

氯离子浓差对混凝土中钢筋锈蚀的影响

耿俊迪, 蒋 义, 姚森元, 柳俊哲*

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 研究了存在氯离子浓差的混凝土中钢筋表面的腐蚀面积率、失重率和宏电池腐蚀特征, 并与均匀氯离子浓度相比较, 阐明了在混凝土内存在氯离子浓差作用下钢筋表面的腐蚀机理。结果表明: 钢筋表面存在氯离子浓差相对于均匀浓度腐蚀严重, 浓差越大坑蚀越显著; 因氯离子浓差在钢筋表面形成的大阴极小阳极比小阴极大阳极腐蚀更为严重, 2 种形式的宏电池腐蚀均比均匀腐蚀明显; 并且, 泌水作用加剧了混凝土内钢筋腐蚀。

关键词: 钢筋混凝土; 氯离子浓差; 阴阳两极面积比; 宏电池腐蚀

中图分类号: TU528.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 06-0073-05

钢筋锈蚀是混凝土结构耐久性的最重要组成部分, 虽已有很多学者对钢筋的锈蚀机理、防止钢筋锈蚀的措施、钢筋混凝土寿命的预测模型等进行了研究, 但主要针对的是均匀分布于混凝土中氯离子含量对钢筋锈蚀的影响^[1-3]。北方地区的冬季为了保证道路畅通, 需要用到除冰盐, 其主要成分仍以氯盐为主, 在撒除冰盐的同时, 大量的氯离子渗入混凝土, 产生不均匀浓度分布, 引发钢筋腐蚀; 在沿海地区, 近海结构长期暴露于海水中, 不可避免地遭受海水氯离子的侵蚀, 从而存在一定的浓度差, 导致钢筋腐蚀^[4-8]。可见, 海工混凝土结构或撒除冰盐混凝土结构中氯离子含量分布大多是不均匀的^[9-11]。闫加利等研究了亚硝酸根离子浓差作用对钢筋锈蚀的影响, 明确了 NO_2^- 存在浓差时对钢筋混凝土腐蚀的影响^[12]。

本文通过不同氯离子浓差作用下, 混凝土中钢筋表面的腐蚀面积率、失重率和宏电池腐蚀特征研究, 评价在氯离子浓差作用下混凝土中钢筋的锈蚀机理。

1 实验方案

1.1 原材料

选取直径 13 mm、长度 390 mm 的光圆钢筋, 埋

入试件之前将其用柠檬酸钠去除钢筋表面的钝化膜, 并除去油污, 放入干燥箱烘干使用^[13-14]。

水泥为浙江宁波海螺水泥有限公司生产的普通 P.O42.5 硅酸盐水泥; 河砂为中砂, 细度模数 2.27, 含水率 0.67%; 石子为宁波地区采石场的碎石, 粒径为 5~10 mm; 混凝土质量配合比为: 水泥: 砂: 石子: 水=1:2.53:3.6:0.6。

1.2 试件制备

制作 2 组 100 mm×100 mm×400 mm 的混凝土试件, 并将均匀氯离子浓度的试件作为氯离子浓差条件下试件的对照组。在试件两侧建立一定的氯离子浓差, 同时考虑阴极与阳极面积之比对宏电池腐蚀的影响, 埋入混凝土钢筋的阴、阳两极面积之比设计为 3:1 和 1:3。混凝土试件在均匀腐蚀条件下氯离子质量浓度见表 1。

表 1 基于均匀氯离子质量浓度的钢筋腐蚀设计

混凝土试件	氯离子质量浓度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
U0	0
U1	1
U2	2
U3	3
U4	4

混凝土试件在不均匀腐蚀条件下左右两侧的

收稿日期: 2016-11-02.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51478227); 宁波市重大择优委托科技计划项目(2013C51006)。

第一作者: 耿俊迪(1992-), 男, 浙江丽水人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性。E-mail: jundigeng@163.com

