

混凝土中钢筋脱钝的临界氯离子浓度研究

姚森元, 闫加利, 柳俊哲*, 耿俊迪
(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过对不同氯盐梯度钢筋混凝土加速腐蚀试验, 结合钢筋电位值、腐蚀面积率和失重率, 阐明了混凝土保护层厚度、水灰比与氧化皮对混凝土中钢筋脱钝的临界氯离子浓度的影响. 结果表明: 保护层厚度与钢筋脱钝的临界氯离子浓度正相关, 水灰比与钢筋脱钝的临界氯离子浓度负相关. 当水灰比为 0.5 时, 保护层厚度为 15 mm 的钢筋对应临界氯离子浓度为 0.1%, 保护层厚度 25 mm 的则为 0.2%; 水灰比 0.3 时, 保护层厚度 15 mm 的钢筋对应临界氯离子浓度为 0.5%, 保护层厚度 25 mm 的则为 0.6%. 钢筋表面自带灰黑色氧化皮能有效延缓钢筋锈蚀, 当同时处于 0.5 水灰比, 15 mm 保护层厚度时, 未去氧化皮的钢筋对应临界氯离子浓度为 0.4%.

关键词: 钢筋混凝土; 氯离子; 钝化膜; 钢筋腐蚀

中图分类号: TU528.0

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2018) 03-0083-06

一般钢筋置于高碱性的混凝土中, 表面会生成一层致密的钝化膜, 当混凝土中钢筋表面的氯离子含量达到临界浓度时, 其表面的钝化膜就会开始破坏, 进而导致钢筋锈蚀^[1-2]. 近年来, 关于临界 Cl^- 浓度的文献在国内外都有所报道, Hausmann 等认为混凝土孔溶液中 Cl^- 与 OH^- 物质的量比大于 0.61 时钢筋开始腐蚀, 此后众多学者对临界氯离子浓度进行了研究^[3-8]. 临界氯离子浓度的表达方式大体分为游离氯离子含量、总氯离子含量及 Cl^- 与 OH^- 物质的量比等, 现无统一的表达方式, 且不同学者得出的临界氯离子浓度分布范围非常广. 由于钢筋腐蚀的试验需要较长的腐蚀龄期, 很多腐蚀相关研究是在模拟混凝土孔溶液中进行, 以 $Ca(OH)_2$ 为主要成分的模拟孔溶液又产生很大误区, 得到的结论与实际混凝土不一致^[9-13]. 综上, 钢筋锈蚀临界氯离子浓度的研究取得了一定的成果, 但多是在基于 $Ca(OH)_2$ 为主要成分的混凝土模拟孔溶液中进行, 而关于混凝土中钢筋脱钝的氯离子临界值尚未达成共识.

本文主要研究实际混凝土中钢筋脱钝的临界

氯离子浓度, 为提高钢筋混凝土结构的耐久性和使用寿命提供理论依据.

1 实验

1.1 试件制备

原材料: 采用浙江宁波海螺水泥有限公司生产的强度等级 42.5 的普通硅酸盐水泥(C); 细度模数 2.27 的河砂(S); 粒径 5~10 mm 的碎石(G); 分析纯氯化钠; 自来水(W); HPB300 光圆钢筋, 混凝土保护层厚度选取为 15, 25 mm. 制备的混凝土试件尺寸为 100 mm×100 mm×400 mm. 为消除掺合料对钢筋锈蚀的影响, 采用基本混凝土配合比(表 1).

表 1 混凝土配合比

单位体积用量/(kg·m ⁻³)				配合比参数		
C	S	G	W	砂率/%	坍落度/cm	含气量/%
300	760	1 080	90/150	41	16	4

制作 2 种钢筋: ①直径为 10 mm 的 HPB300 光圆钢筋, 加工成长度为 400 mm 的试件, 并先后用打磨机和粗细砂纸对其表面进行打磨至钢筋表面光亮, 再用体积分数 95% 的酒精擦拭干净后放入

收稿日期: 2017-08-02.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal1g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51478227, 51778302); 宁波大学研究生科研创新基金(G17097).

