

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2013.01.006

阳离子类型对粉煤灰混凝土中钢筋锈蚀行为的影响

蒋林华^{1,2}, 刘蓉¹, 莫莉莉¹, 徐金霞¹, 储洪强¹

(1. 河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要: 选用 4 种常见化冰盐 KCl, NaCl, CaCl₂ 和 MgCl₂, 应用半电池电位法、电化学阻抗谱法等研究阳离子类型对粉煤灰混凝土中钢筋腐蚀行为的影响, 利用自腐蚀电位和腐蚀电流密度分别判定钢筋的起始腐蚀。结果表明: 阳离子类型对钢筋的腐蚀行为有明显影响; 粉煤灰能够有效降低钢筋受氯盐腐蚀的风险。与 NaCl 和 KCl 相比, MgCl₂ 和 CaCl₂ 能够明显缩短钢筋起始腐蚀阶段寿命, 加快钢筋的腐蚀速度。

关键词: 阳离子; 粉煤灰混凝土; 钢筋锈蚀; EIS; 临界氯离子浓度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 1000-1980(2013)01-0032-05

Effect of cation type on corrosion behavior of steel reinforcement in fly ash concrete

JIANG Linhua^{1,2}, LIU Rong¹, MO Lili¹, XU Jinxia¹, CHU Hongqiang¹

(1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Four kinds of chloride deicing salt, KCl, NaCl, CaCl₂, and MgCl₂, were chosen to study the corrosion of steel reinforcement. The half-cell potential and electrochemical impedance spectroscopy methods were used to investigate the effect of cation type on the corrosion behavior of steel reinforcement in fly ash concrete. Based on the open-circuit potential and the corrosion current density, the onset of pitting corrosion was detected by electrochemical impedance spectra. The results show that the cation type has a significant influence on the corrosion of steel reinforcement, and fly ash can effectively reduce the risk of chloride-induced corrosion. In addition, compared with NaCl and KCl, MgCl₂ and CaCl₂ can obviously shorten the service lifetime of steel reinforcement upon the onset of pitting corrosion and accelerate the corrosion steel reinforcement.

Key words: cation; fly ash concrete; steel reinforcement corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; chloride threshold concentration

混凝土孔隙液的高碱性使钢筋表面形成一层致密的氧化膜, 使钢筋处于钝化状态。当环境中的氯离子侵入钢筋/混凝土界面, 其浓度达到临界值时, 氧化膜会遭到破坏, 于是钢筋处于活化状态, 导致钢筋锈蚀, 最终造成混凝土开裂而降低其使用寿命。

KCl, NaCl, CaCl₂ 和 MgCl₂ 是最常见的氯化物冰盐。Pruckner 等^[1]将 NaCl 和 CaCl₂ 掺到新拌混凝土中, 得出 NaCl 产生的腐蚀风险小于 CaCl₂ 的结论。Wang 等^[2]探讨了常见氯化物冰盐 NaCl 和 CaCl₂ 对混凝土整体性能的影响, 认为阳离子类型影响氯离子扩散速度及钢筋腐蚀速率。由此可见, 阳离子类型对钢筋的腐蚀行为有很大的影响。

用粉煤灰代替部分水泥配制混凝土, 不仅可以节约资源、保护环境, 而且能够改善混凝土的耐久性。但阳离子类型对粉煤灰混凝土中钢筋锈蚀行为影响的研究报道尚不多见。本文研究了阳离子类型对粉煤灰混

收稿日期: 2012-09-03
基金项目: 国家自然科学基金(50978085, 51278167); 江苏省“六大人才高峰”计划(20090218)
作者简介: 蒋林华(1963—), 男, 江苏苏州人, 教授, 博士, 主要从事混凝土耐久性和工程新材料等研究。E-mail: lhjiang@hhu.edu.cn

凝土中钢筋锈蚀行为的影响。

1 试验方法

试验所用水泥为中国水泥厂生产的海螺牌 P II 42.5 硅酸盐水泥,水泥和粉煤灰的化学成分见表 1。骨料为细度模数 2.8 的河沙和粒径 5 ~ 16 mm 的连续级配碎石,外加剂为江苏博特新材料有限公司生产的 PCA®(I)羧酸高性能减水剂。钢筋直径为 10 mm 的 Q235 钢(C, Si, S 和 P 的质量分数分别为 0.22% , 0.30% ,0.65% 和 0.045%)。混凝土配合比见表 2。

表 1 水泥和粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical composition of cement and fly ash %

