

氯离子对模拟混凝土孔溶液中钢筋钝性影响的电化学研究 *

吴 群 刘 玉 杜荣归 林昌健

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

摘 要 通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱以及 Mott—Schottky 曲线的测试, 研究了预钝化电位对模拟混凝土孔溶液中钢筋的钝化作用及氯离子对钢筋钝性的影响. 结果表明, 在室温下相对于饱和甘汞电极电位为 $-0.200\text{—}0.200\text{ V}$ 范围于不同电位分别预钝化 4800 s 后, 钢筋表面均处于钝态; 钝化膜内浅层施主浓度随预钝化电位的升高而减少, 深层施主浓度则增加; 预钝化电位为 0.200 V 时, 钢筋钝化膜的电荷转移电阻最大; 预钝化后的钢筋在含氯离子 $0.01\text{—}0.08\text{ mol/L}$, pH 值为 12.50 的模拟混凝土孔溶液中浸泡 24 h 后, 其表面钝化膜表现为高掺杂的 n 型半导体, 在 $0.15\text{—}0.47\text{ V}$ 电位区间内表现为一种类型的施主浓度, 施主浓度随氯离子浓度的升高而减小.

关键词 钢筋, 钝化膜, 氯离子, 电化学阻抗谱, Mott—Schottky 曲线

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2008)03-0346-05

ELECTROCHEMICAL STUDY ON THE EFFECT OF CHLORIDE IONS ON THE PASSIVITY OF REINFORCING STEEL IN SIMULATED CONCRETE PORE SOLUTIONS

WU Qun, LIU Yu, DU Ronggui, LIN Changjian

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

Correspondent: DU Ronggui, professor, Tel: (0592)2184655, E-mail: rgdu@xmu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.20473066), National Basic

Research Program of China (2005CCA06700)

Manuscript received 2007-08-13

ABSTRACT Potentiodynamic anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and Mott—Schottky plot were used to study the effect of passive potentials and chloride ion concentrations on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. The results indicated that the compact passive films were formed on the reinforcing steel surface at different passive potentials from -0.200 to 0.200 V vs SCE for 4800 s, with increasing the potential the superficial donor densities decreased but the deep donor densities increased, and the charge transfer resistance of the film reached the highest value at the passive potential 0.200 V . Immersed in simulated concrete pore solutions with chloride ion concentration $0.01\text{—}0.08\text{ mol/L}$ and pH12.50 for 24 h, the passive film still behaved as n-type semiconductor, only one type of donor appeared from the Mott—Schottky plot, and the deep donor densities decreased with increasing chloride ion concentration.

KEY WORDS reinforcing steel, passive film, chloride ion, EIS, Mott—Schottky plot

正常情况下, 钢筋在高碱性混凝土环境中, 表面会生

成一层致密的氧化物钝化膜^[1,2]. 钢筋的耐蚀性决定于其表面钝化膜的稳定性. 当混凝土中孔溶液的碱性降低或钢筋受到氯离子侵蚀时, 钝化膜的性质将发生变化, 导致钢筋的耐蚀性降低, 可能大大影响钢筋混凝土构筑物的使用寿命^[1-3].

关于碳钢表面钝化膜的特性方面, 许多学者研究发现: 钝化膜的厚度、组成和稳定性受极化电位、极化时间、

* 国家自然科学基金项目 20473066、国家重点基础研究发展计划项目 2005CCA06700 和福建省自然科学基金项目 E0210006 资助

收稿日期: 2007-08-13

作者简介: 吴 群, 女, 1982 年生, 硕士生

溶液的 pH 值、介质中氯离子浓度的影响^[4-9]，而钝化膜的晶体结构也与钝化电位及时间等相关^[10]。但是，关于氯离子对模拟混凝土孔溶液中钢筋表面钝化膜半导体结构及其施主类型和浓度等特性的影响作用还缺少深入的研究。

