

混凝土孔溶液中不同侵蚀离子对钢筋的腐蚀行为

刘国建^{1,2}, 朱 航^{1,2}, 张云升^{3,4}, 刘志勇³, 余 伟³, 杨 林⁵, 刘 诚³

(1. 苏州科技大学土木工程学院, 江苏 苏州 215011; 2. 苏州科技大学江苏省结构工程重点实验室, 江苏 苏州 215011;
3. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189; 4. 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050;
5. 郑州大学水利科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要: 研究了混凝土模拟孔溶液中钢筋在氯离子、硫酸根离子、氯离子-硫酸根离子共存、模拟海水等环境下钢筋腐蚀行为与演变规律, 并分析了钢筋在氯盐、硫酸盐作用下腐蚀产物。结果表明: 硫酸根离子的存在使得钢筋极化电阻进一步降低, 而腐蚀电流密度升高; 钢筋腐蚀电位与极化电阻演变呈现一定幂函数关系; 钢筋在氯离子、硫酸盐侵蚀作用下腐蚀产物种类无明显差别, 主要为纤铁矿、针铁矿、水铁矿、赤铁矿和方铁矿等。

关键词: 氯离子; 硫酸根离子; 钢筋; 腐蚀; 耐久性

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0413-07

网络出版时间: 2022-01-20



Corrosion Behavior of Steel Subjected to Different Corrosive Ions in Simulated Concrete Pore Solution

LIU Guojian^{1,2}, ZHU Hang^{1,2}, ZHANG Yunsheng^{3,4}, LIU Zhiyong³, SHE Wei³, YANG Lin⁵, LIU Cheng³

(1. School of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, Jiangsu, China;
2. Key Laboratory of Structural Engineering of Jiangsu Province, Suzhou 215011, Jiangsu, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;
4. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
5. School of Water Conservancy and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Corrosion behavior and evolution of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions subjected to different corrosive ions (*i.e.*, chloride, sulfate, chloride-sulfate, and simulate sea water) were investigated. Corrosion products induced with chloride and sulfate ions were also analyzed, respectively. The results show that the presence of sulfate ions in co-existence scenario of chloride-sulfate ions lead to a lower polarization resistance and a higher corrosion current density. The steel corrosion potential is correlated to the polarization resistance evolution as a power function relationship. Corrosion products induced by chloride and sulfate ions depicts a slight difference, mainly containing γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe(OH)₃, Fe₂O₃ and FeO.

Keywords: chloride ion; sulfate ions; steel reinforcement; corrosion; durability

氯盐是引起混凝土中钢筋锈蚀的主要原因之一。在海洋、盐渍土等环境中存在氯离子、硫酸根离子、镁离子等多种侵蚀性离子且浓度较高, 混凝土结构中钢筋电化学腐蚀情况更为严重^[1-3]。我国青海、新疆、内蒙古、宁夏、甘肃等地分布着 1 000 多

个盐湖, 其腐蚀离子浓度大约为海水的 5~10 倍, 主要包括氯离子、镁离子和硫酸根离子等。如我国青海的察尔汗盐湖中氯离子浓度高达 241 g/L, 硫酸根离子浓度为 6.23 g/L; 在其周围的超重盐渍土中, 氯离子浓度高达 220 g/L, 硫酸根离子浓度为 4.2 g/L^[4-5]。

收稿日期: 2021-04-04。 修订日期: 2021-11-03。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52008284); 江苏省高等学校自然科学基金面上项目(20KJB560004); 江苏省双创博士。

第一作者: 刘国建(1986—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2021-04-04. Revised date: 2021-11-03.

First author: LIU Guojian(1986—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: liuguojiande@gmail.com

对于氯盐和硫酸盐复合情况, 以往研究多关注于单一侵蚀介质对于钢筋混凝土侵蚀过程; 尤其硫酸盐侵蚀, 更多关注其对水泥基材料本身造成的物理化学破坏。而钢筋混凝土实际服役环境中氯盐和硫酸盐等多种侵蚀离子共存, 钢筋腐蚀受到复合离子作用。Al-Tayyib^[6]通过在钢筋混凝土试件中内掺硫酸盐和氯盐, 研究了其中钢筋随试件浸泡时间的腐蚀变化。研究表明, 硫酸根离子的存在一定程度上对钢筋存在腐蚀性, 但腐蚀作用低于氯离子。Pradhan^[7–8]研究了混凝土和模拟混凝土孔溶液中不同浓度比的氯离子和硫酸根离子对于钢筋腐蚀电位和腐蚀电流密度的影响。结果表明, 高浓度的硫酸钠抑制了钢筋腐蚀, 硫酸镁则加速了混凝土中钢筋的腐蚀。Dehwah^[9]同样采用了内掺氯盐和硫酸盐的方法, 研究混凝土中钢筋锈蚀, 结果显示硫酸盐的存在并未影响钢筋腐蚀的起始时间, 然而随着硫酸盐掺量的升高, 钢筋开始腐蚀后的腐蚀速率明显升高。Al-Amoudi^[10]对比研究了内掺硫酸盐和外掺硫酸盐两种情况下, 混凝土中钢筋的腐蚀演变。结果表明, 内掺的硫酸盐改变了水泥水化进程, 使得混凝土中孔溶液化学性质有所改变, 进而影响了钢筋腐蚀特性。硫酸盐外掺情况下, 钢筋混凝土并无明显腐蚀迹象; 而氯盐和硫酸盐共存外掺情况下, 钢筋腐蚀速率有所升高。此外, Haleem 在混凝土模拟孔溶液中进行了一系列研究工作^[11–13], 探索了氯盐和硫酸盐不同浓度、不同结合阳离子种类情况下钢筋腐蚀电位和腐蚀电流。结果表明, 单一硫酸盐侵蚀作用下, 钢筋腐蚀程度较氯离子腐蚀情况严重, 腐蚀电