*通信作者: 柳俊哲(1964-), 男, 黑龙江五常人, 博导/教授, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性。E-mail: liujunzhe@nbu.edu.cn

氯离子质量浓度见表 2。其中, A0~A4 混凝土试件的阴、阳面积比 1:3, C0~C4 混凝土试件的阴、阳面积比 3:1。

表 2 基于氯离子质量浓度差的钢筋腐蚀设计

混凝土试件	左侧氯离子 质量浓度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	右侧氯离子 质量浓度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
A0	0	1
A1	0	2
A2	0	3
A3	0	4
A4	2	4
C0	1	0
C1	2	0
C2	3	0
C3	4	0
C4	4	2

试件成型时, 先浇筑面积大的一侧, 待混凝土初凝后再浇筑另外面积小的一侧。脱模后, 试件两端用环氧树脂涂抹覆盖, 以防止钢筋端部暴露在空气中产生腐蚀, 再用塑料薄膜包裹, 并在常温标准养护条件下封闭养护 360 d, 然后劈裂混凝土取出钢筋, 观测其表面腐蚀情况, 并测出腐蚀面积率和失重率, 从而评价其锈蚀程度。

1.3 混凝土的制作及养护

混凝土试件的形状与尺寸如图 1 所示, 试件在成型 1 d 后脱模, 在 20°C 的温度下室内养护 28 d 后用 60°C , 98% 相对湿度的高温高湿条件下加速钢筋腐蚀, 在养护过程浇筑面始终朝上。

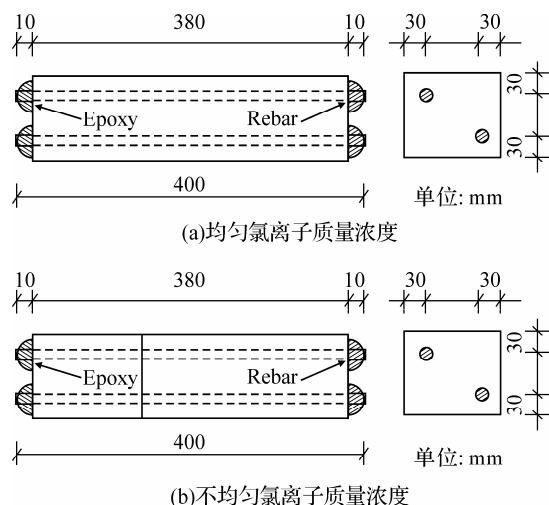


图 1 混凝土试件形状与尺寸

1.4 测定钢筋失重率和腐蚀面积率的方法

混凝土试件养护后, 每 3 个月测定 1 次钢筋腐蚀率和失重率。

腐蚀面积率的测定方法^[14]: 将混凝土劈裂取出钢筋, 用透明硫酸试纸描出并涂黑腐蚀部分, 求出其面积, 通过下式计算钢筋腐蚀面积率。

$$\text{腐蚀面积率}(\%) = \frac{\text{腐蚀面积}}{\text{钢筋表面积}} \times$$

$$100. \quad (1)$$

钢筋失重率的测定方法^[14]: 将混凝土劈裂取出的钢筋浸泡在 10% 质量浓度的柠檬酸铵溶液除锈, 并通过下式计算失重率。

$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{钢筋原来质量} - \text{除锈后钢筋质量}}{\text{钢筋原来质量}} \times 100. \quad (2)$$

2 试验结果与分析

2.1 氯离子浓差对钢筋宏电池腐蚀的影响

混凝土试件在不同氯盐掺量下的腐蚀面积率如图 2 所示。由图可见, 试件钢筋腐蚀面积率随着氯离子质量浓度的增加, 钢筋锈蚀越显著。当不含氯离子时, 钢筋腐蚀面积率 0%, 当氯离子掺量为 $4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率达到 68.79%, 且每个试件上部钢筋锈蚀均比下部钢筋锈蚀严重。试件 U0~U4 混凝土试件的钢筋失重率如图 3 所示。由图可见, 试件钢筋失重率随着氯离子质量浓度的增加而增加。当不掺入氯离子时, 钢筋失重率仅为 2.6%, 当氯离子掺量为 $4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 钢筋失重率达到 18.7%, 且每个试件上部钢筋失重率均比下部钢筋失重大。试件 A4、C4 的钢筋腐蚀均比 U4 试件严重, 试件 A4、C4 的氯离子添加量均小于 U4, 但无论是腐蚀面积率还是失重率均比 U4 高。由此