为了研究氯离子对钢筋钝化膜的侵蚀作用，本工作对模拟混凝土孔溶液中钢筋进行预钝化，研究不同极化电位下形成的钢筋表面钝化膜的性质以及外加氯离子对钝化膜特性的影响，主要应用动电位极化曲线法、计时电流法、电化学阻抗谱 (EIS)、Mott-Schottky 曲线等对钝化膜的性质进行分析。

1 实验方法

实验材料为 R235 光圆钢筋，经加工做成直径 12 mm，厚 4 mm 的试样，以一个端面为工作面，另一端面焊接引出铜导线，除工作面外其余部分用环氧树脂包封，制备成电化学测试用的工作电极。测试前钢筋电极经水磨砂纸逐级打磨后在乙醇中超声波清洗 10 min，存放于干燥器中待用。

模拟混凝土孔溶液为 0.6 mol/L KOH+0.2 mol/L NaOH+0.001 mol/L Ca(OH)₂ 溶液^[11]，其 pH 值用一次去离子水调节至 12.50，简称模拟液，并以 SPS 表示。外加 NaCl 改变溶液中氯离子浓度。

极化曲线、电化学阻抗谱以及 Mott-Schottky(以下称为 M-S) 曲线的测试采用 Autolab Potentiostat Galvanostat 电化学工作站，工作电极为 R235 钢筋电极，参比电极为饱和甘汞电极，Pt 电极为对电极，室温 (25 ℃ ± 2 ℃) 下测试。动电阳极极化曲线的测试从腐蚀电位扫描至电流增大到 150 μA/cm²，扫描速率为 0.8 mV/s。电化学阻抗谱测量的激励信号为正弦波，振幅 10 mV，分别选择在设定的预钝化电位和腐蚀电位下进行测量，频率范围为 10⁵—10⁻² Hz。M-S 测试的电位范围为 -0.40—0.70 V，频率为 1000 Hz。

为考察钢筋在模拟混凝土孔溶液中不同电位下形成的钝化膜的特性，本工作选择钢筋阳极极化曲线稳定钝化区范围内的不同电位，对钢筋电极进行钝化处理，时间为 4800 s。为考察氯离子对钢筋钝化膜特性的影响作用，经预钝化后的电极再转移至含不同氯离子浓度的 SPS 中浸泡 24 h，然后进行电化学阻抗以及 M-S 测试。

2 实验结果与讨论

2.1 钢筋极化曲线

钢筋浸泡于模拟液 (SPS) 中 20 min，其腐蚀电位基本稳定后的动电阳极极化曲线如图 1 所示。可以看出，钢筋在纯模拟混凝土孔溶液中处于稳定钝态，其极化曲线具有宽的稳定钝化区，维钝电流密度在 10⁻⁷ A/cm² 数量级。电位高于 0.74 V 后，极化电流剧增，表示溶液中氧的析出或钢筋钝化膜被破坏。

选择钢筋在 SPS 中阳极极化曲线稳定钝化区里的电位 -0.200, -0.100, 0.00, 0.100, 0.200 V 分别对钢筋进行预钝化处理 4800 s。计时电流曲线的测试表明，施加上述不同预钝化电位后的钢筋电极的电流随时间变化趋势相似，在 500 s 内维钝电流密度均降至约 10⁻⁷ A/cm² 数量级，一般是预钝化位升高时，钢筋的维钝电流密度略有升高。预钝化 4800 s 均使钢筋表面形成稳定钝化膜，处于钝态。由此可见，从动电位曲线中所选的 5 个钝化电

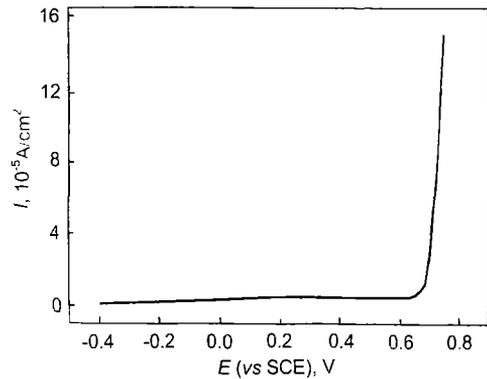


图 1 钢筋在 SPS 中的阳极极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic anodic polarization curve of reinforcing steel in simulated concrete pore solution (SPS)

