

文章编号: 1007-9629(2008)01-0033-05

# 扫描微电极法研究钢筋局部腐蚀行为

杜荣归<sup>1,2</sup>, 李彦<sup>1,2</sup>, 刘玉<sup>1,2</sup>, 林昌健<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用扫描微电极法原位测量了模拟混凝土孔隙液中钢筋表面微区的电位分布, 并结合动电位极化曲线的测量, 研究了钢筋的局部腐蚀行为及模拟混凝土孔隙液 pH 值和 Cl<sup>-</sup> 浓度对它的影响. 结果表明, 在饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中, 钢筋处于钝态, 其表面微区电位分布为动态平衡; 溶液的 pH 值降低和外加一定浓度的 Cl<sup>-</sup> 后, 钢筋表面微区电位分布随之变化. 当表面微区电位分布出现固定的突出电位峰时, 钢筋发生了点腐蚀. 在 pH=12.00, 外加 Cl<sup>-</sup> 浓度为 0.05 mol/L 或 pH 值降至 10.16 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中, 钢筋表面去钝化, 发生腐蚀.

**关键词:** 钢筋; 局部腐蚀; 扫描微电极; 缓蚀剂

中图分类号: O646 文献标识码: A

## Study on Localized Corrosion Behavior of Reinforcing Steel by Scanning Microelectrode Technique

DU Rong-gui<sup>1,2</sup>, LI Yan<sup>1,2</sup>, LIU Yu<sup>1,2</sup>, LIN Chang-jian<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In this work, the scanning microelectrode technique and potentiodynamic polarization were used to study the localized corrosion behavior of the reinforcing steel in simulated concrete pore solution with different pH values and chloride ion concentrations. It has been found that the reinforcing steel bar exhibits different corrosion characteristics in different conditions. There are some unstable micro-pitting nuclei on the surface of the steel in pure saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution and the steel remains passivated. However, the potential distribution on the steel surface changes with the addition of Cl<sup>-</sup> or/and the reduction of pH value in the solution. The pitting corrosion of the steel occurs quickly when there are some obvious stable potential peaks on the steel surface and the height of one or some maximum potential peaks increases with time. Steel depassivation initiates and the corrosion takes place when additional Cl<sup>-</sup> concentration reaches 0.05 mol/L in the Ca(OH)<sub>2</sub> solution with pH=12.00 or the pH of the solution falls to 10.16.

**Key words:** reinforcing steel; localized corrosion; scanning microelectrode technique; inhibitor

收稿日期: 2007-02-26; 修订日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473066); 福建省自然科学基金资助项目(E0210006); 国家重点基础研究前期研究专项项目(2005CCA06700)

作者简介: 杜荣归(1958-), 男, 福建泉州人, 厦门大学教授.

钢筋腐蚀是导致钢筋混凝土结构提前失效的首要原因,而引起混凝土中钢筋腐蚀的最主要因素是  $\text{Cl}^-$  的侵蚀和混凝土的碳化<sup>[1~4]</sup>. 因此,研究环境介质对钢筋腐蚀机理的影响作用具有重要意义.

通常,混凝土中的孔隙液总是高碱性的饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液( $\text{pH}=12.5\sim 13.5$ ). 钢筋表面在这种溶液中会生成钝化膜,不发生腐蚀. 但当环境条件变化时,钢筋就可能发生去钝化而导致腐蚀. 由于钢筋混凝土体系的复杂性,人们常用饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液等作为模拟混凝土孔隙液来研究钢筋的腐蚀机理及其影响因素<sup>[3,4]</sup>.

本文主要应用自行建立的扫描微电极测量系统<sup>[5]</sup>,原位测量模拟混凝土孔隙液(以下简称模拟液)中的钢筋表面微区电位分布,以研究钢筋的局部腐蚀行为,考察溶液  $\text{pH}$  值和  $\text{Cl}^-$  浓度对钢筋点蚀发生、发展过程的影响机制,并研究缓蚀剂对钢筋的阻锈作用. 同时,应用动电位扫描法测量钢筋极化曲线及其相应的腐蚀参数,进一步验证实验结果.

