究评价钢筋腐蚀是具有一定优势和发展潜力的, 其中表现较突出的是线性极化法、护环约束电流法(Guard ring)和恒电量法。

1 研究钢筋腐蚀的恒电量实验方法

恒电量测量技术早在1961年就有Barher^[9]的论文作过介绍, 但一直到1978年才由Kanno、Suguki、Sato等人将恒电量瞬态技术真正引入到腐蚀科学领域^[10,11], 但这种电化学技术应用于钢筋混凝土的腐蚀研究却起步于80年代后期^[4], 如今已得到了很大的发展^[12~20]。

恒电量方法是将一已知的小量电荷作为激励信号, 在极短的时间内注入到电解池中, 对所研究的金属电极体系进行扰动, 同时记录电极电位随时间的衰减曲线并加以分析, 求得多个电化学信息参数。注入的电量是恒定的, 不受电解池阻抗变化的影响, 完全由实验选定。恒电量扰动测量系统的工作原理见图1。

收稿日期:2000-09-24, 修订日期:2000-11-18

*通讯联系人

基金项目: 环境试验与观测“十五”计划重点项目(CZB1.1-1)资助项目

表1 不同的钢筋腐蚀检测技术特征对比

Tab. 1 Features of the most widely used methods for controlling in reinforced concrete structures: individual measurements are (A) instantaneous (optimum), (B) fairly slow (satisfactory), (c) very slow (unsatisfactory)

	Speed of individual measurement	Speed of response to change	Quantitative information	Non-destructive	Non-perturbing	Measurement parameter
Qualitative visual observation	A	C	C	A	A	Appearance change
Quantitative visual observation	C	C	A	C	C	Geometrical features of the attack
Gravimetric test (称量探头)	C	C	A	C	C	Average i_{corr}
Potential mapping	A	A	C	A	A	Probability of corrosion
LPM (R_p)	A	A	A	A	C	i_{corr}
Guard ring	A	A	A	A	C	i_{corr}
Coulostatic	A	A	A	A	B	i_{corr}
ENA (电噪声)	B	A	B	A	A	i_{corr}
EIS	B	A	B	A	B	Mechanisms, i_{corr}
Harmonics (谐振频率法)	B	A	A	A	C	i_{corr}

整个测试系统可以分两大部分:1)包括高精度稳压电源、快速开关、阻抗变换器、放大器、自然腐蚀电位补偿装置等组成恒电量扰动仪主机,主要完成恒电量扰动信号的产生和极化电位随时间衰减信号的输出。

2)包括微型计算机、A/D和D/A转换器等,主要完成对恒电量扰动仪主机的控制和极化电位数据的采集与处理。

这种电化学暂态检测技术施加的电讯号不仅微小,而且是瞬时的,测量的又是电位衰减变化,而电位衰减对工作电极面积大小不那么敏感(这可能是该技术在研究钢筋腐蚀领域中的一个优势,因为在钢筋混凝土腐蚀体系中,钢筋的腐蚀表面积常常是难以得知的),因此就等量的扰动而言,它要比直流稳态线性极化电阻技术可以更快、更准确地测量钢筋瞬间腐蚀速度^[12,16,18]。电位衰减主要是由腐蚀速度决定,腐蚀速度愈大,电位衰减愈快,电位衰减的时间常数值(即极化电阻与双电层电容的乘积)就愈小。如果能建立与实测数据拟合得更好的等效电路模型,将可更准确地推算给出腐蚀的时间常数。另外,它同时还能快速给出混凝土电阻率、钢筋/混凝土双电层电容等有关腐蚀过程动态的信息数,这是直流线性极化技术办不到的。而

同样可以提供这些信息参数的电化学阻抗等测试技术,必须采用更加昂贵的仪器,测量时间更长.采用这种方法和几种恒电位或动电流的线性极化法测得极化电阻彼此一致,只是用恒电量测量小的腐蚀速度时,测量值稍偏高^[17,19,20].用这种方法获得的混凝土电阻率值与交流的两点或四点法实测的电阻率值也接近.

2 恒电量激励下混凝土钢筋体系的暂态过程特征及其物理模型

一般情况下,混凝土 pH 值呈高碱性,钢筋在此环境下为钝态,不发生腐蚀;但随着建筑物老化和环境污染加重(外来侵蚀性离子渗入),钢筋受到侵蚀,在许多情况下腐蚀是很严重的,此时钢筋处于活化态.因此,钢筋的腐蚀研究通常是从其钝化和活化态两个极限状态入手的,在恒电量激励条件下,先要建立接近钢筋处于钝化和活化态下的等效电路模型,至于实体体系中钢筋腐蚀情况,则基本上属于两者其中的一种或处于两者之间的状态^[16].