流密度上升。

本工作中针对钢筋在不同侵蚀离子情况下的腐蚀行为和规律进行了研究, 包括单一氯盐腐蚀、单一硫酸盐腐蚀、氯盐-硫酸盐复合、模拟海水氯盐腐蚀, 分析了硫酸盐和氯盐-硫酸盐复合情况下钢筋腐蚀电位、腐蚀电流密度演变, 以期对钢筋混凝土结构在多种侵蚀离子作用下的设计、施工与维护提供科学依据。

1 实验

1.1 钢筋和腐蚀环境

从直径 16 mm 的钢筋上截取钢筋电极, 厚度 5 mm。钢筋各元素含量(质量分数, %): 0.20%碳元素, 0.55%硅元素, 1.42%锰元素, 0.028%硫元素, 0.026%磷元素, 其余为铁元素^[14–15]。每组取 3 个钢筋电极片作为平行样品, 分组如表 1 所示。将钢筋片一端横截面分别用 400#、800#、1 000#SiC 砂纸逐级打磨、抛光至镜面状态, 使用酒精和丙酮冲洗, 浸没于酒精中封存。腐蚀池容量为 450 mL, 侧面开孔面积 1 cm², 用螺旋装置将处理好的钢筋电极片固定, 则有 1 cm²暴露面与模拟孔溶液和后期腐蚀离子接触。配制饱和 Ca(OH)₂ 溶液并注入试验池中, 底部留少许固体 Ca(OH)₂ 作为缓冲物质。所用化学试剂 Ca(OH)₂、NaCl、Na₂SO₄ 等均为分析纯, 配制溶液时采用去离子水。根据前期试验探索, 钢筋在含有侵蚀性离子的模拟液环境中 24 h 后各腐蚀参数趋于稳定, 故选择每 24 h 测试 1 次并添加侵蚀性离子。

表 1 样品编号与侵蚀介质
Table 1 Sample label and aggressive ions type

Solution	Sample No.	Experimental variable	Note
Cl	#1、#2、#3	Chloride ions	Incremental 0.01 mol/L/d
S	#4、#5、#6	Sulfate ions	Incremental 0.01 mol/L/d
Sea+S	#7、#8、#9	Fixed chloride+increasing sulfate	0.6 mol/L Cl ⁻ + incremental sulfate
Sea	#10、#11、#12	Fixed chloride	0.6 mol/L Cl ⁻

Note: Cl—chloride; S—sulfate; Sea—simulated sea water. An incremental of 0.01 mol/L each day as ions addition regime.

1.2 电化学测试

电化学工作站为美国普林斯顿 P4000, 采用经典三电极法进行测试。钢筋为工作电极, 饱和甘汞电极(Saturated calomel electrode, SCE)为参比电极, 铂电极为对电极。线性极化测试扫描电位±0.01 V vs. OCP, 扫描速率 10 mV/min。交流阻抗测试扰动电压为幅度 10 mv 的正弦电压信号, 扫描频率 10 mHz~

100 kHz。

1.3 XRD 测试

在钢筋表面刮取腐蚀产物粉末, 研磨并过 200 目筛, 60 °C 真空干燥 24 h, 置于热塑真空密封袋留存。X 射线衍射仪为 D8 Discover 型, Cu 靶(K_α, λ=0.154 06 nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 5°~85°, 扫描速率 0.3 s/step, 步长为 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 氯离子

图 1 为钢筋自腐蚀电位 E_{corr} 随氯离子添加量变化曲线。随加入氯离子量的增加, 钢筋腐蚀电位 E_{corr} 逐步降低, 向负方向移动, 腐蚀倾向逐渐增大。并且,