第一作者: 姚森元(1992-), 男, 浙江余姚人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土耐久性. E-mail: yjdiancail@hotmail.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: 混凝土耐久性. E-mail: junzhehu@163.com

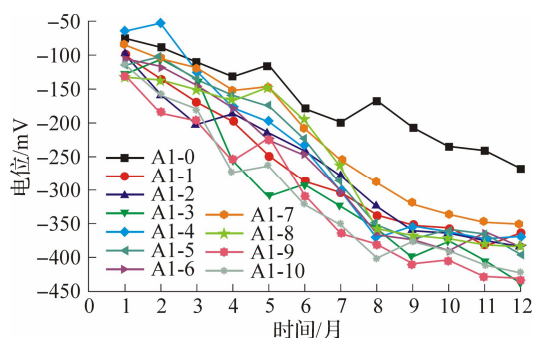


图2 去氧化皮钢筋在 15 mm 保护层中电位值

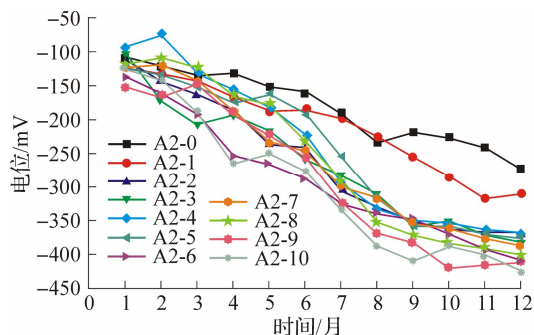


图3 去氧化皮钢筋在 25 mm 保护层中电位值

(2)水灰比为0.3的混凝土试件从第1个月到第12个月的数据如图4和图5所示。

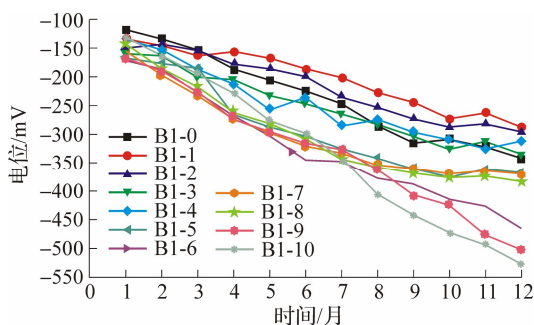


图4 去氧化皮钢筋在 15 mm 保护层中电位值

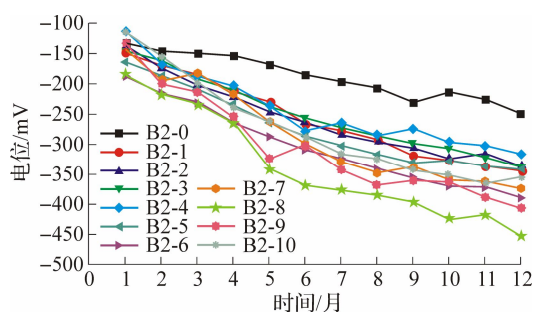


图5 去氧化皮钢筋在 25 mm 保护层中电位值

上图分别显示了A、B组试件各掺0~1.0%氯化钠后钢筋12个月内的自然电位值。易见,除未掺氯化钠的空白组钢筋的电位值变化较小,其余掺

入了氯化钠的试件中钢筋的电位值均大幅下降,且随着氯化钠的掺量增大,电位值下降愈快,说明钢筋腐蚀程度与混凝土中氯离子掺量呈正相关。

15 mm 保护层厚度钢筋电位值变化情况为: A1-0 钢筋的电位值始终变化不大,且12个月后电位值为-268 mV,未达到大概率锈蚀电位-350 mV,可判定12个月内此钢筋腐蚀概率较小。对于钢筋A1-1~A1-10,12月份时所有电位均低于-350 mV,可知这些钢筋均已腐蚀,且从7月份开始电位值逐渐低于-350 mV,说明随着氯化钠浓度的增加,钢筋腐蚀概率增加且腐蚀程度不断加剧。5~9月份之间,电位值下降的斜率最大,表明期间腐蚀速率较快,原因可能是此时正值夏季,温度和湿度的提升加剧了腐蚀。9月份之后,电位基本都低于-350 mV,表明所有掺入氯化钠的钢筋已腐蚀,之后进入秋冬季,温度逐渐降低,空气湿度减小,钢筋腐蚀速率减慢,因此后几个月电位值保持稳定。

