



混凝土中钢筋腐蚀早期过程宏观腐蚀电池与 微观腐蚀电池相互作用

李兰强^①, 董士刚^①, 王伟^②, 胡融刚^①, 杜荣归^①, 林昌健^{①*}, 王佳^②

① 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

② 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100

* E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

收稿日期: 2009-07-05; 接受日期: 2009-12-03

国家自然科学基金重点项目(批准号: 50731004)和国家科技支撑计划项目(批准号: 2007BAB27B04)资助

摘要 建立一种阵列电极技术, 通过测量不同时空的微电极腐蚀电位、电偶电流及其动态变化, 研究了在腐蚀介质作用下, 混凝土中钢筋腐蚀发生、发展早期过程阳极区和阴极区分布特征, 探讨了钢筋腐蚀过程宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池的相互作用机制. 结果表明, 伴随着点蚀的发生、发展过程, 在钢筋/混凝土界面宏观腐蚀电池的作用明显, 宏观腐蚀电池电流分布与腐蚀电位有密切的对应关系. 混凝土中钢筋腐蚀过程总是存在着宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池, 二者密切相关、相互作用, 对钢筋局部腐蚀的发生、发展过程有重要影响.

关键词

钢筋混凝土
阵列电极
宏观腐蚀电池
微观腐蚀电池

1 引言

随着混凝土结构及服役环境的多元化, 钢筋混凝土的环境损伤和过早失效日趋普遍和严重, 已成为一个世界性的难题和研究前沿, 大型钢筋混凝土结构耐久性、安全性问题更引起人们的高度关注. 钢筋的电化学腐蚀是钢筋混凝土结构过早失效的最主要原因之一. 混凝土中钢筋的腐蚀是一种典型“闭塞条件”下的电化学过程, 由阳极反应和阴极反应共轭组成, 在阳极区主要发生钢筋的溶解:



在阴极区溶解氧还原成氢氧根离子:



混凝土孔隙液(电解质溶液)作为离子迁移通道, 与钢筋(电子导体)一起构成回路, 形成完整的腐蚀电池^[1].

钢筋在混凝土中腐蚀过程常表现出与传统敞开的金属腐蚀过程不同的特点和复杂性. 由于混凝土相是多尺度的不均一体系, 钢筋在混凝土中腐蚀过程始终存在着各种空间尺度的电化学宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池: 1) 宏观腐蚀电池. 在钢筋表面的腐蚀区(阳极区)及钝化区(阴极区)分别发生金属的阳极溶解反应和溶解氧的阴极还原反应, 阳极溶解反应产生的电子通过钢筋内部流到阴极区参与阴极还原反应, 而阳极区产生的腐蚀电流通过电解质中离子的迁移流向邻近的阴极区. 宏观腐蚀电池主要是由于混凝土相的不均一造成的传输过程的差异, 从而诱发局部腐蚀. 2) 微观腐蚀电池. 阳极区与阴极区在空间位置上不可分, 从宏观上看, 在钢筋表面某些区域发生均匀腐蚀. 微观腐蚀电池通常是由于钢筋/混凝土界面化学微环境的变化, 包括 pH 的降低和氯离子诱导

引用格式: Li L Q, Dong S G, Wang W, et al. Study on interaction between macrocell and microcell in the early corrosion process of reinforcing steel in concrete. *Sci China Tech Sci*, 2010, 53: 1285–1289, doi: 10.1007/s11431-010-0152-y

而发生的^[1-4].

混凝土中钢筋腐蚀过程总是表现为宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池共存、交互影响,使得钢筋在混凝土中的腐蚀行为尤为错综复杂.鉴于钢筋在混凝土中腐蚀的电化学本质,电化学方法研究其腐蚀机理必然不可缺少.然而,由于钢筋/混凝土体系的高阻、闭塞和复杂性,传统电化学方法,譬如半电池电位技术^[5,6],极化电阻^[7-9],交流阻抗^[10,11]等,难以直接获得钢筋在混凝土中具有空间分辨的局部腐蚀行为的信息,电化学噪音技术^[12-15]也无法定位测量腐蚀过程中阴极区和阳极区的空间分布.原位跟踪监测混凝土中钢筋宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池的反应过程及其交互作用,目前仍是腐蚀科学家面临的一大难点和挑战.阵列电极是由多个微电极有序排列组成,具有空间位置确定,可快速测量闭塞体系界面腐蚀电位和电流分布等特点,已用于研究有机涂层下^[16-18]、混凝土^[19]等体系中金属的腐蚀行为. Tan 等人^[20-26]认为阵列电极可有效模拟大面积电极,并开展了大量相关研究. Yang 等人^[27-29]制作了阵列电极传感器,用于工业现场的腐蚀监测. Legat^[30]证明阵列电极技术可检测混凝土中钢筋腐蚀过程时间与空间分辨特性.本工作在原研究基础上^[16-19]进一步运用阵列电极技术,并结合其他电化学研究方法,侧重研究混凝土中钢筋腐蚀过程微区电位和宏观腐蚀电池电流的关系,同时测量宏观腐蚀电池的形成对阳极区和阴极区微观腐蚀电池的影响.探讨钢筋在混凝土中腐蚀过程宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池相互作用的机理.