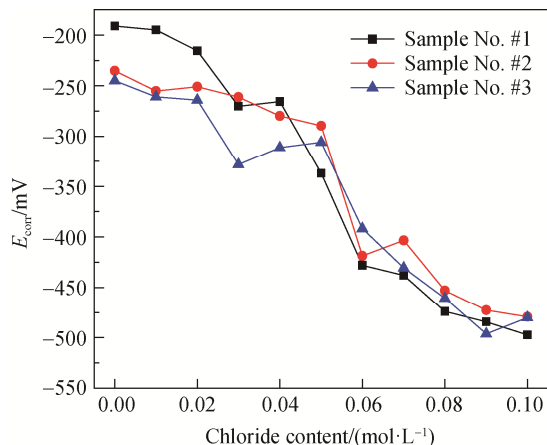


图 1 钢筋腐蚀电位(E_{corr})随氯离子含量演变

Fig. 1 Evolution of corrosion potential (E_{corr}) of specimens with additions of chloride ions

#1 钢筋在氯离子浓度为 0.04~0.05 mol/L 时, #2、#3 钢筋在氯离子浓度为 0.05~0.06 mol/L 时, E_{corr} 急剧下降。在碱性模拟混凝土孔溶液中, 钢筋 E_{corr} 的急剧降低可以认为是钢筋表面钝化膜破裂, 开始加速锈蚀的结果。因此, 钢筋临界氯离子浓度为 0.04~0.06 mol/L。值得注意的是, 平行的钢筋薄片电极均从同一根钢筋截取, 而临界氯离子浓度有所差别, 表明钢筋锈蚀具有一定随机性, 这种锈蚀随机主要与微观层面钢筋化学组分不均匀分布有关。

表 2 列出了钢筋极化电阻随氯离子浓度变化。随着氯离子逐步添加, 各试样极化电阻均呈现降低趋势, 表明钢筋表面腐蚀微区内电荷转移电阻减小, 易于腐蚀电流流动。更加明显的可以看出, 编号#1 钢筋电极的极化电阻数值出现数量级降低出现在氯离子浓度 0.04~0.05 mol/L 时, 由 21.5 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 8.16 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。类似的, 编号#2、#3 钢筋极化电阻数量级突变出现在氯离子浓度为 0.05 mol/L~0.06 mol/L 时, 分别降低了 1 个数量级。

表 2 极化电阻 R_p 随氯离子浓度变化

Table 2 Variations of R_p with different chloride contents

$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$

Sample No.	Chloride content / (mol·L ⁻¹)										
	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
#1	34.60	35.10	36.10	32.80	21.50	8.160	8.32	6.07	4.04	4.06	2.87
#2	432.00	600.00	719.00	387.00	438.00	287.00	10.40	9.76	11.30	14.80	14.10
#3	219.00	246.00	189.00	109.00	137.00	111.00	25.90	93.70	4.50	4.59	4.50

图 2 为钢筋腐蚀电流密度随氯离子含量增加的演变曲线。随氯离子添加量的不断增加, 腐蚀电流密度 I_{corr} 逐渐升高, 且氯离子浓度累积到一定程度时, 腐蚀电流密度 I_{corr} 剧增, 如#1 钢筋腐蚀电流密

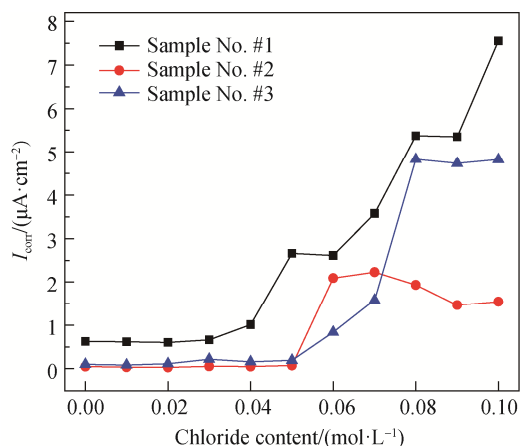


图 2 钢筋腐蚀电流密度(I_{corr})随氯离子含量演变

Fig. 2 Evolution of corrosion current (I_{corr}) of specimens with additions of chloride ions

度在氯离子浓度为 0.04 mol/L 时开始升高, 而#2、#3 钢筋腐蚀电流密度在 0.05 mol/L 时大幅升高。与自腐蚀电位 E_{corr} 演变规律相似, 两者的剧变都对应着钢筋表面钝化膜的破裂和钢筋锈蚀。由此, 可以认为由腐蚀电流密度 I_{corr} 得出的临界氯离子浓度在 0.04~0.06 mol/L 之间, 与自腐蚀电位 E_{corr} 所得结果相符。

一般而言, 电化学阻抗谱的高频区代表了电解液和电极表面电阻的整体信息, 而低频区的阻抗值对应于腐蚀过程的电化学反应的电荷转移阻力 (Charge transfer resistance, R_{ct})。图 3 所示为典型的钢筋电化学阻抗 Nyquist 谱随氯离子含量演变。由 Nyquist 谱拓扑结构可以看出, 模拟液中钢筋腐蚀 Nyquist 谱由一段容抗弧占主导地位^[16-18]。起始阶段, 预钝化使得钢筋钝化膜相对完整和致密, 表现为容抗弧曲率半径较大, 即与 X 轴交点可认为处于较远处。随着模拟液中 NaCl 量的不断增加, 钝化