25 mm 保护层厚度钢筋电位值随时间的变化情况与15 mm 保护层厚度钢筋类似,均随着时间延长,电位值呈下降趋势,但由于保护层较A1组厚,因此不同氯离子浓度下钢筋的电位值范围相对集中。其中,A2-0钢筋作为空白组,未处于氯盐环境,最低电位值为-273 mV,并没有达到钢筋的大概率锈蚀电位,可推测A2-0钢筋锈蚀概率较小。同理A2-1钢筋的最低电位为-316 mV,表明对于0.5水灰比的混凝土,当钢筋的保护层厚度为25 mm时,氯离子质量分数为0.1%也无法使钢筋锈蚀,即未达到使钢筋脱钝的氯离子浓度。而对于钢筋A2-2~A2-10,最终电位值均低于-350 mV,表明只要氯离子质量分数超过0.2%,便可使保护层厚度为25 mm的钢筋产生锈蚀。由图2和图3比较,可以发现A2组钢筋电位值降低斜率小于A1组斜率,说明钢筋的保护层越厚,越能保护钢筋并抑制钢筋锈蚀。

水灰比为0.3混凝土试件中钢筋的自然电位值随时间的变化情况:对于B1组钢筋(即保护层厚度为15 mm),当氯离子质量分数小于0.5%时,12个月中钢筋的电位值均未达到-350 mV,据此可推测钢筋B1-0~B1-4锈蚀概率较小。此外,氯离子质量分数大于0.5%时,锈钢筋的电位值从8月份开始才降至-350 mV,腐蚀速率远低于0.5水灰比混凝

土试件中钢筋的腐蚀速率, 氯离子质量分数达到 0.9% 以上时, 钢筋腐蚀速度才有所增大. 而对于 B2 组钢筋(即保护层厚度为 25 mm), 钢筋电位值下降的斜率较小, 即相对于前面几组钢筋, B2 组钢筋锈蚀速度较慢, 氯离子质量分数高于 0.6% 时, 钢筋才开始锈蚀. 即保护层厚度的增大可降低相同氯盐掺量的钢筋锈蚀概率, 这与图 2、图 3 对比得出结论也是一致的.

由上述各图对比可知, 0.3 水灰比的混凝土试件表现出了比 0.5 水灰比更好的抗氯盐腐蚀性能. 其原因是由于 0.3 水灰比的混凝土结构较 0.5 水灰比的混凝土致密, 使氧气和水进入混凝土试件到达钢筋表面更为缓慢. 因此在氯离子浓度相同的情况下, 水灰比越小, 越能延缓氧气和水到达钢筋表面的时间, 从而延缓钢筋锈蚀.

2.1.2 未去氧化皮钢筋在混凝土中的自然电位

水灰比为 0.5 的混凝土试件从第 1 个月到第 12 个月的自然电位数据如图 6 和图 7 所示.