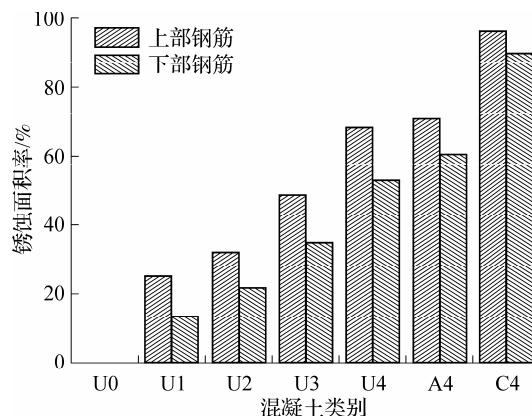


图 2 钢筋腐蚀面积率

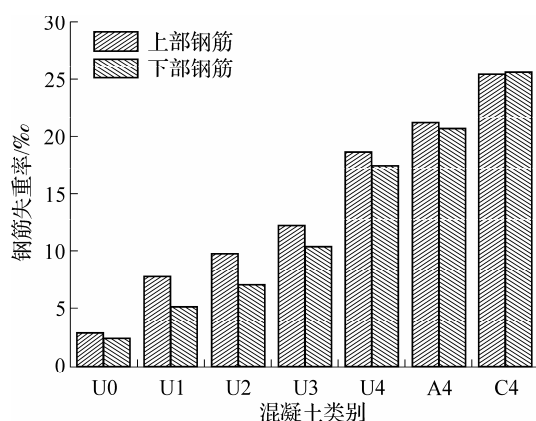


图3 钢筋失重率

可见, 当氯离子掺量不均匀时与同等氯离子掺量下的均匀腐蚀更为严重。

一般来说, 钢筋在混凝土孔溶液的碱性环境下, 表面会形成氧化膜, 以保护钢筋免受腐蚀。一旦氯离子进入混凝土内部, 由于部分钝化膜破坏, 导致钢筋表面不同部位之间出现电位差, 形成阳极和阴极, 宏电池腐蚀开始。当混凝土孔溶液中氯离子含量更多时, 离子搬运作用越明显, 加速了去极化作用, 所以氯离子含量越多对钢筋的腐蚀越严重。

实验中, 混凝土试件在制作时均在震动台上震密, 其结构在震动时因为各种材料比重不同, 震动后的数小时内, 因为水平钢筋阻挡水分上升, 导致水分在钢筋下积聚, 在混凝土硬化后形成空隙。当产生空隙后, 水平钢筋上下形成了较强的宏电池电流, 加剧了钢筋腐蚀, 且腐蚀电流的大小会随着空隙的增大而增大, 所以同一根钢筋其底部腐蚀比上部腐蚀更严重。由于泌水作用, 在混凝土成型过程中, 氯离子随毛细孔水上浮, 所以大量的离子积聚在混凝土上部。而钢筋底部离子含量同样较高的原因是由于上浮离子在钢筋作用下阻挡了水的泌水通路, 增加了底部的离子浓度。钢筋底部的氯离子浓度增加, 易使钢筋底部由于电化学作用而加速了钢筋腐蚀。所以在同一试件中, 浇筑震动时位于上部的钢筋比位于下部的钢筋腐蚀更严重; 而当掺入的氯离子浓度比较小时, 由于泌水作用上浮的氯离子比例会显得越高, 这样上部钢筋和下部钢筋的腐蚀程度差别越大; 随着氯离子浓度的增加, 上、下钢筋腐蚀程度差别越小。由于氯离子泌水作用在钢筋底部积聚, 所以加速钢筋宏