对于混凝土钢筋腐蚀体系,一般人们认为的等效电路模型如图 2 所示,其中 R_m 和 C_m 分别是混凝土电阻和电容; R_f 和 C_f 分别是钢筋钝化膜的膜阻和膜电容; R_t 和 C_d 分别是金属/混凝土界面的电荷传递阻力和双电层电容.据文献报道^[16] C_m, C_f, C_d 的数量级大约在 $10^{-11}, 10^{-8}$ 和 10^{-4} F/cm^2 , 因此前二者几乎可以瞬间的充电和放电,而所有的电流几乎都从 R_m 和 R_f 流过,此时图 2 可以实际简化为图 3,这与 Randles 等效电路模型(见图 4)有着相同的电极

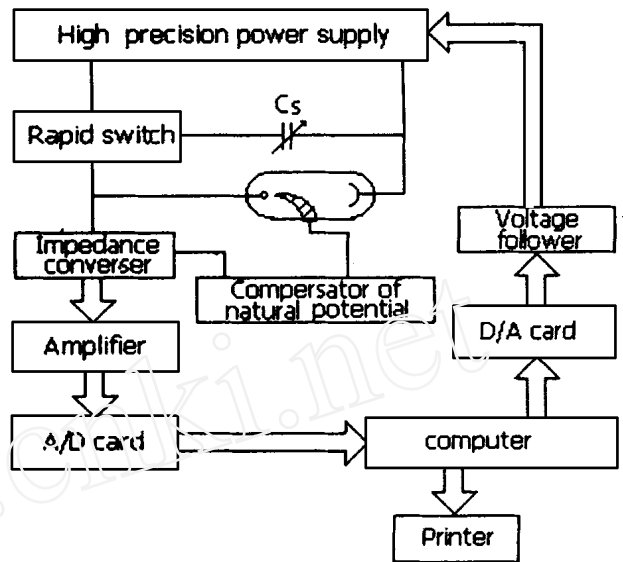


图 1 恒电量腐蚀速率仪测量系统的工作原理框图

Fig. 1 The principal block diagram of measurement system for coulometric perturbation method

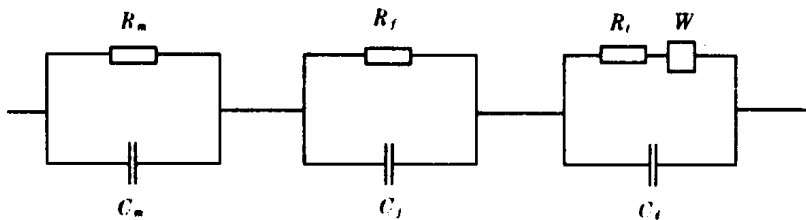


图 2 钢筋/混凝土界面的等效电路模型

Fig. 2 Generalized equivalent circuit of the steel-concrete interface

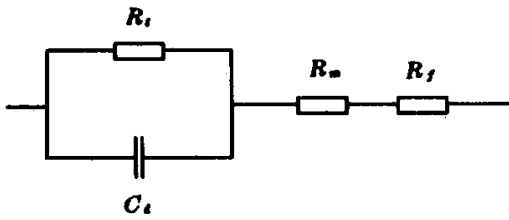


图 3 C_m 和 C_f 可忽略时钢筋/混凝土界面的等效电路模型

Fig. 3 The mortar capacitance C_m and that of passivating film are very small; except at the start, the whole current circulates through R_m and R_f

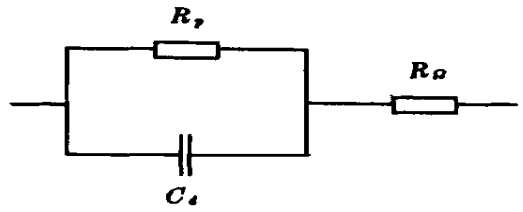


图 4 Randles 电路模型

Fig. 4 Modified Randles equivalent circuit

弛豫过程(当相对湿度上升到 95% 以上时, R_m 可以下降至 10^2 数量级,对弛豫过程影响很小),当将已知电量的电荷 Q 经快速开关引入研究电极后,电极将发生极化而偏离自然腐蚀电位 E_{corr} . 以 ϕ_0 表示 $t=0$ 零时瞬间的电极电位偏离值. 若电量 Q 很小,所引起的极化电位偏移约 5 mV(即落入线性极化区),且电位衰减过程中的浓差极化可忽略不计,有

