

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B9825006

UDC_____

学 位 论 文

钢筋/混凝土体系腐蚀过程的电化学研究

Electrochemical Study on Corrosion Process of Steel Rebar/Concrete System

胡融刚

指导教师姓名: 林昌健 教授

杜荣归 副教授

申请学位级别: 博士

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2004.4

论文答辩时间: 2004.5

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期:

答辩委员会主席: 杨武 研究员

评阅人: 周绍民 教授, 张鉴清 教授, 左禹 教授, 林仲华 教授

李晓刚 教授, 温国谋 研究员, 冯祖德 教授

2004 年 4 月

**Electrochemical Study on Corrosion Process of
Steel Rebar/Concrete System**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy

by

Rong-Gang Hu

Directed by Prof.

Chang-Jian Lin

Vice Prof.

Rong-Gui Du

Department of Chemistry, Xiamen University

April, 2004

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人：

2004年4月6日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III

第一章 绪论	1
§1.1 引言	1
§1.2 钢筋混凝土结构	2
§1.3 混凝土中钢筋的腐蚀	4
§1.4 混凝土中钢筋腐蚀的研究与检测	6
§1.5 混凝土中钢筋的保护和修复	15
§1.6 本论文的研究设想和目的	22
参考文献	25

第二章 电化学阻抗谱研究氯离子侵蚀作用下钢筋腐蚀行为	33
§2.1 引言	33
§2.2 实验	35
§2.3 结果与讨论	36
§2.3.1 电化学阻抗谱研究钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀行为	36
§2.3.2 电化学阻抗谱研究混凝土中钢筋在含氯离子介质中的腐蚀行为	38
§2.4 本章小结	42
参考文献	42

第三章 钢筋/混凝土界面氯离子浓度和 pH 原位测量.....52

§3.1 引言.....	52
§3.2 实验原理和步骤.....	55
§3.2.1 Ag/AgCl 氯离子探针和 IrO ₂ -pH 探针的工作原理.....	55
§3.2.2 Ag/AgCl 氯离子探针和 IrO ₂ -pH 探针的制备及测量方法.....	56
§3.3 结果与讨论.....	58
§3.3.1 Ag/AgCl 氯离子探针的性能考察.....	58
§3.3.2 钢筋/混凝土界面氯离子浓度和 pH 的现场测量.....	60
§3.3.3 Ir 氧化物 pH 探针的性能表征及钢筋/混凝土界面 pH 的 现场测量.....	61
§3.4 本章小结.....	63
参考文献.....	64

第四章 原位 STM 和 AFM 研究钢筋在模拟混凝土孔溶液中的 的腐蚀行为.....71

§4.1 引言.....	71
§4.2 实验方法.....	73
§4.3 结果与讨论.....	74
§4.3.1 AFM 研究介质条件对钢筋表面微观形貌的影响.....	74
§4.3.2 钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀电化学行为.....	75
§4.3.3 STM 原位研究钢筋在模拟混凝土孔溶液中表面微观形貌及腐蚀行 为.....	76
§4.4 本章小结.....	79
参考文献.....	80

第五章 钢筋在模拟混凝土孔溶液中电化学噪音的测量和小

波分析	92
§5.1 引言	92
§5.2 电化学噪音数据分析	92
§5.3 小波分析及其在电化学噪音处理中的应用	97
§5.4 实验和数据处理	101
§5.4.1 实验	101
§5.4.2 数据处理和分析	102
§5.5 结果与讨论	103
§5.5.1 氯离子对钢筋在模拟混凝土孔溶液中 ECN 行为的影响	103
§5.5.2 钢筋在模拟混凝土孔溶液中 ECN 的统计分析	105
§5.5.3 钢筋在模拟混凝土孔溶液中电化学噪音的频谱分析	106
§5.5.4 ECN 的连续小波变换 (CWT) 和离散小波变换 (DWT)	107
§5.6 本章小结	109
参考文献	110