## 1 实验方法

实验材料为 R235 建筑用的光圆钢筋,加工成  $\Phi 1.12\text{ cm}\times 0.4\text{ cm}$  圆柱体,以其正面为工作面,背面用导电胶与铜导体连接,侧面用环氧树脂涂封. 钢筋试样在测量前用不同粒度的砂纸及  $0.9\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  粉抛光至镜面,再在超声波中用去离子水和无水乙醇清洗.

以饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液( $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时  $\text{pH}$  值约 12.50)为纯模拟液. 用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和去离子水配制不同  $\text{pH}$  值的模拟液,外加  $\text{NaCl}$  改变溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度. 测试液约 4.0 mL.

采用本实验室研制的扫描微电极测量系统<sup>[5]</sup>进行钢筋表面微区电位分布的测量,以充满琼脂-KCl 溶液的玻璃毛细管为盐桥的  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极作为扫描微电极和微参比电极. 在开路电位下进行测试,扫描面积为  $6\ 000\ \mu\text{m}\times 6\ 000\ \mu\text{m}$ ,扫描步进为  $200\ \mu\text{m}$ .

采用 Autolab 电化学工作站三电极体系进行极化曲线测量,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂片,测试前钢筋电极先于模拟液中浸泡 1 h. 极化曲线的测量从腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )开始,电流密度超过  $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时停止,扫描速率为  $0.8\ \text{mV}/\text{s}$ ;线性极化法测量的扫描电位范围为( $E_{\text{corr}}\pm 10$ ) mV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟液中钢筋的表面微区电位分布

钢筋浸泡于  $\text{pH}=12.50$  的纯模拟液中,在浸泡 360 min 内,测得的钢筋表面微区电位分布图中未出现明显固定的电位峰,电位差值小于 3 mV 且基本一致,即钢筋不发生腐蚀. 图 1 是经 20, 60, 360 min 浸泡后测得的钢筋表面微区电位分布图. 由图 1 可见,在强碱性模拟液中,钢筋表面在微观上虽有小电位峰出现,但其位置变化不定,微区电位峰分布处于动态平衡,不形成固定的阴、阳极区,说明钢筋表面虽有不稳定的微腐蚀点存在,但其钝化膜的溶解与修复(再钝化)处于动态平衡,不发展成宏观腐蚀点,钢筋维持其钝化状态.

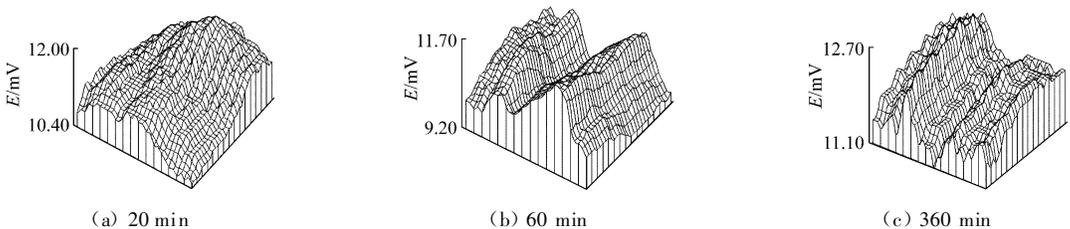


图 1 纯模拟液中钢筋表面微区电位分布随浸泡时间的变化

Fig. 1 Potential distribution on reinforcing steel surface in simulated concrete pore solution with  $\text{pH}=12.50$  as function of time

由于钢筋本来就存在金相组织和表面状况的不均匀性,在溶液中其表面的物理化学性质是不

均匀的, 形成的钝化膜总存在着不完整(如夹杂物、钝化膜中的裂隙等), 使得钢筋表面存在电化学不均匀性. 因此, 其表面微区电位分布并非完全均匀.

## 2.2 pH 值对模拟液中钢筋腐蚀行为的影响

钢筋浸泡于  $\text{pH} = 12.00$  的模拟液中, 其表面微区电位分布与钢筋在纯模拟液中相似, 可见模拟液  $\text{pH}$  值如因中性化降至 12.00 时, 钢筋仍处于稳定状态. 这与笔者采用动电位极化曲线测试法的结果一致<sup>[9]</sup>.