$$\phi_0 = Q / C_d \tag{1}$$

如果没有其它漏电回路,提供给研究电极的电量仅只被腐蚀反应消耗,则极化偏离的电位值会逐渐衰减返回到自然腐蚀电位 E_{corr} . 获得电位衰减曲线将随时间呈现指数关系,写成对数形式:

$$\lg \phi_t = \lg \phi_0 - t / 2.303 R_p C_d \tag{2}$$

用 $\lg \phi_t$ 对 t 作图,得一直线. 其斜率 $-1 / 2.303 R_p C_d$,截距 $\lg \phi_0$. 根据式(1)可以算出微分电容 C_d 值,再代入式(2)算出极化阻力 R_p 值. 图 5 和图 6 分别为恒电量激励下混凝土(含 Cl^- 和不含 Cl^-)中钢筋的暂态响应过程^[4].

图 5 和图 6 所给是恒电量实验结果的一个基本数据处理方法,缺点是处理麻烦、费时,而且作图引入的误差较大. 我们采用积分法(见图 7)不仅大大简化了数据处理^[15],而且从理论上分析还能提高实验精度^[21].

就混凝土钢筋腐蚀体系的复杂情况而言,以上处理无疑过于简化,但对现场的实际评价钢筋腐蚀的过程,却可以起到简单易行的效果. 如果从精确测量钢筋腐蚀和研究钢筋的腐蚀机理的角度出发,只需要利用灵敏、快速的记录仪器(例如数字示波器等)和对多个时间常数的电极过程建立相应的等效电路模型,通过计算机联机处理采样数据(例如采用单纯形加速法进行曲线拟合),便可得到多个腐蚀信息参数.

恒电量方法测定的结果都是瞬时的腐蚀速度,代表钢筋腐蚀电极在给定条件下的瞬时腐蚀速度. 如果测量连续进行,则可测定钢筋表面腐蚀状况的连续变化,所以容易制成联机在线测量、自动数据处理和自动报警的便携式的钢筋腐蚀速率仪.

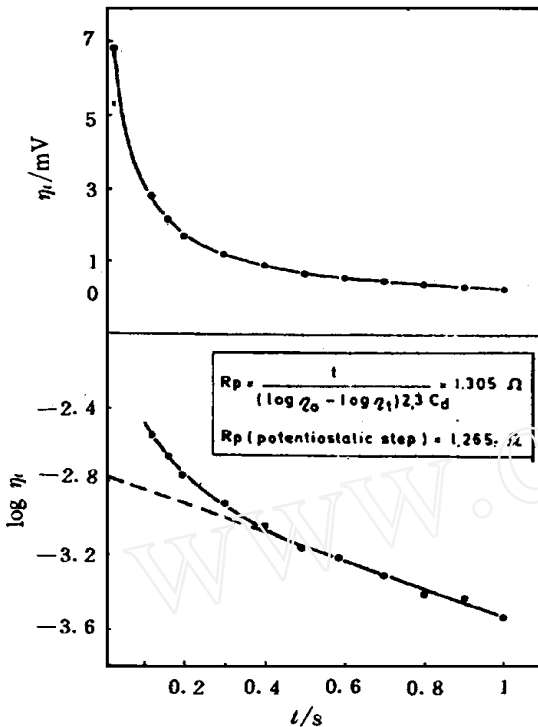


图 5 恒电量激励条件下 η_t 和 $\log \eta_t$ 随时间的衰减曲线(混凝土中含有 2 wt % CaCl_2 , 相对湿度 100 %, 工作面积 5.6 cm^2)

Fig. 5 The evolution of η_t and $\log \eta_t$ with the time. Coulostatic method for a steel bar(exposed area 5.6 cm^2) embedded in a mortar with 2 wt % CaCl_2 and held at 100 % R. H.