氧化物成分	w(CaO)	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)	w(K ₂ O)	w(Na ₂ O)	w(SO ₃)	烧失量
水泥	61.28	22.75	9.34	3.10	1.35	1.03		0.99	0.16
粉煤灰	4.99	53.93	31.31	3.56	0.58	0.29	1.82	0.94	2.82

表 2 混凝土配合比
Table 2 Concrete mix proportion

编号	水灰比	各组分量/(kg · m ⁻³)						28 d 强度/ MPa
		水泥	水	砂	石	粉煤灰	减水剂	
CO	0.35	529	180	641	1046		5.3	51
CF	0.35	370	179	641	1046	159	6.3	53

将钢筋打磨至表面无锈,用无水乙醇洗净,在其一端焊接长 30 cm 的铜导线,丙酮去脂后,两端用热缩管和环氧树脂密封(图 1),保证钢筋中段暴露面积为 12.57 cm²。待环氧树脂固化后置于饱和 Ca(OH)₂ 溶液中 1 周,使其表面钝化。

将钢筋电极用小木棍固定在 100 mm × 100 mm × 100 mm 的模具中,保证保护层的厚度为 15 mm。成型 24 h 后拆模。将试样标准养护 28 d 后,置于室内干燥 4 d。选择保护层厚度为 15 mm 的侧面为渗透面,其余 5 面用石蜡密封。将试样分别置于质量分数为 10% 的 NaCl, KCl, MgCl₂ 和 CaCl₂ 溶液中进行干湿循环(在溶液中浸泡 4 d,之后在烘箱 60 ℃ 下烘 3 d,为 1 个干湿循环),每 10 个循环周期换一次溶液。试验过程中浸泡试样的水槽必须盖好盖子,以降低溶液的挥发及被空气碳化的程度。每次干湿循环结束时测量试件的自腐蚀电位。如果电位值大于-200 mV,则钢筋处于钝化状态,继续进行干湿循环;若电位值低于-200 mV,钢筋的腐蚀状态需根据电化学阻抗谱(EIS)进一步确认。当 EIS 判断钢筋发生起始腐蚀时,应立即停止干湿循环,敲开试样观察钢筋表面的腐蚀情况,并取钢筋附近 2 mm 范围内的砂浆粉进行氯离子滴定分析,根据 JTJ 270—1998《水运工程混凝土试验规范》^[3]测定游离氯离子和氯离子总量,将测试得到的砂浆粉滤液的 pH 值作为钢筋/混凝土界面附近孔隙液的 pH^[4]。

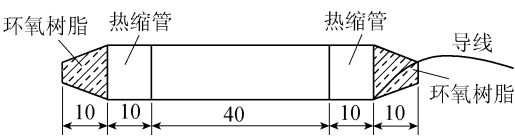


图 1 钢筋电极(单位:mm)
Fig. 1 Steel electrode (units: mm)

采用电化学方法分析 KCl, NaCl, CaCl₂ 和 MgCl₂ 对粉煤灰混凝土中钢筋锈蚀行为的影响。电化学测试由 PARSTAT 2273 型电化学工作站完成。钢筋电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。其中自腐蚀电位 E_{corr} 由 PARSTAT 2273 型电化学工作站 PowerCorr 模块中 E_{corr} vs time 标准模板来测试。EIS 由 PowerSine 模块中的 Default SS 标准模版进行测试,频率范围 10 mHz 到 100 kHz,阻抗测试信号采用幅值为 5 mV 的正弦波,对数扫描取 40 个点。所得的交流阻抗谱数据由 ZsimpWin 软件进行拟合,得到极化电阻 R_p 。由 Stern-Geary 公式计算腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}=B/R_p$ 。一般钢筋处于钝化状态时, $B=52\text{ mV}$; 钢筋处于活化状态时, $B=26\text{ mV}$ ^[5]。

采用电化学方法分析 KCl, NaCl, CaCl₂ 和 MgCl₂ 对粉煤灰混凝土中钢筋锈蚀行为的影响。电化学测试由 PARSTAT 2273 型电化学工作站完成。钢筋电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。其中自腐蚀电位 E_{corr} 由 PARSTAT 2273 型电化学工作站 PowerCorr 模块中 E_{corr} vs time 标准模板来测试。EIS 由 PowerSine 模块中的 Default SS 标准模版进行测试,频率范围 10 mHz 到 100 kHz,阻抗测试信号采用幅值为 5 mV 的正弦波,对数扫描取 40 个点。所得的交流阻抗谱数据由 ZsimpWin 软件进行拟合,得到极化电阻 R_p 。由 Stern-Geary 公式计算腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}=B/R_p$ 。一般钢筋处于钝化状态时, $B=52\text{ mV}$; 钢筋处于活化状态时, $B=26\text{ mV}$ ^[5]。