2 实验部分

2.1 阵列电极的制备

采用直径 0.3 mm, Q195 材质的低碳钢丝为电极,电极经打磨、清洗后,表面涂覆绝缘漆膜,按 11×11 方阵紧密排列,以环氧树脂固定封装.阵列电极一端横截面经抛光打磨成一平面,作为工作面,另一端焊接铜导线引出.试验时,将全部微电极短接耦合,模拟整体电极,测试时,各电极瞬间断开快速扫描测量.

2.2 混凝土样品的制备

混凝土试样采用普通硅酸盐水泥、粒径最大为 0.35 mm 的河沙和去离子水拌制,水泥:砂:水为 1:3:0.6,浇筑成尺寸为 $\phi 57$ mm×100 mm 的圆柱体.

阵列电极置于混凝土样品中央,且工作面与混凝土样品底面平行,其混凝土保护层厚度约 6 mm.侧面混凝土保护层与阵列电极间的厚度远大于正面,确保环境中的侵蚀性物种(O_2 , Cl^- , H_2O , CO_2 等)首先从正面方向通过混凝土层渗透到达电极表面.混凝土样品制备一天后脱模,然后在室温下湿养护 28 d.

2.3 阵列电极的测量

制备好的混凝土样品在 3.5% NaCl 溶液中进行浸泡试验.阵列电极的测量和控制系统由多路电子开关、电位电流检测及微计算机控制等组成.通过电子开关的控制,将其中一个微电极接入电流计一端,剩余微电极耦合后接入另一端,测量流经微电极的电流.以电流流入为正(即电子流出,为阳极),电流流出为负(即电子流入,为阴极),依次对每一个微电极的电流进行测量.然后控制相互偶接的微电极全部断开,微电极相互独立,以饱和甘汞电极为参比电极,通过电子开关快速扫描测量每个微电极电位.再通过计算机描绘对应的电流密度分布和电位分布.测量完毕后,将全部阵列微电极耦合连接,模拟金属单电极的电化学腐蚀过程.

3 结果与讨论

3.1 腐蚀电位

通过测量阵列电极的电位分布,可判断钢筋腐蚀的阳极区和阴极区,电位较负的区域发生氧化反应,为阳极区,电位较正的区域发生还原反应,为阴极区.根据 ASTM C876 标准,当腐蚀电位高于 -126 mV (vs. SCE) 时,钢筋发生腐蚀的概率为 10%;当腐蚀电位低于 -276 mV 时,腐蚀概率为 90%;当腐蚀电位低于 -426 mV 时,钢筋已发生严重腐蚀;当腐蚀电位介于 -276 和 -126 mV 之间时,钢筋的腐蚀概率不确定^[5].由于混凝土介质属于多相不均一的复杂体系,腐蚀电位的测量误差较大.特别是对于结构致密高阻的混凝土,氧难以通过混凝土层扩散到钢筋表面,阴极反应受阻,钢筋/混凝土界面可能存在负电荷积累而使电位变负,但钢筋并不一定发生腐蚀.

图 1 为混凝土中阵列电极在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间下的电位分布图.横坐标和纵坐标表示微电极在阵列电极中的位置.在浸泡 20 d 时,如图 1 (a),在图右下方区域和 (9, 8) 电极电位相对较负,成

为腐蚀的阳极区; 在图上方电位明显较正, 成为阴极区. 同时存在其他一些电位较正的区域, 也属于局部腐蚀的阴极区. 从图中还可看出, 整体电极平均电位较负, 可能是由于氧传输阻滞所致. 从图 1(b)可以看出, 浸泡到达第 48 d, 整体电极腐蚀电位进一步下降, 阳极区面积扩大, 并且在电极中央区域出现了新的阳极区, 表明腐蚀区域逐渐增加, 局部腐蚀进一步明显发展. 值得注意的是, 随着局部腐蚀的发展, 某些局部腐蚀位置腐蚀活性进一步增强(图右下方区域)某些新的局部腐蚀活性出现(图中央区域), 而某些原局部腐蚀活性点腐蚀活性消失((9, 8)电极), 局部阴极区的分布也随之发生相应的变化.