当模拟液  $\text{pH}$  值降至 10.16 时, 经不同浸泡时间后测得的钢筋表面微区电位分布图如图 2 所示.

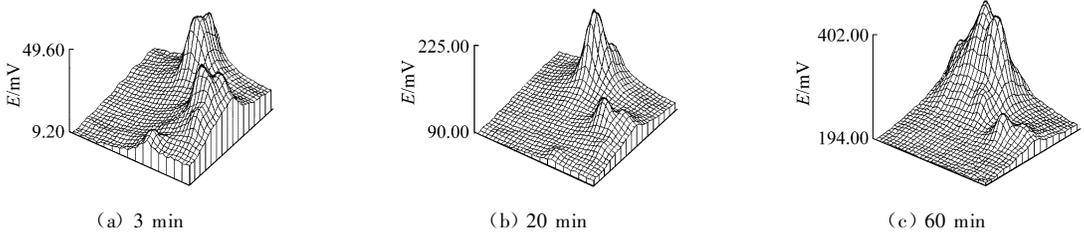


图 2 在  $\text{pH} = 10.16$  的模拟液中钢筋表面微区电位分布随浸泡时间的变化

Fig. 2 Potential distribution on surface of reinforcing steel in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution with  $\text{pH} = 10.16$  as function of time

由图 2 可见, 钢筋浸泡 3 min 时, 其表面微区电位分布即出现 3 处明显固定电位峰, 表明钢筋表面初始时已存在活性点. 在浸泡 360 min 内所测试的一系列钢筋表面微区电位分布图中, 初始时随着浸泡时间的延长, 有的电位峰增大, 有的反而降低甚至消失. 较高的电位峰位置固定不变, 电位差变大, 直至 120 min 后基本达到稳定. 从图 2 还可看出, 浸泡时间从 3 min 延长至 60 min, 最高电位峰继续升高, 范围逐渐扩大, 表明该处的点腐蚀加剧; 而最低的电位峰消失, 表明该处的点腐蚀受到了抑制. 实验中还发现, 钢筋浸泡 20 min 后, 肉眼即可观察到其表面相对于最高电位峰位置点腐蚀的发生(棕色铁锈生成), 随后点腐蚀继续发展. 可见, 在  $\text{pH}$  值 = 10.16 的模拟液中钢筋不能形成稳定的钝化膜. 上述结果反映了钢筋在降低一定  $\text{pH}$  值的模拟液中其点腐蚀的发生和发展过程.

点腐蚀的发展过程是复杂的动态过程, 存在着活性溶解和再钝化这两个相反的反应. 在反应过程中, 有腐蚀产物的生成、氧化剂的消耗、腐蚀点几何形状的变化以及腐蚀点之间的相互竞争保护作用等, 这就是钢筋在上述溶液中其表面有些腐蚀点可能失去活性, 而有些腐蚀点则继续发展的原因.

## 2.3 $\text{Cl}^-$ 浓度对模拟液中钢筋腐蚀行为的影响

$\text{Cl}^-$  浓度对钢筋腐蚀行为的影响程度与介质的  $\text{pH}$  值相关. 实验发现, 向  $\text{pH} = 12.00$  的模拟液中添加  $\text{NaCl}$ , 当其  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.02, 0.04 mol/L 时, 钢筋表面微区电位分布与未加  $\text{Cl}^-$  的情形相似, 说明钢筋未发生腐蚀. 当  $\text{Cl}^-$  浓度达 0.05 mol/L 时, 钢筋表面微区电位分布发生了质的变化: 浸泡初期, 钢筋表面微区电位分布未出现突出固定电位峰, 电位差值小 ( $< 2 \text{ mV}$ ); 浸泡至约 57 min 时, 钢筋表面个别活性点发展成为宏观腐蚀点(见图 3), 出现明显固定电位峰, 电位差值增大到约 10 mV, 表明钢筋表面由于  $\text{Cl}^-$  侵蚀发生了点腐蚀. 由此可见, 在碱性仍较高的模拟液中, 当  $\text{Cl}^-$  浓度达到一定数值后会使钢筋表面去钝化并发生点腐蚀.