攻读博士学位期间发表的论文

致谢

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

钢筋混凝土是当今世界最大量的工程材料。钢筋在混凝土中的腐蚀破坏是导致现代钢筋混凝土结构过早失效的最主要原因,已被公认为一个世界性难题。钢筋腐蚀对工程结构耐久性造成极大的威胁,给人民生命安全带来重大隐患,造成巨大经济损失,是关系国计民生的重大问题。钢筋混凝土的腐蚀是一个十分复杂、研究难度大的体系,由于钢筋在混凝土中的腐蚀破坏必然发生在钢筋/混凝土界面,钢筋/混凝土界面腐蚀破坏机理研究和钢筋腐蚀状态的无损检测是关键性的重要课题。

电化学阻抗谱(EIS)可以提供电化学反应机理和动力学方面的信息,给出反应的物理模型。EIS的测量结果表明,钢筋/混凝土体系的阻抗谱中包含两个时间常数,分别来自界面的双电层和钢筋表面的混凝土保护层。由于混凝土的多相性和钢筋表面的不均一性,界面非法拉第过程表现出明显的弥散效应。随腐蚀的发展,界面反应从电化学活化控制转变为传质过程控制。

钢筋/混凝土界面微化学环境,特别是氯离子和pH对钢筋腐蚀有直接影响,发展可用于原位无损测量界面化学环境的探针技术具有重要的学术和实用意义。采用阳极电解法制备Ag/AgCl氯离子探针,碳酸盐热氧化法制备Ir氧化物pH探针,实现了在钢筋/混凝土界面腐蚀过程的现场测量,探明界面氯离子和pH的变化与钢筋/混凝土界面腐蚀行为的关系。在0.5mol/L NaCl溶液中,钢筋/混凝土界面氯离子浓度在第34天达到 10^{-1} mol/L的最大值,随后略微降低。钢筋/混凝土界面pH在浸泡的前10天显著降低,从12.6降到12.0,在10-70天期间仍有缓慢降低。

应用原位STM首次成功地跟踪观察了钢筋在模拟混凝土孔溶液(pH=12.40,无外加氯离子)中表面钝化膜的消长过程;在含3.5% NaCl,

pH=10.40 的混凝土模拟孔溶液中由于局部腐蚀的发生，可观察到表面不规则的沉积物的形成、生长；复合缓蚀剂能有效消除微腐蚀点活性，促使表面微观缺陷消失和均一化，增强钝化膜的耐蚀能力。

电化学噪音（ECN）测量可在无电信号扰动条件下检测腐蚀体系的暂态行为，获得有关腐蚀类型和腐蚀速度的信息。采用时域原始数据分析，统计分析、频谱分析以及小波分析处理钢筋在模拟混凝土孔溶液中的电化学噪音，着重讨论了氯离子的影响。窗口可变的小波分析在 ECN 数据处理体现出比统计分析，频谱分析的明显优越性。在含 NaCl 0.0001mol/L 的饱和 Ca(OH)₂ 中，时间常数为 16-32s 的暂态占优势。根据离散小波分析的结果，可认为钢筋在 SPS 中活化/钝化的临界 Cl⁻ 浓度界于 10⁻⁴-10⁻³mol/L。

关键词：钢筋混凝土，腐蚀机理，电化学

ABSTRACT

Corrosion of steel rebar in concrete becomes a main reason for the premature degradation of reinforced concrete, which is by far the most widely used construction material in the modern society. Due to the complexity of the steel/concrete system, great effort is still in need to explore the mechanism of the interfacial reaction and to develop non-destructive detection technique.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed to study the corrosion behavior of reinforcing steel in concrete and the equivalent circuit analysis was adapted to analyze its electrochemical reaction model. The result indicates that reinforced concrete system contains two time constants, one derived from the electrical double layer of reinforcing steel and the other from concrete layer. With the increase of immersion in NaCl solution, steel rebar turned from passive to active corrosion and the overall reaction became mass transportation controlling. Because of the inhomogeneity of concrete and roughness of steel surface, the charging/discharging behavior of the electrical double layer deviated from that of a pure capacitor.