3.2 宏观腐蚀电池

腐蚀电位可表征腐蚀的倾向性, 从腐蚀电位分布图虽可判定钢筋已发生局部腐蚀. 但宏观腐蚀电池的形成及作用强度还需测量微电极电流大小和极性. 阵列电极在混凝土中不同浸泡时间的下宏观腐蚀电池电流密度分布如图 2 所示, 从图 2 (a)可看出, 在浸泡 20 d 时, 图的下方有 3 个明显的阳极位点, 在

图上方和(10, 6)电极电流密度为负值, 成为宏观腐蚀电池的阴极区. 其他位置电流密度基本为零, 未受到宏观腐蚀电池影响. 继续浸渍到 48 d, 如图 2 (b)所示, 与腐蚀电位分布图测量结果一致, 同样出现了许多新的阳极腐蚀位点, 而原有的阳极位点的电流密度降低. 随着腐蚀区域的逐渐增加, 阳极腐蚀位点之间相互竞争, 受氧传输阻滞, 总的腐蚀速度受到抑制. 同时可发现, 阴极区分布比原先扩大、增多, 主要分布在阳极区周围. 随着浸渍时间延长, 混凝土孔隙中水饱和度增加, 受混凝土介质电阻影响, 宏观腐蚀电池优先在临近区域作用明显.

3.3 宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池相互作用

比较图 1 和 2 可看出, 由腐蚀电位分布图获得的阳极区和阴极区的面积, 远大于由宏观腐蚀电池电流密度分布图得到的阳、阴极区面积. 因为在腐蚀电位分布图中, 电位较负的区域, 可有 3 种情况: 1) 发生阳极溶解反应, 提供电子, 与阴极区共同作用形成宏观腐蚀电池; 2) 发生腐蚀反应, 但未与阴极区形成离子通道, 铁溶解腐蚀反应和溶解氧还原反应在同

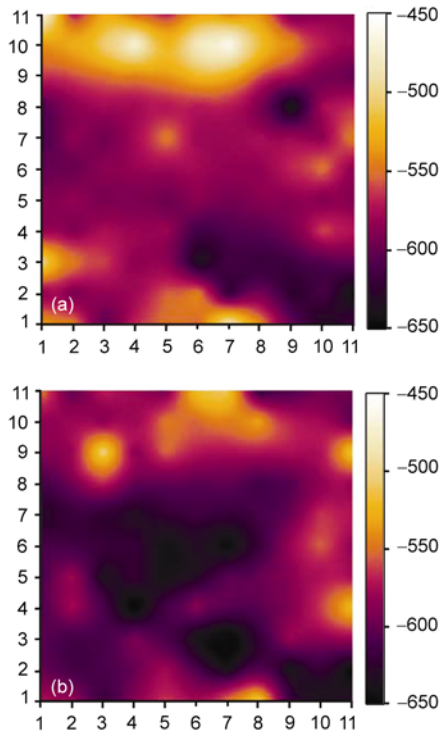


图 1 混凝土中阵列电极在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间下的电位(mV vs. SCE)分布图
(a) 20 d; (b) 48 d

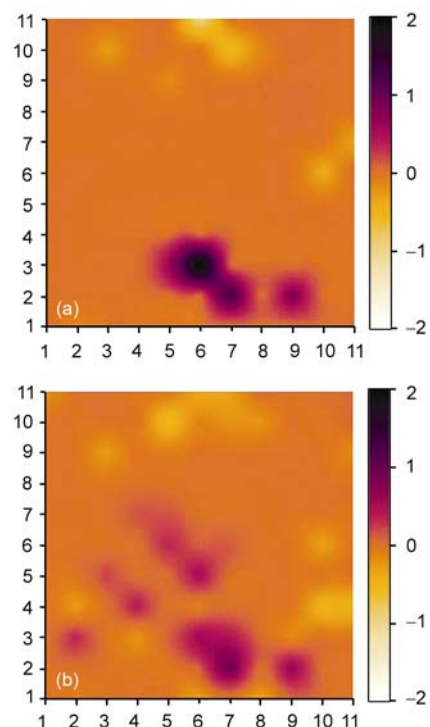


图 2 混凝土中阵列电极在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间下的宏观腐蚀电池电流密度(mA/cm²)分布图
(a) 20 d; (b) 48 d