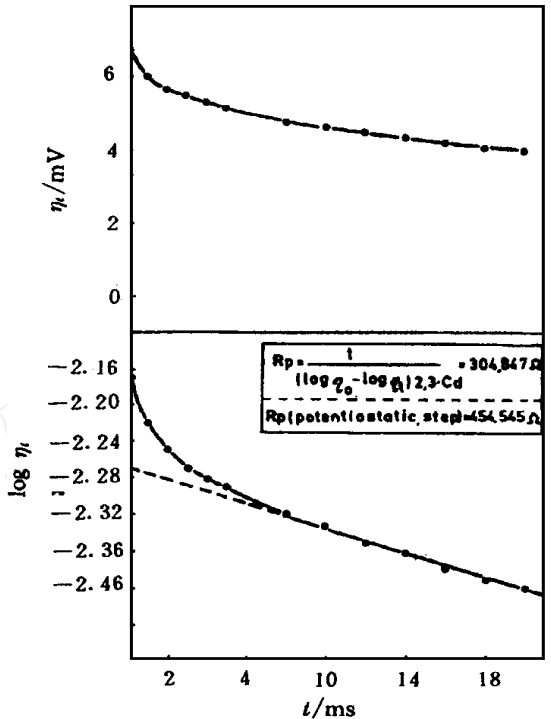


图 6 恒电量激励条件下 η_t 和 $\log \eta_t$ 随时间的衰减曲线(混凝土中不含 Cl^- , 相对湿度为 100 %, 工作面积 5.6 cm^2)

Fig. 6 The evolution of η_t and $\log \eta_t$ with the time. Coulostatic method for a steel bar (exposed area 5.6 cm^2) embedded in a mortar without chlorides and held at 100 % R. H.

目前,国内已研制出有现场检测意义的带单片的恒电量腐蚀测量仪,硬件部分采用模块化设计和自层叠式结构,主要包括 CPU 模块、键盘显示与打印模块、模数与数模转换模块、信号调理模块、恒电量与探头模块等(图 8),选用 240×128 点阵图形液晶显示器直接显示测试图形和结果,可连接 TPUP-40 A 微型打印机打印测试结果.软件部分采用汇编语言设计,进行测量过程的控制、完成极化采样、参数拟合计算等功能.并开发出在 WINDOWS 环境下使用的通讯控制图形界面,可通过通讯电缆将 PC 机与恒电量现场检测仪连接起来,可由 PC 机完全控制恒电量现场检测仪,在 WINDOWS 图形界面下用鼠标操作替代现场检测仪的面板操作,极大地扩展了数据存储空间和数据的运算速率.

3 恒电量激励下信号的时频变换^[20,22]

小信号恒电量微扰技术情况较为简单,引起的极化电位偏离值仅几个毫伏,可以认为落在

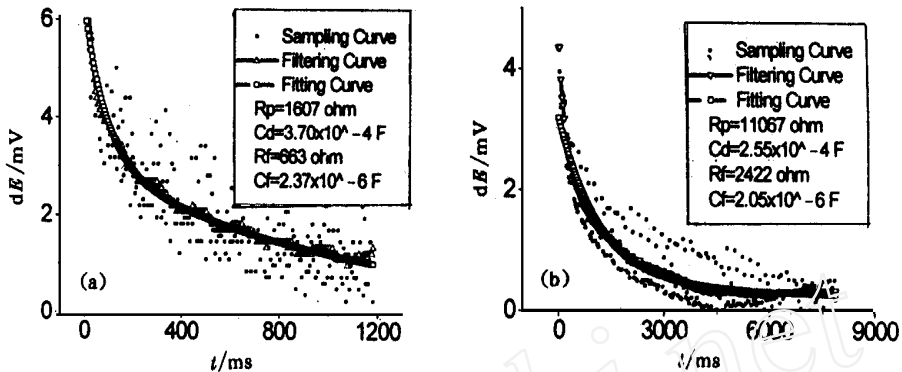


图 7 钢筋在混凝土模拟孔隙液中,电量激励条件下过电位随时间的衰减曲线
(a) 孔蚀发展期 (b) 钝态

Fig.7 The decay curves of overpotential, coulstatic method for a steel bar immersed in the simulated pore solutions of concrete (a) pit incubation, (b) passive state

极化曲线的线性段部分, R_p 及 C_d 值能当作常数看待,还可以忽略浓差极化的影响,因此这种衰减曲线只能求取有关电荷传递过程的一些参数,不能获得扩散动力学的有关参数. 那么对于实际的钢筋混凝土体系腐蚀不仅仅是电荷传递的过程,还包含有扩散传质的过程. 如果采用大幅度恒电量信号激励,除有电荷迁移引起的双电层张弛效应外,还有物质传递引起的浓度极化和离子氛的张弛现象.