目前, 关于  $\text{Cl}^-$  对钢筋去钝化机理的认识还不一致<sup>[1,4]</sup>. Kumar<sup>[1]</sup> 认为: 在阳极区铁发生腐蚀生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 当钢筋/混凝土界面

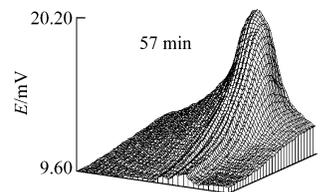


图 3 在  $\text{pH} = 12.00$   $c_{\text{Cl}^-} = 0.05 \text{ mol/L}$  的模拟液中的钢筋表面微区电位分布

Fig. 3 Potential distribution on surface of reinforcing steel in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution with  $\text{pH} = 12.00$  and  $c_{\text{Cl}^-} = 0.05 \text{ mol/L}$

环境存在  $\text{Cl}^-$  时,在腐蚀电池产生的电场作用下,  $\text{Cl}^-$  不断向阳极区迁移、富集.  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  生成可溶于水的  $\text{FeCl}_2$ , 然后向阳极区外扩散, 再与本体溶液或阴极区的  $\text{OH}^-$  生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , 同时放出  $\text{Cl}^-$ . 新的  $\text{Cl}^-$  又向阳极区迁移, 带出更多的  $\text{Fe}^{2+}$ .  $\text{Cl}^-$  不构成腐蚀产物, 在腐蚀中也未被消耗, 如此反复, 对腐蚀起着催化作用, 即对钢筋的腐蚀起着阳极去极化作用.

在  $\text{pH}=10.16$  的模拟液中添加  $0.05 \text{ mol/L}$  的  $\text{Cl}^-$  时, 钢筋的表面微区电位分布测试结果显示:  $\text{Cl}^-$  的存在明显促进了钢筋的点腐蚀. 钢筋表面微区电位分布在  $3 \text{ min}$  之内就出现了固定的突出电位峰, 随后腐蚀点相互竞争发展, 电位差值增大, 至  $46 \text{ min}$  后基本稳定. 在这样侵蚀性强的介质中, 只浸泡  $5 \text{ min}$ , 用肉眼就可观察到钢筋表面点腐蚀的发生, 且腐蚀产物随浸泡时间的延长显著增加. 可见,  $\text{Cl}^-$  浓度相同时, 模拟液  $\text{pH}$  值的降低将加速钢筋的去钝化.

## 2.4 缓蚀剂对模拟液中钢筋的阻锈作用

掺入缓蚀剂是抑制钢筋在恶劣环境中腐蚀的一种经济而有效的措施<sup>[1]</sup>. 亚硝酸钠被认为是良好缓蚀剂, 获得了一定的推广应用<sup>[1,7]</sup>. 但单纯使用亚硝酸钠存在着一些弊端, 如混凝土强度损失较大, 钠离子有促进碱集料反应的危险; 亚硝酸钠是阳极型缓蚀剂, 用量不足可能会促进钢筋的局部腐蚀, 并且亚硝酸钠有毒.

本实验各选一种有机缓蚀剂和无机缓蚀剂与亚硝酸钠组成 LD-2 复合缓蚀剂<sup>[8]</sup>. 其中亚硝酸钠属于阳极钝化膜型缓蚀剂, 另 2 种则使钢筋形成其他类型的保护膜. 经电化学测试和浸泡试验等表明, 3 种成分组成的复合缓蚀剂可使钢筋表面形成完整保护膜, 有明显的协同作用. 另外, 使用复合缓蚀剂可大大减少单独使用亚硝酸钠的用量, 克服上述一些缺陷.