一区域发生, 形成微观腐蚀电池, 无明显宏观腐蚀电池电流产生; 3) 完全与外界隔绝的区域, 电位较负是由于表面电子积聚造成, 并未发生腐蚀. 而电位较正的区域, 作为宏观腐蚀电池的阴极, 发生溶解氧的还原反应, 消耗阳极区铁溶解腐蚀反应产生的电子. 还有一些区域隔绝状态良好, 未形成氧和离子迁移的通道, 处于稳定的钝化状态, 电极电位较正, 但并无阴极反应发生, 也没有受到宏观电流的影响. 由于混凝土多尺寸、气-固-液三相并存、不均一的特征, 钢筋的腐蚀过程总是宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池共存, 二者相互错杂复杂的作用结果, 宏观腐蚀电池电流的测量可表征局部腐蚀发生、发展, 并能确定宏观腐蚀电池中阳极区和阴极区精确的时空分布.

随着环境中侵蚀性物种(O_2 , Cl^- , H_2O , CO_2 等)在混凝土中的渗透, 钢筋/混凝土界面化学微环境发生变化, Cl^- 的腐蚀促进作用和混凝土的碳化导致的局部微环境 pH 值降低, 使得钢筋表面钝化膜的稳定性遭到破坏, 钢筋即可能发生腐蚀. 然而, 混凝土的多尺寸、不均一的特性使得钢筋/混凝土界面化学微环境必然也是不均一的, 因此混凝土中钢筋通常倾向于发生局部腐蚀. 而随着混凝土介质电阻率的下降和不均一的分布, 即可在钢筋/混凝土界面形成十分复杂的宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池, 并随之发生相互影响. 阳极区微观腐蚀电池作用可在宏观腐蚀电池的影响下而减弱. 其相互作用原理示意图如图 3 所示, 由于宏观腐蚀电池的作用, 微腐蚀电池(a)接收来自微腐蚀电池(b)的阴极电流, 而受到一定的阴极保护作用, 微腐蚀电池(a)腐蚀受到抑制; 而微腐蚀电池(b)由于向邻近区域提供了部分电子和电流, 使得自身的微观腐蚀电池的阴、阳极反应失衡, 微观腐蚀电池作用相应减弱. 但值得注意, 钢筋/混凝土界面化学微环境的酸化、氯离子浓度的积累以及溶解

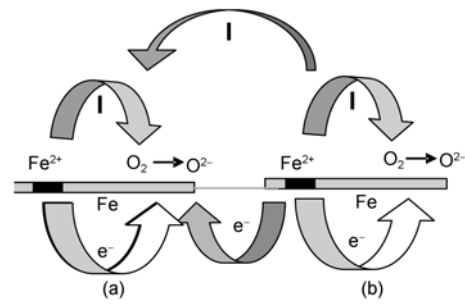


图 3 钢筋在混凝土中腐蚀过程宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池相互作用示意图

氧的扩散和分布仍然是导致钢筋腐蚀发生、发展的主要因素, 钢筋/混凝土界面化学微环境一旦达到特定的临界值, 新的腐蚀活性点仍可不断形成, 并参与复杂的宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池及其相互作用过程. 钢筋在混凝土中腐蚀过程普遍存在着宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池, 它们相互独立、相互耦合、相互作用, 对钢筋腐蚀发生、发展早期过程产生重要影响.

4 结论

1) 当钢筋/混凝土界面局部化学环境发生变化, 钢筋表面钝化膜破坏, 并发生局部腐蚀. 阵列电极测量技术可直接跟踪钢筋腐蚀行为、空间分布及宏观/微观腐蚀电池的相互影响.

2) 受到宏观腐蚀电池电流作用的区域必然有一定程度的阴极极化, 其腐蚀微电池的作用可受到一定程度的抑制. 然而, 钢筋/混凝土界面化学微环境仍是导致钢筋腐蚀发生、发展的主要因素.

3) 钢筋在混凝土中腐蚀过程普遍存在宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池, 它们相互独立、相互耦合、相互作用, 对钢筋腐蚀的发生、发展早期过程产生重要影响.