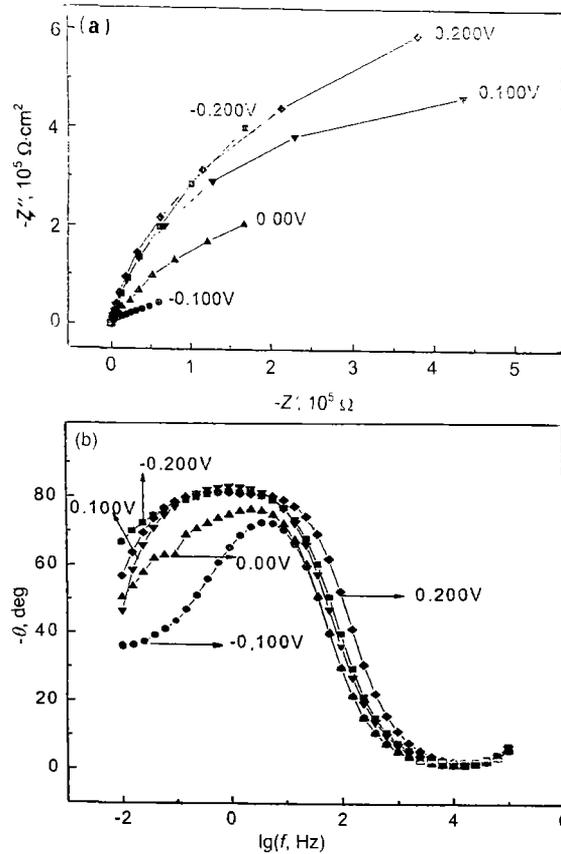


图 2 钢筋在 SPS 中不同电位下的 Nyquist 和 Bode 图

Fig.2 Nyquist (a) and Bode (b) plots of reinforcing steel passivated at different potentials in SPS

位均可以使钢筋短时间内形成钝化膜, 进入钝态.

2.2 电化学阻抗谱

钢筋在 SPS 中于上述不同电位预钝化成膜后, 对应电位下的电化学阻抗谱如图 2 所示. 通过对各电位下对应的 EIS 数据的解析, 可得到如图 3 所示的等效电路图. 其中, R_s 代表溶液电阻; R_{ct} 表示界面的电荷转移电阻, 其值越大表示腐蚀反应越难进行, 钢筋钝化膜稳定性也就越好; CPE 为恒相角元件, 用于代表钢筋 / 溶液界面的双电层电容. 其阻抗 Z_{CPE} 表示为 [12]

$$Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

其中, Y_0 和 n 为恒相角元件 (Y_0 为基本导纳, 单位为 $s^n/(\Omega \cdot cm^2)$); n 表示固体电极双电层偏离理想电容的程度, 一般归因于电极表面的粗糙度引起双电层电场的均匀性, 取值范围为 $0 < n < 1$. 当 $n=1$ 时, 代表纯电容行为. 根据等效电路图对阻抗谱进行拟合, 得到如表 1 所示的相应元件的数值.

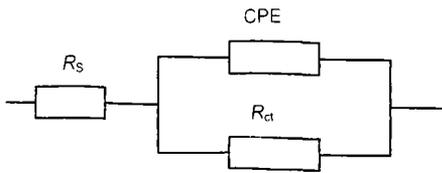


图 3 钢筋在 SPS 中的等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit of reinforcing steel in SPS

表 1 不同预钝化电位下钢筋在 SPS 中等效电路各元件拟合值
Table 1 Values of the elements in the equivalent circuit for reinforcing steel in SPS at different passive potentials

Passive potential V	R_s $\Omega \cdot cm^2$	Y_0 $10^5 s^n / (\Omega \cdot cm^2)$	n	R_{ct} $10^{-4} \Omega \cdot cm^2$
-0.200	110	2.449	0.9163	140.4
-0.100	171	3.194	0.8509	4.902
0.000	189	2.636	0.8641	44.98
0.100	159	1.677	0.9429	99.10
0.200	104	1.546	0.9222	151.3

由图 2a 可见, 随着预钝化电位的增加, 从 -0.100—0.200 V, Nyquist 弧增大. 预钝化电位从 -0.100 V 增加到 0.200 V 时, 钝化膜的界面电荷转移电阻从 $4.902 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ 增加到 $1.513 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$, 恒相角元件的 n 值也随电位的增加有增大趋势. 钝化膜界面转移电阻的增加, 是由于钝化膜增厚或更为致密, 表明其保护性增强.