膜受到氯离子攻击, 容抗弧拓扑结构呈逐渐收缩趋势, 容抗弧曲率半径逐渐减小。此过程反映了电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐变小, 对应的腐蚀电流密度逐渐增加。当氯离子浓度累加到 0.05 mol/L 和 0.06 mol/L 之间时, 容抗弧半径急剧减小, 表明钢筋的表面钝化膜开始破裂, 钢筋进入锈蚀加速过程。

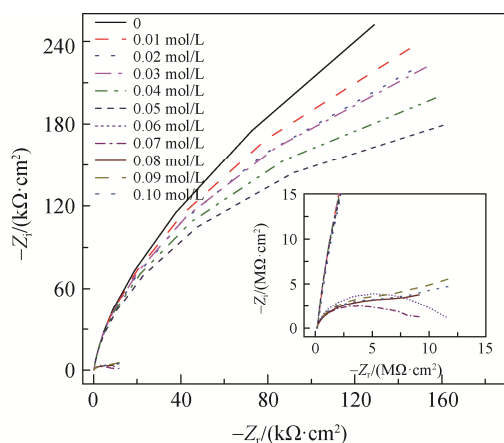


图3 钢筋电化学阻抗 Nyquist 谱随氯离子含量演变

Fig. 3 Evolution of Nyquist plots of specimens with additions of chloride ions

2.2 硫酸根离子

根据线性极化测试所得的自腐蚀电位 E_{corr} , 绘制钢筋电极的自腐蚀电位随硫酸根离子添加量的变化关系曲线, 如图 4 所示, 预钝化之后的钢筋腐蚀电位在 -239.4 mV 和 -332.5 mV 之间。随硫酸根离子不断加入, 各钢筋的 E_{corr} 逐渐减小, 即向负方向移动, 这表明硫酸根离子与氯离子类似, 同样对钢筋具有明显的腐蚀作用。此外, 3 个钢筋平行样均在硫酸根离子浓度为 0.02~0.03 mol/L 时出现较大幅度的 E_{corr} 下降趋势。试验结束时, 硫酸根浓度为 0.04 mol/L, 而此时钢筋腐蚀电位范围在 -537.1 mV 和 -492.4 mV 之间。

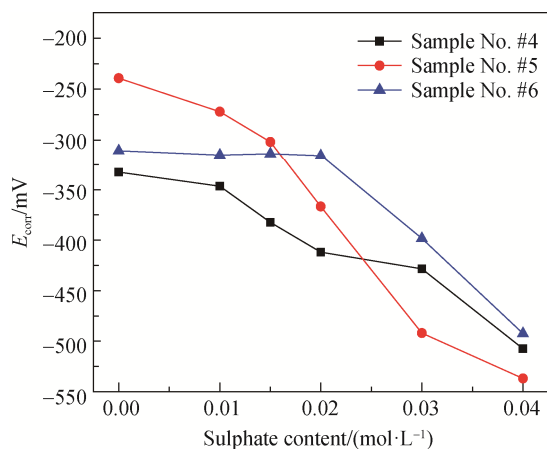


图4 钢筋腐蚀电位随硫酸根含量演变

Fig. 4 Evolution of E_{corr} of specimens with additions of sulfate ions

表 3 为钢筋极化电阻随硫酸根浓度变化数据。

由表 3 中各钢筋样品极化电阻值也可以看出, 随着硫酸根离子浓度逐步增加, 极化电阻值逐渐降低, 而钢筋的极化电阻值均在 0.02 mol/L 硫酸根离子浓度时大幅降低, 说明钢筋电极表面腐蚀微区内电荷转移阻力降低, 易于电化学反应的进行。

表 3 极化电阻随硫酸根浓度变化

Table 3 Variations of R_p with different sulfate contents

Sample No.	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$					
	Sulfate content/(mol·L ⁻¹)					
	0	0.01	0.015	0.02	0.03	0.04
#4	1 070.00	2 380.00	792.00	48.80	14.30	6.53
#5	303.00	282.00	332.00	276.00	31.50	6.54
#6	60.60	37.40	38.40	33.10	18.50	8.03

图 5 为钢筋腐蚀电流密度随硫酸根浓度演变曲线。与极化电阻变化规律相对应, 硫酸根离子浓度达到 0.02 mol/L 之前, 钢筋样品腐蚀电流密度变化平稳且维持在较低水平。当硫酸根浓度超过 0.02 mol/L 而达到 0.03 mol/L, 钢筋腐蚀电流密度增长速度明显加快。试验结束时钢筋腐蚀电流密度分别为 $3.33 \mu A/cm^2$ 、 $3.32 \mu A/cm^2$ 和 $2.71 \mu A/cm^2$ 。