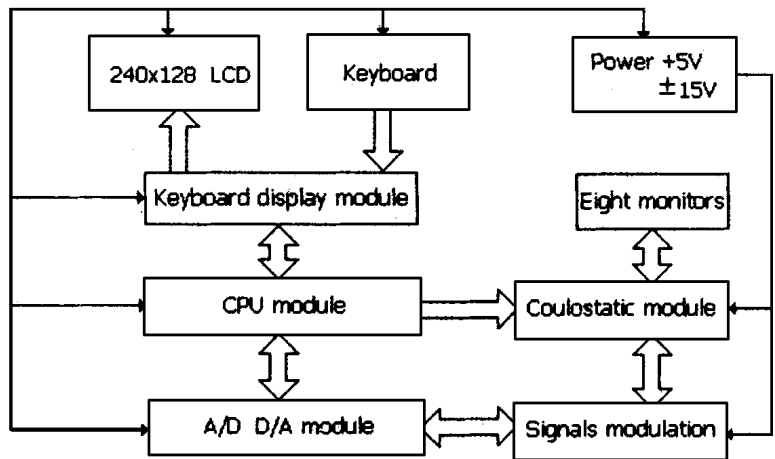


图 8 各模块连接示意图

Fig. 8 The block diagram of the link among modules

由于极化曲线不是直线,此时电极反应的极化阻力 R_p 不再是恒量,浓差极化的影响不可再忽略,双电层的电容也不再是微分电容, C_d 不能当作常数看待. 这种情况虽然复杂,但有可能找出涉及电荷传递和扩散动力学的一些参数,有关此方面的工作目前还没有理论上的深入探讨.

前人在利用恒电量方法研究钢筋混凝土腐蚀体系时,往往采用小幅度的恒电量,例如 Glass 等^[15]认为将恒电流脉冲的宽度选择足够的短,使它只引起双电层电容的充电,对此,即使是很快的电荷传递反应也来不及以显著的程度进行,这样浓差极化的影响就可以减到了最小.

也有研究者将恒电量激励下电位随时间的衰减函数记录下来, 然后进行 Laplace 或 Fourier 变换, 将时域函数变换成频域函数, 从而获得被测电极体系的阻抗频谱. 用时域法测量电极阻抗的好处在于一次测量中, 可同时获得一个频段内的不同频率下的阻抗值, 因而缩短了实验的总时间, 有效地避免了由于长时间测量电极表面发生变化所带来的问题. 这样既可忽略扰动引起的传质过程对低频段响应的影响^[20], 又能测得多个信息参数, 适合于研究钢筋腐蚀机理.

由于现代的商业化数学分析和处理软件(例如 Origin 5.0)的数据处理功能强大, 利用它们可以很方便地将恒电量激励下电位 - 时间衰减数据变换到频域阻抗谱, 大大的简化了数据处理和解析.

4 结 语

纵观前人研究工作, 我们不难看出恒电量技术作为一种研究和评价钢筋腐蚀的方法, 在某些方面比传统的方法具有优势, 它有着快速、扰动小、无损检测和结果定量等优点, 而且通过拉普拉斯或富立叶变换等时 - 频变换技术从恒电量激励下衰减信号的暂态响应曲线得到电极系统的阻抗频谱, 可以实现实时在线测量, 因此是一种极具应用潜力的腐蚀监测方法.

恒电量方法研究和评价钢筋腐蚀可能存在以下几个问题:

1) 恒电量方法是一种暂态测量技术, 完善运用这一技术研究混凝土中钢筋腐蚀的理论发展和评价钢筋腐蚀的实际应用, 都依赖于激励下钢筋腐蚀体系暂态过渡过程的等效模型和模型量化的数学解析, 这也是此一领域前期研究工作的重点.

2) 恒电量方法测量混凝土中钢筋的腐蚀只能用在钢筋与大地不能有电连接的条件下, 一般仅限于跨接桥梁等, 应用范围受限制.

3) 与极化曲线法、循环伏安法、方波电流(电位)法等通过扰动被测钢筋电极来检测钢筋腐蚀速度的其它电化学方法一样, 对于腐蚀速率极低的钝化钢筋, 由于钝态金属易极化(高极化率), 对电化学的扰动较敏感, 此时的腐蚀速率很难测量准确. 遇到这种场合, 最好是综合采用多种方法互相校核, 以保证测量值至少在数量级上是准确的.