电池腐蚀, 即随着氯离子的掺入, 同一根钢筋下表面比上表面腐蚀更为严重, 且随着浓度的增加腐蚀越严重。由此, 除了氯离子的添加量直接决定腐蚀程度以外, 还跟施工方法、水灰比、混凝土密实度等诸多因素有关^[15-18]。

2.2 阴、阳两极面积比对钢筋腐蚀的影响

在混凝土试件两侧建立一定的氯离子浓差, 由于未掺入氯离子的一侧钢筋表面锈蚀很少(即假设不锈蚀), 则钢筋腐蚀面积率均表示掺入氯离子一侧钢筋的腐蚀率。当混凝土试块 1/4 侧掺入氯离子时, 相对腐蚀面积率=腐蚀面积率/0.25; 当混凝土试块的 3/4 侧掺入氯离子时, 相对腐蚀面积率=腐蚀面积率/0.75; 同样的相对失重率=失重率/0.25 (或 0.75)。

钢筋表面存在氯离子浓差时的相对腐蚀面积率如图 4 所示。由图可见, 当钢筋两侧阴阳两极面积比为 3:1 时, 钢筋腐蚀最为严重。氯离子掺量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率也达到 42.6%; 氯离子掺量为 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率为 99.4%。当钢筋两侧阴阳两极面积之比为 1:3 时, 也比钢筋两侧阴阳两极面积之比为 1:1 时的钢筋腐蚀情况更为严重。氯离子掺量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率也达到 27.7%; 氯离子掺量为 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率为 75.6%。而均匀腐蚀条件下, 钢筋在氯离子掺量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率为 25.3%; 钢筋在氯离子掺量为 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋腐蚀面积率为 68.8%。

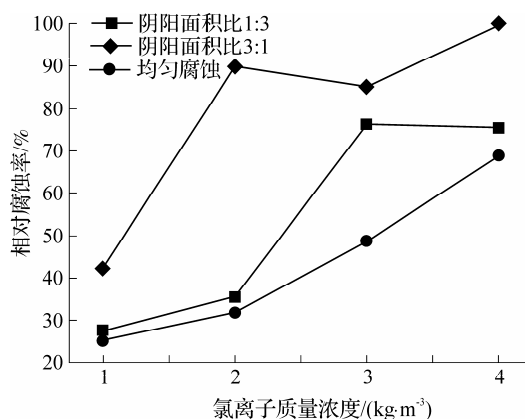


图4 钢筋随氯离子掺量变化的相对腐蚀率

钢筋的相对失重率如图 5 所示。由于未掺入氯离子的一侧钢筋表面锈蚀很少(即假设不锈蚀), 则钢筋的相对失重率均表示掺入氯离子一侧的钢筋

的失重率。由图可见,当钢筋两侧的阴阳两极面积之比为 3:1 时,钢筋腐蚀情况最为严重。氯离子掺量 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,钢筋失重率也达到 23.9%;氯离子掺量为 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,钢筋失重率为 57.8%。当钢筋两侧的阴阳两极面积比为 1:3 时,也比钢筋两侧阴阳两极面积比为 1:1 时的钢筋腐蚀严重。氯离子掺量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,钢筋失重率也达到 15.9%;氯离子掺量为 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,钢筋失重率为 37.2%。而均匀腐蚀条件下,钢筋在氯离子掺量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,钢筋相对失重率为 13.9%;钢筋在氯离子掺量为 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,钢筋相对失重率为 26.6%。