The micro chemical environment, especially Cl^- and pH value at steel/concrete plays a key role in the corrosion process of reinforcing steel in concrete. The Ag/AgCl electrode serving as Cl^- sensor was fabricated by Galvanostatic anodic oxidation, the Cl^- sensor exhibited good selectivity to Cl^- and long-term stability in simulated concrete pore solution (SPS) containing Cl^- . The Ir oxide pH sensor was prepared by thermal oxidation in carbonate, after ageing, potential drift and super-Nernst response were eliminated. The variation of interfacial Cl^- and pH were followed in situ by the Cl^- and pH sensors embedded at steel/concrete interface. The results verify that the breakdown of the passivity is preceded by a drop in pH and aggregation of Cl^- at the steel/concrete interface.

In situ STM was successfully applied to monitor the surface morphology of steel rebar in a series of SPS based solution. In SPS with pH = 12.40 and no externally added Cl^- , the growth of passive film was observed. In the supercritical solution, where a severe corrosion for steel may happen, the surface morphology in the scanning area almost kept intact except for the appearance and growth of dunes during the measurements. It is evidenced that in this media, the localized corrosion featured by a large cathode/anode ratio took place. Home-made LD-2 compound inhibitor eliminates structural defects which is sensitive to initiate localized corrosion on steel surface, thus greatly improved

the corrosion resistance of steel in concrete. The experiment carried out heretofore proves that in situ STM can provide clear real time microscopic images of the metal surface in solution and is a promising technique to deepen the understanding on the dynamic process of growth and breakdown of passive film.

Electrochemical noise (ECN) measurement can provide information about both corrosion rate and corrosion type while inflicting no perturbation on the study system. The ECN data of steel rebar in SPS with Cl^- were collected and analyzed in time domain at the first step. Then statistical, spectral and wavelet analysis were carried out to compare the results from the different methods. As a window-adjustable method, wavelet analysis showed an advantage over other methods in processing the non-stationary ECN data, abruptness and contribution from component processes were extracted from overlapped overall signals. In SPS with the addition of 0.0001 mol/L NaCl, the transients with time constant between 16-32 s were found to be predominant over other processes, and in SPS with higher Cl^- concentration, a trend toward active corrosion became the main process. The result of discrete wavelet transformation provided a criterion to determine the threshold value determining the corrosion state of steel in concrete .

KEY WORDS: reinforced concrete, corrosion mechanism, electrochemistry

第一章 绪 论

1.1 引言

钢筋混凝土结构具有材料来源容易、价格低廉、坚固耐用等特点。自从波特兰水泥问世以来，混凝土与钢筋混凝土很快就成为主要的建筑材料，广泛应用于各种建筑工程中。特别是第二次世界大战以后，水泥混凝土的用量迅速增加。1995年世界水泥产量已超过14亿吨，可制作混凝土30亿 m^3 以上^[1]。混凝土不仅是用量最大的建筑材料，而且也是当代最大量的人造材料^[2]。相对而言，钢筋混凝土结构的安全性和适用性研究和设计已经比较成熟，而耐久性研究起步较晚^[3]。耐久性不足给钢筋混凝土结构的大规模应用带来了一系列问题。由于耐久性不良而引起的工程损坏事故不断发生，由此带来的工程损失和处理费用迅速增加，相应的经济损失已经成为一个世界性的问题^[4]。美国每年生产的钢材有40%被用于替换服役结构中已锈蚀钢材^[5]；水泥生产消耗大量资源、能源，排放大量的 CO_2 和 SO_3 ，给环境带来严重的负荷。据统计，目前建筑业（包括所有土建工程）消耗世界资源、能源的40%^[6]。因此提高钢筋混凝土结构的耐久性，就意味着资源、能源的节约和环境污染的减轻，对人类社会的可持续发展具有重大意义^[7]。美国的混凝土基建工程，总价值达6万亿美元，由于耐久性不好，重建与维修费用高达数千亿美元。价值1万亿美元的公路系统中，有25万座桥梁遭受破坏，重建与维修费用需4500亿美金。英国的路桥维修和重建费用每年也高达6亿英镑^[8]。我国众多重大混凝土工程由于施工不良、设计不当或服役期内因外部因素的破坏在不到十年内产生严重破坏而造成的损失也十分惊人。最近的统计表明，在美国，仅仅因为除冰盐对桥梁和停车场造成的破坏，每年的损失在3.25~10亿美元之间。英国