参考文献

- 1 Qian S Y, Zhang J Y, Qu D Y. Theoretical and experimental study of microcell and macrocell corrosion in patch repairs of concrete structures. *Cement Concrete Comp*, 2006, 28: 685—695
- 2 Hansson C M, Poursace A, Laurent A. Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes. *Cement Concrete Res*, 2006, 36: 2098—2102
- 3 Hansson C M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. *Cement Concrete Res*, 1984, 14: 574—584
- 4 Elsener B. Macrocell corrosion of steel in concrete—implications for corrosion monitoring. *Cement Concrete Comp*, 2002, 24: 65—72
- 5 Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM C 876-91, 1991

- 6 Elsener B. Half-cell potential mapping to assess repair work on RC structures. *Constr Build Mater*, 2001, 15: 133—139
- 7 Andrade C, Gonzalez J A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Mater Corros*, 1978, 29: 515—519
- 8 Feliu S, González J A, Andrade M C, et al. Determining polarization resistance in reinforced concrete slabs. *Corros Sci*, 1989, 29: 105—113
- 9 Gowers K R, Millard S G, Gill J S, et al. Programmable linear polarization meter for determination of corrosion rate of reinforcement in concrete structures. *Br Corros J*, 1994, 29: 25—32
- 10 Andrade C, Keddad M, Nóvoa X R, et al. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: Influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 3905—3912
- 11 Carnot A, Frateur I, Zanna S, et al. Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS. *Corros Sci*, 2003, 45: 2513—2524
- 12 Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Influence of the degree of polishing of alloy AA 5083 on its behaviour against localised alkaline corrosion. *Corros Sci*, 2004, 46: 1909—1920
- 13 Nagiub A, Mansfeld F. Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA. *Corros Sci*, 2001, 43: 2147—2171
- 14 Wood R J K, Wharton J A, Speyer A J, et al. Investigation of erosion– corrosion processes using electrochemical noise measurements. *Tribol Int*, 2002, 35: 631—641
- 15 Zhao B, Li J H, Hu R G, et al. Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise measurements. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3976—3984
- 16 Lin C J, Zhuo X D, Chen J D, et al. Array electrode technique for measuring corrosion potential at the interface of organic coating/ metals. *J Chin Corros Protect*, 1997, 17: 7—11
- 17 Hu R Z, Lin C J, He N Y, et al. Study on corrosion behavior of organic coating/steel in different anions solutions by using array electrode technique. *J Xiamen Univ*, 1997, 36: 869—874
- 18 Lin C J, Zhuo X D, Nguyen T. An array electrode technique for mapping corrosion potential at the polymer/metal interface. In: Comizzoli R B, Frankenthal R B, Sinclair J D, eds. *Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices*. Electrochem Society, 1999. 282—288
- 19 Hu R Z, Lin C J, Zhou X, et al. A three dimensional analysis of corrosion potential at concrete/steel in corrosive solution. *Electrochem*, 2000, 6: 227—232
- 20 Tan Y J. Monitoring localized corrosion processes and estimating localized corrosion rates using a wire-beam electrode. *Corros*, 1998, 54: 403—413
- 21 Wang T, Tan Y J. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method. *Corros Sci*, 2006, 48: 2274—2290
- 22 Aung N N, Tan Y J. A new method of studying buried steel corrosion and its inhibition using the wire beam electrode. *Corros Sci*, 2004, 46: 3057—3067
- 23 Tan Y J, Aung N N, Liu T. Novel corrosion experiments using the wire beam electrode: (I) Studying electrochemical noise signatures from localised corrosion processes. *Corros Sci*, 2006, 48: 23—38
- 24 Aung N N, Tan Y J, Liu T. Novel corrosion experiments using the wire beam electrode: (II) Monitoring the effects of ions transportation on electrochemical corrosion processes. *Corros Sci*, 2006, 48: 39—52
- 25 Tan Y J, Liu T, Aung N N. Novel corrosion experiments using the wire beam electrode: (III) Measuring electrochemical corrosion parameters from both the metallic and electrolytic phases. *Corros Sci*, 2006, 48: 53—66
- 26 Liu T, Tan Y J, Lin B Z, et al. Novel corrosion experiments using the wire beam electrode: (IV) Studying localised anodic dissolution of aluminium. *Corros Sci*, 2006, 48: 67—78
- 27 Yang L, Sridhar N, Pensado O, et al. An in-situ galvanically coupled multielectrode array sensor for localized corrosion. *Corros*, 2002, 58: 1004—1014
- 28 Yang L, Sridhar N, Brossia C S, et al. Evaluation of the coupled multielectrode array sensor as a real-time corrosion monitor. *Corros Sci*, 2005, 47: 1794—1809
- 29 Yang L, Sridhar N. Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring—A review. In: *Corrosion*. Houston: NACE International, 2006. 06681
- 30 Legat A. Monitoring of steel corrosion in concrete by electrode arrays and electrical resistance probes. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 7590—7598