2.3 钢筋钝化膜的 Mott-Schottky 分析

半导体和溶液界面的电荷分布可以通过测试电极的电容曲线来获得. 半导体电极在耗尽层状态的电容和电位

关系可用 M-S 方程来描述 [12]. 对 n 型半导体有

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N_0 N_D} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (2)$$

其中, C_{sc} 代表高频时空间电荷层电容; ϵ_0 为真空介电常数 ($8.854 \times 10^{-14} F/cm$); e 为电子电荷 ($1.602189 \times 10^{-19} C$); N_D 为施主浓度; E 是外加电位, E_{fb} 为平带电位; k 为 Boltzman 常数 ($1.38066 \times 10^{-23} J/K$); ϵ 为钝化膜的相对介电常数, 取值为 12 [4]; T 为热力学温度. 通过 C_{sc}^{-2} 对 E 作图, 从直线斜率可以判定半导体的类型和计算出 N_D , 由电位轴上的截距可以得到 E_{fb} .

图 4 为钢筋在 SPS 中不同电位下钝化后的 M-S 曲线. 表 2 为图 4 中相应曲线拟合后钢筋钝化膜的施主浓度. 在不同电位下钢筋预钝化成膜后, 在 -0.40—0.16 V 的低电位区间 M-S 曲线表现为一直线, 在 0.15—0.47 V 区间又出现另一斜率直线, 说明存在两种施主浓度, 即浅层施主和深层施主 (表 2 中分别用 N_{D1} 和 N_{D2} 表示). 这是由于低电位下电场强度较弱, 延缓了 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} , 同时还促进了氧空缺的歼灭 [13], 表现为浅层施主主要以氧空缺和 Fe^{2+} 为主. 随钝化电位的升高, 浅层施主浓度减少, 钢筋钝化膜的保护性增强. 采用相关 XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) [14] 和 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) [15] 的分析表明: 电位变化时, Fe^{2+} 随电位升高而减少. 电位在

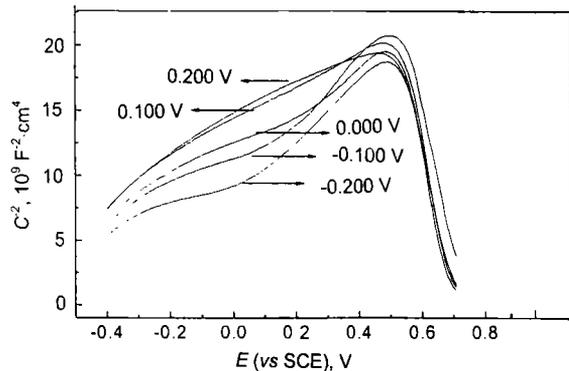


图 4 钢筋经不同电位钝化后在 SPS 中的 M-S 曲线

Fig.4 M-S (Mott-Schottky) plots of the reinforcing steel passivated at different potentials in SPS

表 2 钢筋经不同电位钝化后在 SPS 中钝化膜的施主浓度
Table 2 Donor densities in the passive film of reinforcing steel passivated at different potentials in SPS

Donor density $10^{20} cm^{-3}$	Passive potential, V				
	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200
Superficial N_{D1}	9.50	7.66	6.83	6.08	5.77
Deep N_{D2}	5.05	4.53	6.28	8.95	13.3

0.15—0.47 V 之间表现为深层施主, 此电位范围内钢筋表面主要生成含 Fe_2O_3 的钝化膜, 所以施主类型为氧空位和 Fe^{3+} . 电位大于 0.15 V 后, 深层施主浓度随电位的增加而变大, 说明测试过程中随着电位的正移, 钝化膜的耐蚀性降低.