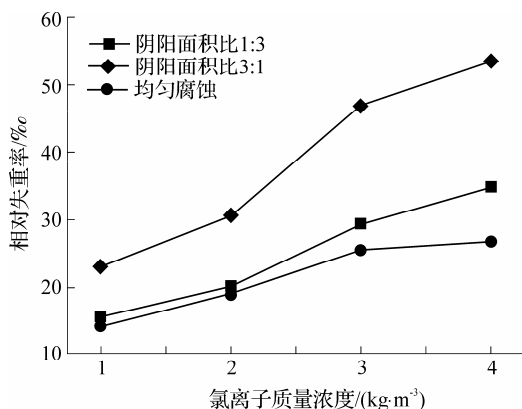


图5 钢筋随氯离子掺量变化的相对失重率

从钢筋腐蚀率、相对失重率和钢筋表面可以看出,小阳极大阴极比大阳极小阴极腐蚀更易腐蚀。当氯离子有浓差时,钢筋腐蚀主要集中在阳极区,且更容易表现为坑蚀。混凝土有氯离子存在时,会促进钢筋腐蚀,所以掺氯离子钢筋腐蚀会更严重,且随着氯离子含量的增加,腐蚀越严重。如果钢筋表面存在均匀低浓度的氯离子,则引起的腐蚀主要表现为均匀腐蚀;当钢筋表面的氯离子存在浓度差时,则会引起局部腐蚀。

若阳极面积很小,钢筋腐蚀很快。这是因为相对于一个很小的腐蚀面积,当阳极失去电子时,腐蚀电流将会很大,且大阴极不易极化,所以腐蚀加快。电偶腐蚀即为大阴极小阳极腐蚀,这种情况下的腐蚀通常为局部腐蚀,由于腐蚀是集中在某个点上,其周围的钝化膜没有破坏,那么腐蚀只能纵向深入,形成一个很小的阳极区。而钢筋表面则形成一个大的阴极,因为电化学反应过程中阴极和阳极反应均以相同速度进行,所以阳极面积越小阴极面积越大时,阳极区的腐蚀速率相对就异常快,

常会产生坑蚀。

若阳极面积较大时,相对于大阴极小阳极,腐蚀电流密度小很多,这种情况下腐蚀较慢。而且阴极面积较小时,极化也易发生,从而降低了腐蚀电流速率。所以阳极面积小、阴极面积大腐蚀更为严重。

在实际工程中,即使氯离子掺量均匀的情况下也可能产生小阳极大阴极腐蚀。例如当钢筋表面不光滑时,钢筋表面某个点最先发生锈蚀,成为小阳极,而其他表面在钝化膜的包裹下形成大阴极,这样腐蚀极易加快,形成坑蚀。所以钢筋腐蚀不仅和钢筋表面的氯离子浓度有关,也与钢筋表面光滑度、混凝土振捣等多种因素有关。

3 结论

(1)含氯盐钢筋混凝土因混凝土配合比、施工等多种原因引起的泌水作用使钢筋下表面比上表面腐蚀更为严重。

(2)混凝土中氯离子含量小且均匀时,钢筋腐蚀表现为均匀腐蚀;钢筋两侧氯离子存在浓差时比均匀腐蚀严重,浓差越大坑蚀越明显。

(3)由于氯离子浓差在钢筋表面形成的大阴极小阳极比小阴极大阳极腐蚀更显著,且2种形式的宏电池腐蚀均比均匀浓度下钢筋腐蚀严重。

参考文献:

- [1] 陈小平,王向东,李玉素,等. 氯离子环境下混凝土钢筋的锈蚀过程[J]. 腐蚀与保护, 2011, 32(3):190-194.
- [2] 施惠生,郭晓璐,张贺. 氯离子含量对混凝土中钢筋锈蚀的影响[J]. 水泥技术, 2009(5):21-25.
- [3] 薛焕,金祖权,王晓杰. 混凝土在海洋暴露过程中的氯离子渗透研究[J]. 海洋工程, 2015, 33(5):60-66.
- [4] LI Y S, SHEN H Y, SHAN W, et al. Flexural behavior of lightweight bamboo-steel composite slabs[J]. Thin-walled Structures, 2012, 53(2):83-90.
- [5] FLIS J, MANKOWSKI J, ZAKROCZYMSKI T, et al. Surface films on plasma nitrided stainless steel subjected to passivation treatments[J]. Corrosion Science, 1999, 41(7):1257-1272.
- [6] YE H L, YE T, JIN N G, et al. Influence of cracking on chloride diffusivity and moisture influential depth in concrete subjected to simulated environmental conditions [J]. Construction and Building Materials, 2013, 47(5):66-79.