交通部估计, 每年用于修补公路桥腐蚀破坏的费用达到 6.165 亿英镑。而且这个统计只包括英国桥梁总数的大约 10%, 因此总的损失可能 10 倍于上述的估计^[9]。

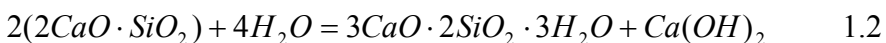
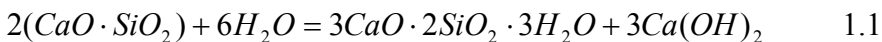
钢筋混凝土结构破坏的主要原因包括: 化学腐蚀、钢筋锈蚀、碱集料反应、冻融破坏等。随着除冰盐、早强剂和防冻剂的广泛使用, 水、土壤、大气污染的加剧, 因钢筋腐蚀造成的破坏的严重性在日益增加, 已经超过化学腐蚀、冻融破坏等因素而成为钢筋混凝土结构耐久性的最大威胁。通常情况下, 钢筋混凝土结构中, 混凝土保护层可阻止侵蚀性物种和钢筋的直接接触, 并且混凝土孔隙中有高碱性的溶液填充, 足以使钢筋表面形成致密、稳定的钝化膜, 可有效保护钢筋免遭腐蚀。然而实际的工业和民用建筑, 如桥梁、堤坝、海上平台、厂房等结构中, 钢筋腐蚀仍然是引发钢筋混凝土结构过早失效最常见的原因, 其破坏性已经远远超过一般混凝土的化学腐蚀和冻害^[10]。钢筋锈蚀对钢筋混凝土结构性能的影响主要体现在以下三方面。首先, 钢筋锈蚀直接使钢筋截面减小, 从而使钢筋的承载力下降, 极限延伸率减少; 其次, 钢筋锈蚀产物的体积比锈蚀前的体积大得多(一般可达原体积的 2~3 倍), 体积膨胀压力可使钢筋外围混凝土发生顺筋开裂, 使结构耐久性降低。由于混凝土裂纹的产生, 为环境中的侵蚀性物种进入到钢筋表面提供了通道, 又可进一步促进钢筋锈蚀的快速发展; 其三, 钢筋锈蚀还使得钢筋与混凝土之间的粘结力明显下降。混凝土中钢筋腐蚀属于电化学腐蚀, 但由于钢筋/混凝土体系的复杂性和特殊性, 使得钢筋在混凝土中的腐蚀机理与一般裸金属的腐蚀相比有其特殊性, 因此, 发展合适的钢筋混凝土腐蚀研究方法, 探索混凝土中钢筋腐蚀机理和防护技术, 不仅具有十分重要的经济和社会意义, 而且还有重要的科学意义。