4) 恒电量激励下的暂态过程将因激励信号的大小及钢腐蚀体系特征的不同而有较大的差异. 正是依据这些差异, 才能求得不同的电化学参数, 获得多方面的应用. 可是现有的恒电量仪还无法自动完成激励信号大小的调节, 这对仪器操作者的使用水平提出了要求, 同时也为仪器的实用化改进指引了方向.

The Coulostatic Method for Evaluating Corrosion in Reinforced Concrete

ZHAO Yong-tao^{1*}, WU Jian-hua¹, ZHAO Chang-jiu²

(1. Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China;

2. Dept. of Chem. of Hunan Univ. Changsha 410082, China)

Abstract: In the present paper, the application of the coulostatic method to the corrosion of steel in concrete was reviewed. By comparing with other electrochemical techniques, the results obtained in the previous work reveal that the coulostatic method is an interesting alternative to the usual procedures for estimation of corrosion rate, and is better than them in some respects. The main advantages are as follows. The signal to be used can be instantaneous and as small as desired, so the electrode is minimally perturbed during the measuring process. In addition, it is as rapid and quantitative, and at least as reliable due to the lower risk of the electrode being perturbed. All of those factors are shown that the coulostatic method may be a good tool to assess the corrosion information of steel in concrete, however it still has some difficulties to apply in-situ. Furthermore, some suggestions on developing were also put forward.

Key words: Coulostatic, Corrosion, Concrete, Rebar

References:

- [1] Gewertz M W, et al. Cause and Repair of Deterioration to a California Bridge Due to Corrosion of Reinforcing Steel in Marine Environment, Bulletin, No. 182, Highway Research Board, California USA, 1958.
- [2] Dawson J L. Corrosion of Reinforcing Steels in Concrete Construction [M]. Chichester: Ellis Horwood, 1983.
- [3] Dawson J L. Corrosion 78 NACE Houston. 1978. 125.
- [4] Gonzalez J A, et al. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-II. Other electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete[J]. Corrosion Science, 1985, 25(7):519.
- [5] Matsuoka K, et al. Corrosion Rates of Steel in Concrete. ASTM STP 1065. 1990.
- [6] Millard S, et al. International Internation Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering (NDTCE), 1995. 121.
- [7] Zhao Yongtao, et al. Corrosion of reinforcing steels in concrete construction and its evaluation[J]. Sichuan Chemical Industry and Corrosion Control, 1999, 2(6):24.
- [8] Rodriguez P, et al. Method for studying corrosion in reinforced concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1994, 46(167):81.
- [9] Barker G C. In Trans. Symp. Electrode Proc. [M]. Philadelphia, 1959 (Yeager E. Ed.), New York: Wiley, 1961.

- [10] Kanno K, et al. An application of coulometric method for rapid evaluation of metal corrosion rate in solution. [J]. J. Electrochem. Soc., 1978, 125: 1389.
- [11] Kanno K, et al. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulometric method [J]. Corrosion Science, 1980, 20: 1059.
- [12] Hong Dinghai. Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete [M]. Beijing: Chinese Railway Industry Press, 1998.
- [13] Elsener B, et al. Galvanostatic pulse measurements, Rapid on-site corrosion monitoring, Proc. of Inter. Conf. on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete [C]. ED. by Swamy R N, Univ. of Sheffield, UK, 1994. 236.
- [14] Newton C J, et al. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete [J]. Corrosion Science, 1988, 28(11): 1051.
- [15] Zhao Yongtao, et al. Monitoring of corrosion behaviors of the rebar immersed in simulated pore solutions of concrete by the coulometric method [J]. Development and Application of Materials, 2000, 15(1): 25.
- [16] Rodriguez P, et al. Use of the coulometric method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete [J]. Magazine of Concrete Research, 1994, 46(167): 91.
- [17] Glass G K, et al. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete [J]. Corrosion Science, 1997, 39(9): 1657.
- [18] Glass G K, et al. An assessment of the coulometric method applied to the corrosion of steel in concrete [J]. Corrosion Science, 1995, 37(4): 597.
- [19] Hassanein A M. The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete [J]. NDT & E International, 1998, 31(4): 265.
- [20] Glass G K, et al. Obtaining impedance information on the steel-concrete interface [J]. Corrosion, 1998, 54(11): 887.
- [21] Zhao Changjiu. The Coulometric Technology and its Application in Corrosion Measurement [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1995.
- [22] Alvarez R, et al. Frequency Domain Transform and the Coulometric Technique. Corrosion '98 NACE, Houston: 1998. No. 308.