图 4 为在掺 LD-2 复合缓蚀剂 ( $20 \text{ g/L}$ ) 后的  $\text{pH}=10.16$ ,  $c_{\text{Cl}^-}=0.05 \text{ mol/L}$  的模拟液中, 经不同浸泡时间观测到的钢筋表面微区电位分布. 由图 4 可以看出, 随着浸泡时间的延长, 钢筋在初期 ( $5 \text{ min}$ )、中期 ( $60 \text{ min}$ ) 和后期 ( $360 \text{ min}$ ) 的表面微区电位分布与在纯模拟液中相似, 电位差较小, 没出现固定并随浸泡时间延长而升高的突出电位峰, 说明钢筋表面生成了完整的保护膜, 不发生腐蚀. 因此, LD-2 复合缓蚀剂对钢筋具有良好的阻锈作用. 这与笔者的其他实验结果是一致的<sup>[8]</sup>. 参照上述缓蚀剂用量, 取占水泥质量  $1.0\% \sim 2.5\%$  的复合缓蚀剂加于水泥砂浆试样中, 全浸于海水 ( $\text{pH}$  和盐度分别约为  $8.00$  和  $2.60\%$ ) 中,  $36$  个月后, 取出试样中的钢筋观察, 未发现钢筋腐蚀, 而不加缓蚀剂的试样中钢筋在同样条件下于  $3$  个月内发生腐蚀.

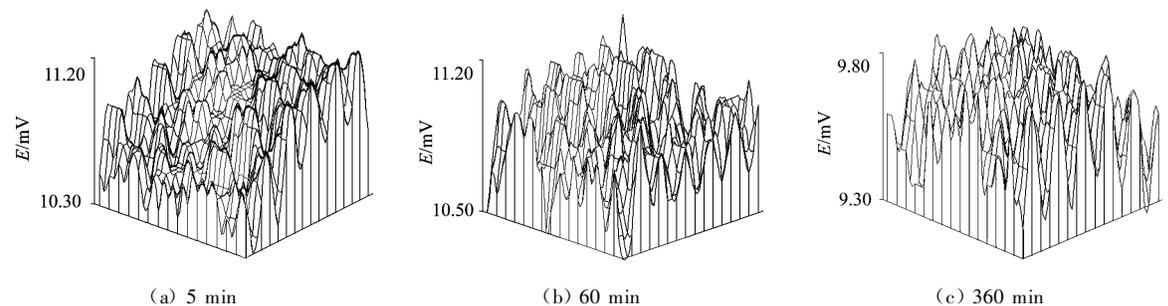


图 4 在  $\text{pH}=10.16$ ,  $c_{\text{Cl}^-}=0.05 \text{ mol/L}$ , 并外加 LD-2 复合缓蚀剂 ( $20 \text{ g/L}$ ) 的模拟液中浸泡不同时间的钢筋表面微区电位分布

Fig. 4 Potential distribution on surface of reinforcing steel in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution with  $\text{pH}=10.16$ ,  $c_{\text{Cl}^-}=0.05 \text{ mol/L}$  and  $20 \text{ g/L}$  LD-2 compound inhibitor for different immersion time

## 2.5 钢筋在模拟液中的极化曲线

图 5 是含不同介质的模拟液中钢筋的极化曲线. 在纯模拟液中钢筋直接进入钝化状态 (曲线 a), 极化曲线的钝化区平稳并且范围较大, 维钝电流密度接近于零, 直至氧析出时, 它才明显升高, 表明在自然腐蚀电位下钢筋在正常混凝土中能稳定存在, 这与钢筋表面的微区电位分布处于动态平衡的测试结果 (见图 1) 一致. 在这种介质中钢筋的腐蚀电流密度只有  $0.025 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 当模拟液

的 pH 值降为 10.16 时, 钢筋腐蚀电位降低, 其极化曲线已无稳定钝化区(曲线 b), 腐蚀电流密度显著提高至  $0.769 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在  $\text{pH} = 10.16$  的模拟液中加入  $0.05 \text{ mol/L}$  的  $\text{Cl}^-$  后, 钢筋的腐蚀电位继续负移, 极化曲线无钝化区(曲线 c), 钢筋处于活化状态, 其腐蚀电流密度比在纯模拟液中提高了约 250 倍, 达  $6.292 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。此种情况下, 如果向溶液中分别加入浓度均为  $20 \text{ g/L}$  的亚硝酸钠和 LD-2 复合缓蚀剂, 则钢筋的极化曲线又出现钝化区(曲线 d, e), 腐蚀电流密度分别降低到  $0.030, 0.010 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下, 表明缓蚀剂能有效保护钢筋, 尤其是加入复合缓蚀剂后钢筋阳极极化曲线的钝化区变得更宽。