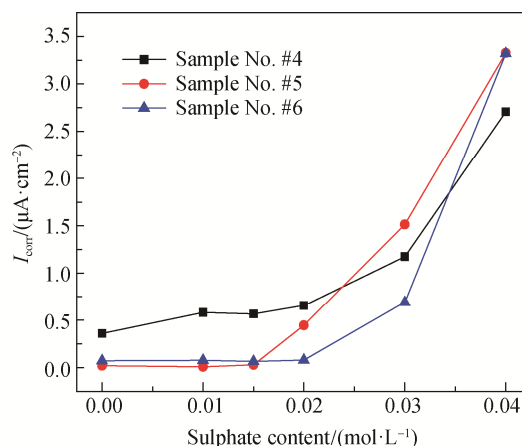


图5 钢筋腐蚀电流密度随硫酸根含量演变

Fig. 5 Evolution of I_{corr} of specimens with additions of sulfate ions

图 6 为典型钢筋电化学阻抗 Nyquist 谱随硫酸根含量变化曲线。由 Nyquist 谱随 Na_2SO_4 添加量变化趋势可以看出, Nyquist 谱容抗弧的半径一直处于较大的状态, 直到硫酸根离子浓度累加到 0.04 mol/L 时, 容抗弧的半径急剧减小, 这表明钢筋的表面钝化膜开始破裂, 钢筋进入锈蚀加速过程。

从上述钢筋腐蚀电位、极化电阻、腐蚀电流密度和电化学阻抗谱随硫酸根浓度变化规律可以看出, 硫酸根离子浓度达到 0.02 mol/L~0.03 mol/L 时, 上述监测参数均出现跃变现象。因此, 硫酸根离子

诱使钢筋侵蚀的浓度为 0.02 mol/L~0.03 mol/L。

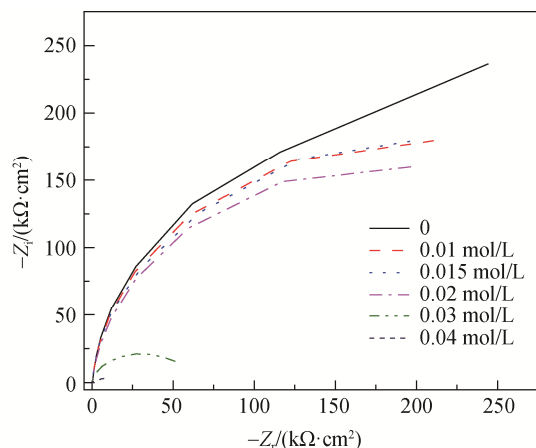


图 6 钢筋电化学阻抗 Nyquist 谱随硫酸根含量演变

Fig. 6 Evolution of Nyquist plot of specimens with additions of sulfate ions

2.3 氯离子-硫酸根复合

图 7 为各钢筋电极的腐蚀电位变化曲线。由图 7 可以看出, 在加入 3.5% NaCl 后, 各钢筋的自腐蚀电位 E_{corr} 均急剧降低, 达到 -500 mV 左右, 这表明在掺入硫酸根离子之前, 0.60 mol/L 浓度的氯离子侵蚀环境已使钢筋钝化膜破裂, 产生严重腐蚀倾向。编号#7、#8、#9 钢筋随着后续硫酸根离子的持续添加, 自腐蚀电位 E_{corr} 降低幅度减小, 其后腐蚀电位曲线趋于平缓。而编号#10、#11、#12 的钢筋电极随着浸泡暴露时间的增加, 自腐蚀电位 E_{corr} 变化幅度较小, 均稳定在 -490 mV 至 -540 mV 之间。

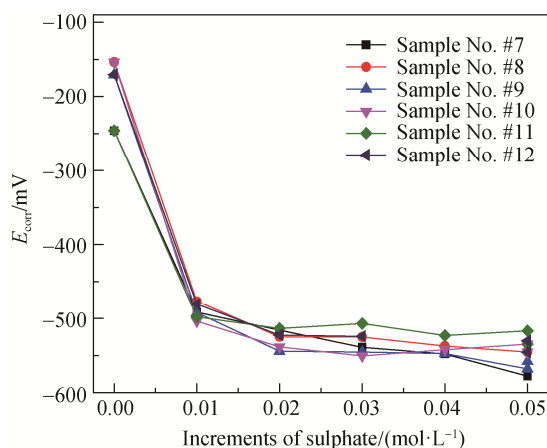


图 7 模拟海水环境下硫酸盐对钢筋腐蚀电位影响

Fig. 7 Evolution of E_{corr} at fixed chloride content with and without incremental sulfate

表 4 列出了模拟海水环境下硫酸盐对钢筋极化电阻值影响。编号#10、#11、#12 钢筋在初始模拟海水环境中的高浓度氯盐作用下极化电阻值大幅降低, 均出现数量级降低; 而后随着时间推移, 极化电阻值保持在 $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 数量级, 并在后期阶段降