- [7] 高远, 陆春华, 袁思奇, 等. 海工混凝土氯离子分布概率模型分析与应用[J]. 水利水运工程学报, 2016(1):37-43.
- [8] AÏT-MOKHTAR A, BELARBI R, BENBOUDJEMA F. Experimental investigation of the variability of concrete durability properties[J]. Cement & Concrete Research, 2013, 45(3):21-36.
- [9] FERNANDES I, NORONHA F, TELES M. Microscopic analysis of alkali-aggregate reaction products in a 50-year-old concrete[J]. Materials Characterization, 2004, 53(2/4):295-306.
- [10] LIU J Z, BA M F, DU Y G, et al. Effects of chloride ions on carbonation rate hardened cement paste by X-ray CT techniques[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122:619-627.
- [11] 毛金鸿, 金伟良, 李志远. 氯盐侵蚀钢筋混凝土桥梁耐久性提升及寿命[J]. 中国公路学报, 2016, 29(1):61-66.
- [12] 闫加利, 柳俊哲, 蒋义, 等. 亚硝酸根浓差作用下混凝土中钢筋的腐蚀特征[J]. 宁波大学学报(理工版), 2017, 30(2):95-100.
- [13] ZHANG Z W, LI Y S, LIU R. An analytical model of stresses in adhesive bonded interface between steel and bamboo plywood[J]. International Journal of Solids & Structures, 2015, 52:103-113.
- [14] 柳俊哲, 邢峰, 贺智敏, 等. 钢筋混凝土中亚硝酸根与氯离子的临界摩尔比[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4):615-620.
- [15] BERROCAL C G, LUNDGREN K, LÖFGREN I. Investigation on the influence of fibre reinforcement on chloride induced corrosion of RC structures[C]. 11th FIB International Phd Symposium in Civil Engineering, Japan: Tokyo, 2016: 303-310.
- [16] EBELL G, BURKERT A, FISCHER J, et al. Investigation of chloride-induced pitting corrosion of steel in concrete with innovative methods[J]. Materials & Corrosion, 2016, 67(6):583-590.
- [17] BA M F, QIAN C X, GAO G B. Nonlinear calculation of moisture transport in underground concrete[J]. Computer and Concrete, 2014, 13(3):361-375.
- [18] KOTEŠ P, VIČAN J, BRODNAN M, et al. Reliability of existing concrete bridges from the aspect of the reinforcement corrosion[J]. Key Engineering Materials, 2016, 691:119-128.

Effect of concentration difference of chloride ions on the corrosion of steel bar

GENG Jun-di, JIANG Yi, YAO Sen-yuan, LIU Jun-zhe*

(Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo, 315211, China)

Abstract: Corroded area rate, weight loss rate and the macro cell corrosion of rebars in concrete subjected to concentration difference of chloride ion were investigated. In order to evaluate the corrosion mechanism of rebars, the corrosion behaviour of rebars in concrete under different chloride concentration difference were contrasted with that of the concrete contaminated with uniform chlorine ion concentration. Results indicated that compared with the concrete contaminated with uniform chlorine ion concentration, the rebars corroded area are higher in concrete under different chloride ion concentration difference, and the rebars corroded area are also higher in concrete in large cathode small anode contrasted with that of the condition in large cathode small anode. Furthermore, both of rebars corroded area are more serious than uniform chlorine ion concentration.

Key words: reinforced concrete; chlorine ion concentration difference; area ratio of cathode and anode; macro cell corrosion

(责任编辑 章踐立)