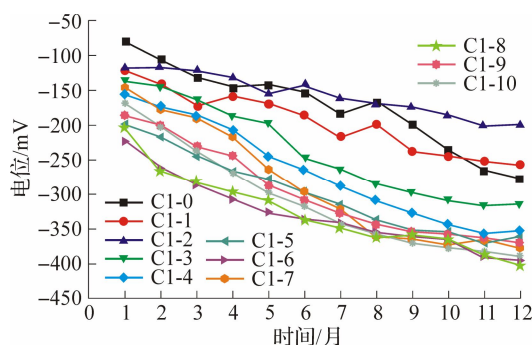


图 6 未去氧化皮钢筋在 15 mm 保护层中电位值

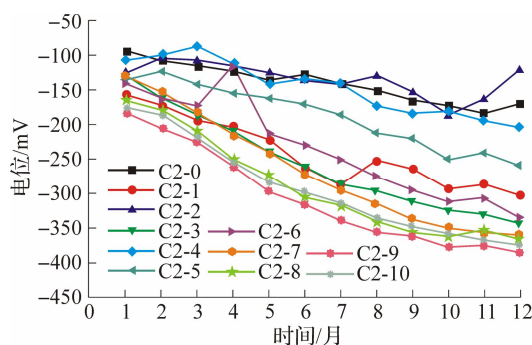


图 7 未去氧化皮钢筋在 25 mm 保护层中电位值

上图分别显示了 C 组试件各掺 0~1.0% 氯化钠后不同保护层厚度钢筋 12 个月内的自然电位值. 可见对于未去氧化皮的钢筋也出现类似的规律, 随着时间的推移, 电位值均呈降低的趋势. 图 6 显

示了 0.5 水灰比混凝土试件中 15 mm 保护层厚度的钢筋在不同氯离子浓度下的电位值随时间的变化情况. C1-0~C1-2 组钢筋电位值在 12 个月中, 电位值下降不明显, 表明钢筋尚未开始腐蚀. 而对于 C1-3 组钢筋, 电位下降趋势较大, 但最低电位值为 -316 mV, 尚未达到 -350 mV, 说明氯离子质量分数为 0.3% 时仍不能使钢筋锈蚀. 当掺入氯离子质量分数大于 0.4% 时, 8 月份部分钢筋的电位值开始低于 -350 mV, 表示钢筋开始脱钝, 进入腐蚀期, 且后期电位值逐渐稳定, 说明钢筋腐蚀速率逐渐减慢. 图 7 为保护层厚度为 25 mm 钢筋的电位值变化情况, 只有当氯离子质量分数达到 0.7% 时才能使钢筋腐蚀. 且到 9 月份的时候, 钢筋电位值开始低于 -350 mV, 说明钢筋的保护层越厚, 越能抑制钢筋锈蚀以保护钢筋.

2.2 混凝土中钢筋的腐蚀面积率和失重率

通过劈裂实验将混凝土试件中的钢筋取出观察, 发现随着氯离子浓度的增大, 各组钢筋腐蚀越严重. 根据实验数据, 做出各组钢筋在不同条件下随氯离子浓度的腐蚀变化规律, 如图 8 和图 9 所示.

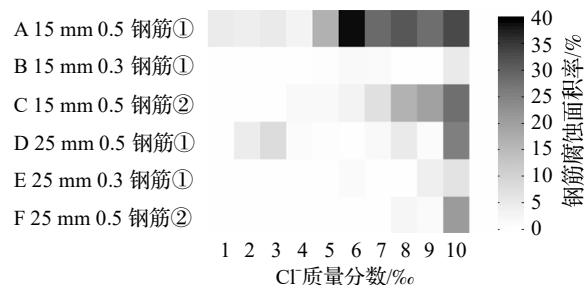


图 8 不同条件下试块钢筋腐蚀面积率

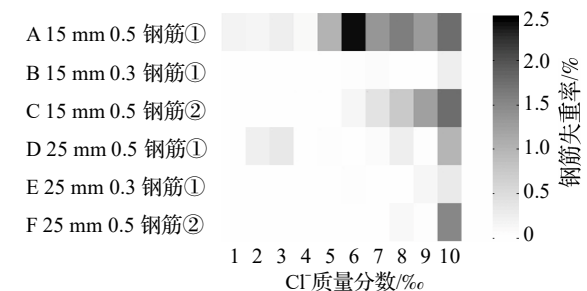


图 9 不同条件下试块钢筋失重率

图 8 和图 9 显示了水灰比分别为 0.3, 0.5; 混凝土保护层厚度为 15, 25 mm; 是否去除钢筋表面原始氧化皮 3 种变量下的各组混凝土试块 360 d 后的钢筋腐蚀面积率和失重率的变化规律, 结合两者可以综合评价钢筋的锈蚀情况. 可见只要钢筋脱