低到 $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 数量级。而编号#7、#8、#9 的钢筋样品在初始阶段遭受模拟海水高浓度氯盐腐蚀后, 随着后续硫酸根离子浓度升高, 其极化电阻值持续降低。后期阶段, 编号#7、#8、#9 的钢筋样品平均极化电阻为 $4.63 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 远低于编号#10、#11、#12 钢筋平均极化电阻 $7.62 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

表 4 模拟海水环境下硫酸盐对钢筋极化电阻影响

Table 4 R_p at fixed chloride content with and without incremental sulfate

Sample No.	Sulfate content / (mol·L ⁻¹)						
	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
#7	621.00	10.90	8.13	7.10	5.79	5.38	5.25
#8	557.00	11.20	4.42	4.04	4.01	4.52	4.15
#9	869.00	10.20	4.35	3.97	3.76	3.94	3.99
#10	557.00	15.90	15.00	13.20	11.50	10.20	8.52
#11	621.00	13.30	14.00	13.30	11.00	8.87	7.81
#12	869.00	12.50	11.10	10.80	7.54	7.36	6.54

Note: Sample #7, #8 and #9 subjected to fixed chloride content and increasing sulfate; #10, #11 and #12 only subjected to fixed chloride.

图 8 为模拟海水环境下腐蚀时间对钢筋腐蚀电流密度影响和氯离子-硫酸根离子复合情况下钢筋腐蚀电流密度变化曲线。可以看到, 各钢筋样品腐蚀电流密度 I_{corr} 在掺入 3.5% NaCl 时即大幅升高。后续硫酸根离子的不断加入使得#7、#8、#9 的钢筋样品腐蚀电流密度 I_{corr} 均高于不掺硫酸根离子的编号#10、#11、#12 钢筋。由结果可以看出, 模拟海水中高浓度氯盐使得钢筋发生锈蚀且腐蚀速率较快, 而硫酸根离子的加入使得钢筋腐蚀倾向更加严重, 且腐蚀速率加剧^[19]。

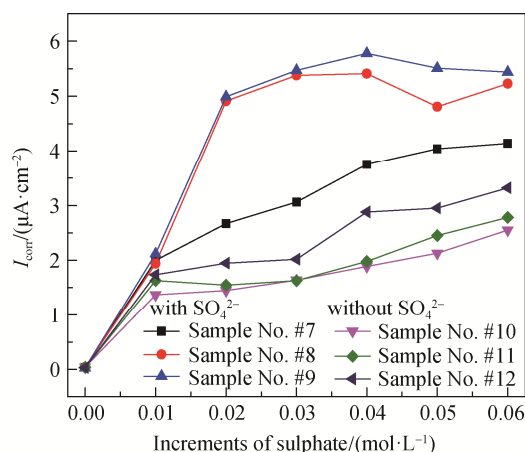


图 8 模拟海水环境下硫酸盐对钢筋腐蚀电流密度影响

Fig. 8 Evolution of I_{corr} at fixed chloride content with and without incremental sulfate

图 9 为模拟海水环境下持续增加的硫酸根离子浓度对钢筋电化学阻抗 Nyquist 图影响规律。可以明显看到, 钢筋在预钝化后的电化学阻抗谱容抗弧

曲率半径较大,随着暴露于模拟海水氯盐环境中,阻抗谱容抗弧急剧收缩,出现明显腐蚀倾向。随着后续硫酸盐的不断加入,容抗弧曲率半径持续降低,意味着硫酸盐的加入继续加大了钢筋的腐蚀倾向,加剧了钢筋腐蚀速率。

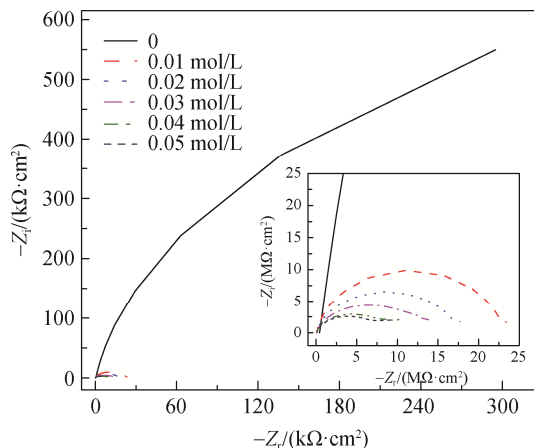


图9 模拟海水环境下硫酸根对钢筋电化学阻抗 Nyquist 谱影响规律

Fig. 9 Typical Nyquist plots of specimen at fixed chloride content with and without incremental sulfate

综合上述试验规律,钢筋在模拟海水氯盐存在的情况下,表面钝化膜会快速受到破坏,而硫酸根离子的掺入进一步加剧钢筋的锈蚀。值得注意的是,由于钢筋的电极电位不仅受电极表面阴、阳极反应平衡电位的影响,同时还受电极表面电化学活性物质种类、浓度等因素影响,电极电位变化与腐蚀速率变化对应存在一定偏差。而处于腐蚀状态下的钢筋电极,较低的电极电位值也可能是电极表面出现氧浓差极化的结果。