1.2 钢筋混凝土结构

钢筋混凝土是以水泥(最常见为波特兰水泥,即普通硅酸盐水泥)的水化物,主要是水化硅酸钙($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和水化铝酸钙($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为粘结剂并结合一定级配的骨料如砂、砾石、碎石或其它惰性材料如膨胀矿渣或膨胀蛭石等和钢筋制成的一种复合建筑材料^[11]。混凝土本身是非均质的脆性材料,抗拉和抗弯能力差,为了承受拉应力,需要配筋强化,其中钢筋用得最广泛。这是因为钢筋与混凝土间有足够的粘结力,能保证载荷合理分布在这些材料之间;钢筋与混凝土温度线膨胀系数接近(钢材: $12\sim 13\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$,混凝土: $7\sim 14\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$),温度变化时,钢筋/混凝土接触层的内应力可保持在很低的水平^[12]。

混凝土是胶结材料、颗粒状集料以及必要时加入的化学添加剂和矿物掺合组分,经过合理配合的混合料,加水拌和硬化后形成的具有堆聚结构的复合材料。目前应用最广的是由无机粘结剂制成的混凝土,尤其是普通水泥混凝土。

水泥是将石灰质物质与黏土质物质或其它含二氧化硅,氧化铝和氧化铁的物质均匀混合,在低于完全熔融的温度下煅烧,加入适量石膏并将所得熟料粉磨所得到的水硬性胶结材料。水泥的水化产物是混凝土的凝胶材料,因此水泥是决定混凝土强度的一个关键因素。组成水泥的大多数物质都是由三种以上的元素组成,但习惯上用几种氧化物的总和来表示水泥的组分: $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (C3S), $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (C2S), $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A), $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C5A3)和 $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF2)等。水泥水化时会生成大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (水泥水化充分时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成量将占水泥质量的8%~15%)^[13]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度低,所以它在混凝土孔隙液中容易饱和,多余的大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将结晶析出,沉积于水泥石中,被称为羟钙石。



通常情况下，混凝土中的钢筋总是处于钝化状态，不发生腐蚀。其原因是：以硅酸盐水泥为凝胶材料主体的混凝土中，孔隙液通常总是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液，即使混凝土孔隙液发生任何溶出，沉积于孔壁的羟钙石的一部分会以溶解的方式自动补充，使混凝土孔隙液总具有高碱性（pH 值为 12.5~13）。水泥中常含有少量强碱（ Na_2O 或 K_2O ），在水泥水化时会完全溶解于混凝土孔隙液中，使其 pH 值增高，一般情况下可以达到 13.5。根据 Fe- H_2O 体系的 pH-电位图，在正常的混凝土内部高碱性环境中钢筋处于钝态。实际工程中采用的钢筋往往带有高温氧化皮和铁锈。一般它们在混凝土浇筑后数小时内被破坏，随后钢筋也能钝化。当某些因素使得维持钢筋钝态的条件被破坏时，钢筋则可能发生腐蚀破坏。

混凝土的微观结构对钢筋混凝土结构具有相当的重要性，因为它决定了混凝土的力学性能和耐久性，对埋置其中的钢筋的腐蚀行为也有显著的影响。混凝土中的孔隙和微裂纹是不可避免的，它们使混凝土成为固、液、气三相共存的非均相复杂体系，也是钢筋/混凝土界面和外部介质环境之间物质传递以及离子导电的通道。

1.3 混凝土中钢筋的腐蚀

混凝土中钢筋的腐蚀是按照电化学机理进行的^[14]。金属发生电化学腐蚀需要一定的条件：电化学活性的不均一性、阴阳极之间具有良好的电子导电和离子导电，可以形成闭合回路、适当的氧化剂。制造、运输、贮存和施工过程可能造成钢筋表面的高温氧化皮或锈层不均匀，碳素体，铁素体以及金属或非金属杂质等在体相和表面的分布也呈不均一性；混凝土的多孔性使环境介质可透过混凝土保护层达到钢筋/混凝土界面，由于混凝土层毛细孔道不可能均匀分布，不同位置的传输过程差异很大， H_2O 、 O_2 、 CO_2 和 Cl^- 等物种在界面的浓度分布不可能一致，因此钢筋表面的电化学活性的不均一性总是存在，可形成腐蚀电池的阴、阳极；除非环境大气极

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库