对照扫描微电极技术测试结果可知, 钢筋在模拟液中的表面微区电位分布若处于动态平衡状态(见图 1, 4), 则同样条件下其极化曲线有平稳钝化区(曲线 a, e), 钢筋处于钝态不发生腐蚀; 反之, 如钢筋表面微区电位分布有突出固定的电位峰(图 2), 则其极化曲线无钝化区(曲线 b), 钢筋发生局部腐蚀。

### 3 结论

1. 应用扫描微电极技术测量模拟混凝土孔隙液中钢筋表面微区电位分布和变化, 可以敏感地观测钢筋局部腐蚀行为, 考察溶液 pH 值和  $\text{Cl}^-$  浓度对钢筋腐蚀行为的影响, 评价缓蚀剂对钢筋的缓蚀效果。

2. 纯模拟液中钢筋表面微区电位分布为动态平衡, 钢筋处于钝态而不发生腐蚀。模拟液的 pH 值和  $\text{Cl}^-$  浓度的变化将引起钢筋表面微区电位分布的变化, 如出现突出固定的电位峰, 则表明钢筋表面发生了点腐蚀。

3. 在  $\text{pH} = 12.00$  的模拟液中  $\text{Cl}^-$  浓度达到  $0.05 \text{ mol/L}$  后钢筋将发生点腐蚀; 在 pH 值降为 10.16 的模拟液中, 钢筋已不能处于稳定钝态,  $\text{Cl}^-$  可促进钢筋的局部腐蚀。

#### 参考文献:

- [1] KUMAR V. Protection of steel reinforcement for concrete—A review[J]. Corrosion Reviews, 1988, 16(4): 317—358.
- [2] MORENO M, MORRIS W, ALVAREZ M G, et al. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions—Effect of carbonation and chloride content[J]. Corrosion Science, 2004, 46(11): 2681—2699.
- [3] LI L, SAGUES A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions—Effect of specimen size[J]. Corrosion, 2004, 60(2): 195—202.
- [4] KITOWSKI C J, WHEAT H G. Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions[J]. Corrosion, 1997, 53(3): 216—226.
- [5] 林昌健, 田昭武. 不锈钢点腐蚀发生的早期过程(I): 扫描微电极法研究[J]. 物理化学学报, 1987, 3(5): 479—483.
- [6] 刘玉, 杜荣归, 林昌健. 氯离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响[J]. 电化学, 2005, 11(3): 333—336.
- [7] XU Y M, SHEH L, MIKSIC B A. Comparison of inhibitors MCI and  $\text{NaNO}_2$  in carbonation-induced corrosion[J]. Materials Performance, 2004, 43(1): 42—46.
- [8] 杜荣归, 王周成, 黄若双, 等. LD-2 复合缓蚀剂对海水介质混凝土中钢筋阻锈作用研究[J]. 电化学, 2001, 7(4): 494—500.

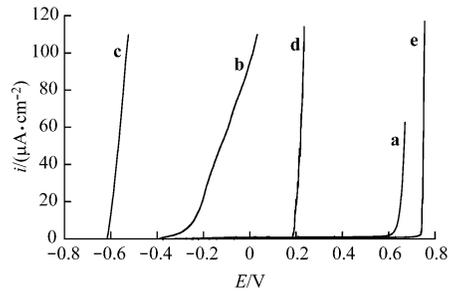


图 5 不同介质的模拟液中钢筋的动电位扫描阳极极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic anodic polarization curves of reinforcing steel in simulated concrete pore solution with different additives

a—Saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution; b—a with  $\text{pH} = 10.16$ ; c—b +  $0.05 \text{ mol/L Cl}^-$ ; d—c +  $20 \text{ g/L NaNO}_2$ ; e—c +  $20 \text{ g/L LD-2}$  compound inhibitor