钝开始腐蚀之后,无论是哪种条件下,随着氯离子浓度的增大,钢筋的腐蚀情况均越严重。

由图中腐蚀趋势可知,当混凝土保护层厚度为15 mm时,对于0.5水灰比混凝土中已去氧化皮的钢筋,0.1%的氯离子就可以使其脱钝;对于0.3水灰比混凝土中已去氧化皮的钢筋,使其脱钝的临界氯离子质量分数为0.5%;而对于0.5水灰比中未去氧化皮的钢筋,临界氯离子质量分数为0.4%。同理,当混凝土保护层厚度为25 mm时,对于0.5水灰比混凝土中已去氧化皮的钢筋,0.2%的氯离子就可以使其脱钝;对于0.3水灰比混凝土中已去氧化皮的钢筋,使其脱钝的临界氯离子质量分数为0.6%;而对于0.5水灰比中未去氧化皮的钢筋,临界氯离子质量分数为0.7%。因此,可以得出与前面电位值监测结果一致的结论,使钢筋脱钝的临界氯离子浓度与混凝土的水灰比、钢筋的保护层厚度、钢筋表面状态有关。同种钢筋,混凝土水灰比越大,使钢筋脱钝的氯离子浓度越低;钢筋的保护层厚度越大,欲使钢筋锈蚀的氯离子浓度也越高。若将钢筋表面的氧化皮打磨干净,会使临界氯离子浓度值降低。

2.3 分析讨论

钢筋表面的混凝土为钢筋提供了两方面保护作用:(1)高碱性的混凝土孔隙液能使钢筋保持钝化状态;(2)混凝土阻挡了腐蚀性介质、氧气及水分的渗入,使其无法与钢筋直接接触。后一作用主要取决于混凝土密实程度以及保护层的厚度,混凝土保护层厚度越大时,腐蚀性介质、氧气、水分扩散进入混凝土到达钢筋表面的时间越长,因此混凝土内的钢筋锈蚀得越慢,对应的临界氯离子浓度越大。而对于未去表面氧化皮的钢筋,本身表面具有一层致密的三氧化二铁保护层,使内部钢筋与周围的氧气和水分隔绝开来,只有当氯离子浓度达到一定水平时,才能吸附在钢筋表面与钢筋反应使钢筋表面pH值降低,将这层致密的保护层破坏,并使钢筋开始腐蚀。所以,相对于已去氧化皮的钢筋,未去氧化皮的钢筋抵御氯离子侵蚀的能力更强,使钢筋脱钝所需要的氯离子浓度更高。

3 结论

(1)混凝土的保护层厚度、水灰比对临界氯离

子浓度值均有影响,保护层厚度越大使钢筋脱钝的临界氯离子浓度越高,水灰比越大使钢筋脱钝的临界氯离子浓度越低。

(2)对于去氧化皮的钢筋,当混凝土的水灰比为0.5时,与保护层厚度为15 mm的钢筋相对应的临界氯离子质量分数为0.1%,与保护层厚度为25 mm的钢筋相对应的临界氯离子质量分数为0.2%;当混凝土的水灰比为0.3时,与保护层厚度为15 mm的钢筋相对应的临界氯离子质量分数为0.5%,与保护层厚度为25 mm的钢筋相对应的临界氯离子质量分数为0.6%。

(3)对于未去氧化皮的钢筋,当混凝土的水灰比为0.5时,与保护层厚度为15 mm的钢筋相对应的临界氯离子质量分数为0.4%,与保护层厚度为25 mm的钢筋相对应的临界氯离子质量分数为0.7%。