2.4 氯离子对钢筋钝化膜特性的影响

钢筋在模拟混凝土孔溶液中经不同预钝化电位处理后, 浸泡在 pH 值为 12.50, 含氯离子浓度为 0.08 mol/L 的模拟混凝土孔溶液中 24 h 后的 M-S 曲线如图 5 所示. 对比图 4 可以看出, 钝化膜在含氯离子的 SPS 中, M-S 曲线图形有较大变化. 低电位区间 (-0.40—-0.16 V) 时曲线斜率趋向于 0, 即空间电荷层电容将随电位基本保持不变, 这是由于钝化膜中部分施主耗尽, 类似于绝缘体; 高电位区间 (0.15—0.47 V) 时表现为一种直线斜率, 对应深层施主 N_{D2} , 拟合结果见表 3. 氯离子侵蚀下, 深层施主浓度差别逐渐变小, 随钝化电位的升高呈增大的趋势, 且低电位下成膜耐蚀性能强, 施主浓度最小. 一般认为, 氯离子的侵入会破坏钝化膜的稳定性, 使钢筋钝化膜的耐蚀性减弱. 但与表 2 所示未受氯离子侵蚀时钢筋钝化膜的施主浓度 N_{D2} 相比, M-S 曲线斜率均增大, 施主浓度呈减少的趋势 (即钝化膜的稳定性没有减弱). 这种现象可能与以下诸因素的影响作用有关: (1) 在较高外加电位测试过程中, 电位的升高会促进 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ; (2) 钢筋表面会加强对氯离子吸附, 氯离子易渗入钝化膜, 与膜内层的 Fe^{2+} 结合为氯化物, 减少了 Fe^{2+} ; (3) 钢筋表面的过剩正电荷还会吸附 OH^- , 促进钢筋表面的再钝化. 可见, 经预钝化处理的钢筋, 其表面钝化膜已经致密和完整, 当溶液中外加氯离子未达到破坏钢筋钝化膜的临界浓度时, 短时间内少量侵蚀性氯离子的存在可使钝化膜的深层施主浓度与未加氯离子相比呈减少的趋势.

表 4 给出了钢筋在 pH 12.50 的 SPS 中在电位为

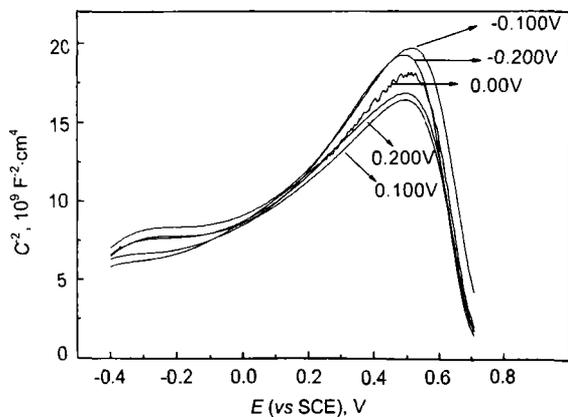


图 5 钢筋经不同电位钝化后在含 0.08 mol/L Cl^- 的 SPS 中 M-S 曲线

Fig.5 M-S plots of reinforcing steel passivated at different potentials in SPS with 0.08 mol/L Cl^-

表 3 钢筋经不同电位钝化后在含 0.08 mol/L Cl^- 的 SPS 中钝化膜的施主浓度

Table 3 Donor densities in the passive film of reinforcing steel passivated at different potentials in SPS with 0.08 mol/L Cl^-

Donor density	Passive potential, V				
	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200
10^{20} cm^{-3}					
N_{D2}	4.30	4.47	5.30	6.24	6.26

表 4 钢筋经不同电位钝化后在含不同 Cl^- 浓度的 SPS 中钝化膜的施主浓度

Table 4 Donor densities in the passive film of reinforcing steel in SPS with different Cl^- concentrations at passive potential 0.200 V