2.4 腐蚀电位与极化电阻

图10为饱和氢氧化钙模拟混凝土孔溶液中钢筋在各种侵蚀环境下的腐蚀电位 E_{corr} 和极化电阻 R_p 关系。直观来看,当钢筋腐蚀电位处于较高值时,即 E_{corr} 靠近正方向,此时钢筋极化电阻往往处于较高数值,意味着系统中钢筋腐蚀风险低,且腐蚀速率处于较低水平^[20]。当钢筋腐蚀电位逐渐降低、移向负方向,极化电阻迅速降低。当腐蚀电位低于 -400 mV 时,极化电阻值数量级降低到 $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 及以下水平。经过拟合分析可知,作为因变量的钢筋极化电阻 R_p 与作为自变量的钢筋腐蚀电位 E_{corr} 呈指数函数关系,如式(1):

$$R_p(E) = R_0 \cdot e^{\lambda E} \quad (1)$$

式中: R_0 值为 $2.777 \times 10^7 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$; λ 值为 $1.675 \times 10^{-2}/\text{mV}$; 相关性系数 R^2 为 0.99。

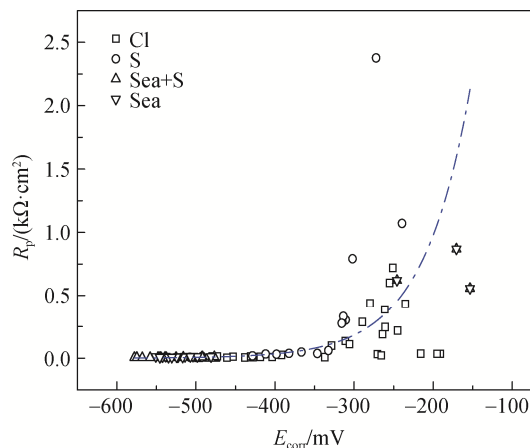


图10 模拟液中钢筋腐蚀电位与极化电阻关系

Fig. 10 Relationship between E_{corr} and R_p of samples in simulated concrete pore solution

2.5 腐蚀产物

图11为钢筋氯离子、硫酸根腐蚀产物 XRD 谱对比。二者主要衍射峰位置基本相同,腐蚀产物化学种类无明显差别。氯离子腐蚀产物和硫酸根腐蚀产

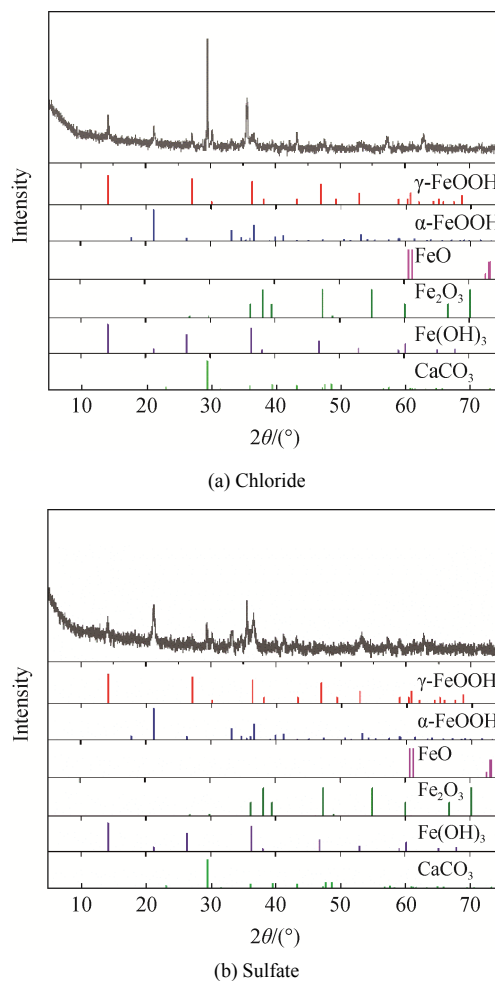


图11 钢筋受氯离子、硫酸根腐蚀产物 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of corrosion products induced by chloride and sulfate

物内均含有纤铁矿(lepdocrocite) γ -FeOOH、针铁矿(goethite) α -FeOOH、水铁矿(ferrihydrite) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、赤铁矿(hematite) Fe_2O_3 、方铁矿(wustite) FeO 。此外,在氯离子、硫酸根腐蚀产物中均有碳酸钙相 CaCO_3 存在,这主要是由于部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 留存在疏松多孔的腐蚀产物中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在样品处理过程中发生碳化。

3 结论

针对饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔溶液中钢筋腐蚀行为和规律展开了研究,探明了不同侵蚀性介质下钢筋腐蚀电位、极化电阻、腐蚀电流密度和电化学阻抗谱演变,分析了钢筋在氯盐和硫酸盐作用下腐蚀产物,结果表明:

1) 模拟液中钢筋在氯离子侵蚀下临界氯离子浓度为 $0.04\sim 0.06\text{ mol/L}$,而在硫酸盐侵蚀作用下临界浓度为 $0.02\sim 0.03\text{ mol/L}$ 。氯离子-硫酸盐复合侵蚀环境中,硫酸根离子的存在使得钢筋极化电阻进一步降低,而腐蚀电流密度升高,表明硫酸根离子提高了钢筋腐蚀速率和腐蚀风险。

2) 模拟液中钢筋腐蚀电位和极化电阻/腐蚀电流密度存在一定关联性,可通过腐蚀电位演变规律半定量的预测钢筋极化电阻或腐蚀电流密度,判断钢筋腐蚀状态。

3) 钢筋在氯离子、硫酸盐侵蚀作用下,腐蚀产物衍射峰位置基本相同,腐蚀产物种类无明显差别,主要为纤铁矿、针铁矿、水铁矿、赤铁矿和方铁矿等。

参考文献:

- [1] ALONSO C, ANDRADE C, CASTELLOTE M, et al. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(7): 1047-1055.
- [2] 金祖权, 冯光岩, 姜玉丹. 利用丝束电极技术研究海洋环境下裂缝混凝土中钢筋的锈蚀[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(11): 1791-1800.
JIN Zuquan, FENG Guangyan, JIANG Yudan. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(11): 1791-1800.
- [3] 吴彰钰, 余红发, 麻海燕, 等. 全珊瑚混凝土中钢筋锈蚀的氯离子阈值研究[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(5): 1078-1085.
WU Zhangyu, YU Hongfa, MA Haiyan, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2020, 23(5): 1078-1085.
- [4] 余红发. 盐湖地区高性能混凝土的耐久性、机理与使用寿命预测方法[D]. 东南大学, 2004.
YU Hongfa. Study on high performance concrete in salt lake: durability, mechanism and service life prediction(in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2004.
- [5] 金祖权. 西部地区严酷环境下混凝土的耐久性与寿命预测[D]. 东南大学, 2006.
JIN Zuquan. Durability and service life prediction of concrete exposed to harsh environment in West of China(in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2006.
- [6] AL-TAYYIB A J, KHAN M S. Effect of sulfate ions on the corrosion of rebars embedded in concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 1991, 13(2): 123-127.
- [7] SHAHEEN F, PRADHAN B. Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 91: 73-86.
- [8] SHAHEEN F, PRADHAN B. Effect of chloride and conjoint chloride-sulfate ions on corrosion of reinforcing steel in electrolytic concrete powder solution (ECPS)[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 101: 99-112.
- [9] DEHWAH H A F, MASLEHUDDIN M, AUSTIN S A. Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes[J]. *Cem Concr Compos*, 2002, 24(1): 17-25.
- [10] AL-AMOUDI O, RASHEEDUZZAFAR A A, MASLEHUDDIN M, et al. Influence of sulfate ions on chloride-induced reinforcement corrosion in portland and blended cement concretes[J]. *Cem Concr Aggreg*, 1994, 16(1): 3-11.
- [11] HALEEM S M A E, AAL E E A E, WANEES S A, et al. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(12): 3875-3882.
- [12] HALEEM S M A E, WANEES S A E, AAL E E A E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel. IV. Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(5): 1675-1683.
- [13] HALEEM S M A E, ABD E W S, BAHGAT A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions[J]. *Corros Sci*, 2013, 75: 1-15.
- [14] LIU G, ZHANG Y, NI Z, et al. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 115: 1-5.
- [15] LIU G, ZHANG Y, WU M, et al. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 157: 357-362.
- [16] LI C, JIANG L. Effect of flue gas desulfurization gypsum addition on critical chloride content for rebar corrosion in fly ash concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 286: 122963.
- [17] 左晓宝, 邹帅, 李向南, 等. 氯盐环境下粉煤灰-混凝土中钢筋的锈蚀过程[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(4): 877-881.
ZUO Xiaobao, ZOU Shuai, LI Xiangnan, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2020, 23(4): 877-881.
- [18] 韦建刚, 卞学海, 黄伟, 等. 用电化学方法评价海砂超高性能混凝土中钢筋钝化行为[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8): 1223-1232.
WEI Jiangang, BIAN Xuehai, HUANG Wei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(8): 1223-1232.
- [19] LIU G, ZHANG Y, WU M, et al. Electrochemical analysis of carbon steel corrosion induced by chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2018, 13: 6248-6258.
- [20] KOGA G Y, ALBERT B, NOGUEIRA R P. Revisiting the ASTM C876 standard for corrosion of reinforcing steel: On the correlation between corrosion potential and polarization resistance during the curing of different cement mortars[J]. *Electrochem Commun*, 2018, 94: 1-4.