(4)钢筋表面自带的灰黑色氧化皮,能有效延缓钢筋腐蚀,同等条件下,增大了钢筋脱钝的临界氯离子浓度。

参考文献:

- [1] Poursae A. Temperature dependence of the formation of the passivation layer on carbon steel in high alkaline environment of concrete pore solution[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 73:24-28.
- [2] Scott A, Alexander M G. Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments[J]. *Cement & Concrete Research*, 2016, 89: 45-55.
- [3] Hausmann D A. Steel corrosion in concrete: How does it occur[J]. *Materials Protection*, 1967, 6(11):19-23.
- [4] Valcarce M B, Vázquez M. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 15(1):5007-5015.
- [5] Liu M, Cheng X, Li X, et al. Corrosion behavior of Cr modified HRB400 steel rebar in simulated concrete pore solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93:884-890.
- [6] 刘军,董必钦,邢锋,等.海砂氯离子与水泥胶体结合的模拟实验与结合机理[J].*硅酸盐学报*, 2009, 37(5): 862-866.
- [7] 金祖权,孙伟,赵铁军,等.在不同溶液中混凝土对氯离子的固化程度[J].*硅酸盐学报*, 2009, 37(7):1068-1072.

- [8] Ebell G, Burkert A, Fischer J, et al. Investigation of chloride-induced pitting corrosion of steel in concrete with innovative methods[J]. *Materials and Corrosion*. 2016, 67(6):583-590.
- [9] Hussain R R, Alhozaimy A, Al-Negheimish A, et al. Time-dependent variation of the electrochemical impedance for thermos-mechanically treated versus plain low alloy steel rebars in contact with simulated concrete pore solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 73:283-288.
- [10] Abd El Haleem S M, Abd El Wanees S, Abd El Aal E 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]. *Corrosion Science*, 2010, 52(5):1675-1683.
- [11] Ji Y S, Zhao W, Zhou M, et al. Corrosion current distribution of macrocell and microcell of steel bar in concrete exposed to chloride environments[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47:104-110.
- [12] 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.
- [13] Pritzl M D, Tabatabai H, Ghorbanpoor A. Long term chloride profiles in bridge decks treated with penetrating sealer or corrosion inhibitors[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 101:1037-1046.
- [14] Assouli B, Ballivy G, Rivard P. Influence of environmental parameters on application of standard ASTM C876-91: Half cell potential measurements[J]. *Corrosion Engineering*, 2008, 43(1):93-96.
- [15] Li Y, Shan W, Shen H, et al. Bending resistance of I-section bamboo-steel composite beams utilizing adhesive bonding[J]. *Thin Walled Structures*, 2015, 89:17-24.
- [16] 日本混凝土工程协会. 混凝土结构腐蚀防护试验方法和标准集(日文)[S]. 1997:7-9.

Critical chloride ion concentration of dispassivate reinforcing steel bar in concrete

YAO Sen-yuan, YAN Jia-li, LIU Jun-zhe*, GENG Jun-di

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

Abstract: In accelerated steel corrosion test of reinforced concrete with different chloride gradients, the influences of concrete cover thickness, water cement ratio and oxide scale on critical chloride concentration to the rebar depassivation are investigated in combination with half-cell potentials, corroded area and mass loss. The results indicate that critical chloride concentration of rebar depassivation is positively correlated with thickness of concrete cover and negatively correlated with water cement ratio. When water cement ratio is 0.5, the critical chloride concentration of rebar in 15 mm concrete cover is found to be 0.1%, meanwhile in 25 mm cover it turns out to be 0.2%. The critical chloride concentration is 0.5% and 0.6% for 15 mm and 25 mm concrete cover respectively when water cement ratio takes value of 0.3. The oxide scale on rebar surface can effectively delay the corrosion. When water cement ratio is 0.5 and concrete cover is 15 mm, the critical chloride concentration of rebar with oxide scale is 0.4%.

Key words: reinforced concrete; chloride; passive film; steel corrosion

(责任编辑 韩 超)