Donor density	Cl^- concentration, mol/L		
	0.01	0.04	0.08
10^{20} cm^{-3}			
N_{D2}	7.47	6.56	6.26

0.200 V 下钝化成膜后, 分别在 0.01, 0.04 和 0.08 mol/L 的 SPS 中侵蚀 24 h 后的钝化膜的施主浓度. M-S 曲线选取的电位区间为 0.15—0.47 V. 可以看出, 随着氯离子浓度的增大, 施主浓度呈减小的趋势但变化小. 加入的氯离子会被吸入到氧空位中, 延缓了界面处自由氧空位的歼灭速率, 导致膜内氧空位的浓度增加^[13,16,17]. 但是, 与未加氯离子相比依然呈现减小的趋势, 所以当氯离子浓度小于 0.08 mol/L 时, 短时间内自由氧空位的歼灭速率不会减慢, 表现为施主浓度的减少, 同时氯离子并没有改变钝化膜的 n 型半导体性质.

3 结论

对模拟混凝土孔溶液中钢筋在相对于饱和甘汞电极不同电位下进行预钝化, 考察钢筋的腐蚀电化学行为和钝化膜特性及其氯离子的影响作用. 结果表明:

(1) 钢筋分别在不同电位 (即 -0.200, -0.100, 0.00, 0.100, 0.200 V) 下钝化处理 500 s, 维钝电流密度约为 10^{-7} A/cm^2 数量级; 处理 4800 s 后, 均进入稳定钝化状态.

(2) 钢筋预钝化的电位从 -0.100 V 升高到 0.200 V 时, 其钝化膜的膜层电荷转移电阻增大; 浅层施主浓度随预钝化电位的增加而减小, 深层施主浓度随钝化电位的升高而增加.

(3) 钢筋在预钝化电位 0.200 V 时成膜后, 再在含 Cl^- 氯离子浓度为 0.01—0.08 mol/L 的模拟液中浸泡 24 h 后, 钝化膜的施主浓度随氯离子浓度的升高而减小. 表明氯离子浓度较低, 浸泡时间较短时, 钢筋在模拟液中经不同电位钝化成膜后, 氯离子加入后并没有增加施主浓度, 钝化膜的 n 型半导体结构也没有改变.

参考文献

- [1] Kumar V. *Corros Rev*, 1988; 16: 317
- [2] Koleva D A, de Wit J H W, van Breugel K, Lodhi Z F, Ye G. *J Electrochem Soc*, 2007; 154: C261
- [3] Du R G, Hu R G, Huang R S, Lin C J. *Anal Chem*, 2006; 78: 3179
- [4] Sánchez M, Gregori J, Alonso M C, García-Jareño J J, Vicente F. *Electrochim Acta*, 2006; 52: 47
- [5] Hamadou L, Kadri A Benbrahim N. *Appl Surf Sci*, 2005; 252: 1510
- [6] Alves Valéria A, Brett Christopher M A. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 2081
- [7] Cheng Y F, Luo J L. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 2947
- [8] Cheng Y F, Luo J L. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 4795
- [9] Sosa E, Cabrera-Sierra R, Oropeza M T, Oropeza M T, Hernández F, Casillas N, Tremont R, Cabrera C, González I. *Electrochim Acta*, 2003; 48: 1665
- [10] Deng H H, Nanjo H, Qian P, Santosa A, Ishikawa I, Kurata Y. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 4272
- [11] Kitowski C J, Wheat H G. *Corrosion*, 1997; 53: 216
- [12] Sagóés A A, Kranc S C, Moreno E I. *Corros Sci*, 1995; 37: 1097
- [13] Gomes W P, Vanmaekelbergh D. *Electrochim Acta*, 1996; 41: 967
- [14] Zeng Y M, Luo J L. *Electrochim Acta*, 2003; 48: 3551
- [15] Davenport A J, Sansone M. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 725
- [16] Kruger J, Long G G, In: McCafferty E, Brodd R J, eds., *Surfaces, Inhibition and Passivation*, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1986: 210
- [17] Sikora Elzbieta Macdonald, Digby D. *J Electrochem Soc*, 2000; 147: 4087