2 试验结果及分析

2.1 自腐蚀电位 E_{corr}

E_{corr} 与钢筋表面腐蚀状态密切相关。 E_{corr} 负向值越大,表明钢筋腐蚀的可能性越大。美国 ASTM C—876

标准规定自腐蚀电位正向大于-200 mV,则该区域发生钢筋腐蚀的概率小于10%;自腐蚀电位负向大于-350 mV,则该区域发生钢筋腐蚀的概率大于90%;当半电池电位负相在-200~-350 mV 范围内,则该区域钢筋腐蚀性状不确定^[6]。

图2为混凝土试样中钢筋自腐蚀 E_{corr} 随干湿循环周期演变趋势。从图2(b)可以看出,阳离子类型对粉煤灰混凝土中钢筋 E_{corr} 产生明显影响。钝化初期,外渗 MgCl_2 试件的 E_{corr} 缓慢上升,明显大于对应的外渗 NaCl 和 KCl 试件的 E_{corr} ,外渗 CaCl_2 试件的 E_{corr} 最小。这是因为 Mg^{2+} 与水泥水化产物反应生成的 M-S-H 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等产物沉积在混凝土内部孔隙,阻滞侵蚀介质氯离子等向钢筋表面扩散,使混凝土电阻率变大,钢筋表现出复钝化倾向^[7]。随着干湿循环的进行, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产生的应力足以改变钢筋混凝土结构的内部孔隙率及孔径分布,使混凝土保护层变得疏松多孔,氯离子更容易到达钢筋表面,故后期钢筋的 E_{corr} 下降较快。外渗 CaCl_2 试件的 E_{corr} 值最先负移, Ca^{2+} 表现出最大的侵蚀能力,这是由于游离的钙离子能促进水泥水化,使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 析出,导致混凝土体系多孔,抗离子渗透性能降低,混凝土电阻率迅速减小所致。 E_{corr} 明显负移的先后顺序为: $\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{NaCl} \approx \text{KCl}$ 。Li等^[8]认为, E_{corr} 突降说明钝化膜的破坏和活性腐蚀开始。依据其观点可知, CaCl_2 和 MgCl_2 明显加快了混凝土中钢筋的锈蚀。

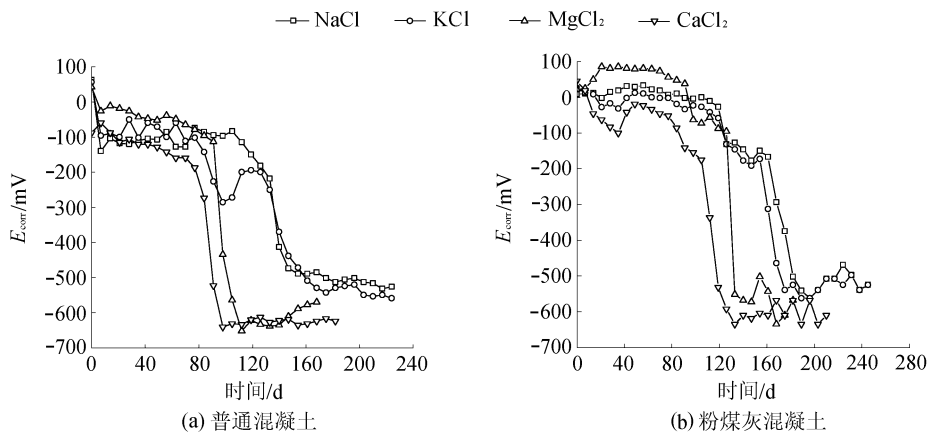


图2 钢筋 E_{corr} 随干湿循环的变化趋势
Fig. 2 Variation of E_{corr} with wet-dry cycling

对比图2(a)和图2(b)可以看出,粉煤灰混凝土的 E_{corr} 普遍高于普通混凝土,同时,混凝土试样的 E_{corr} 发生明显负移所需的时间较长,表明粉煤灰能明显降低钢筋腐蚀的风险,提高钢筋抗腐蚀的能力。

2.2 EIS

图3是不同组混凝土试样在干湿循环160 d时的Nyquist图(图中 Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部)。从图中各容抗弧的形态可以看出外渗 MgCl_2 和 CaCl_2 试样的电化学反应阻抗明显减小,钢筋腐蚀风险大于外渗 NaCl 和 KCl 试样。此外,对比图3(a)和图3(b)可以看出,粉煤灰混凝土的容抗弧半径均大于普通混

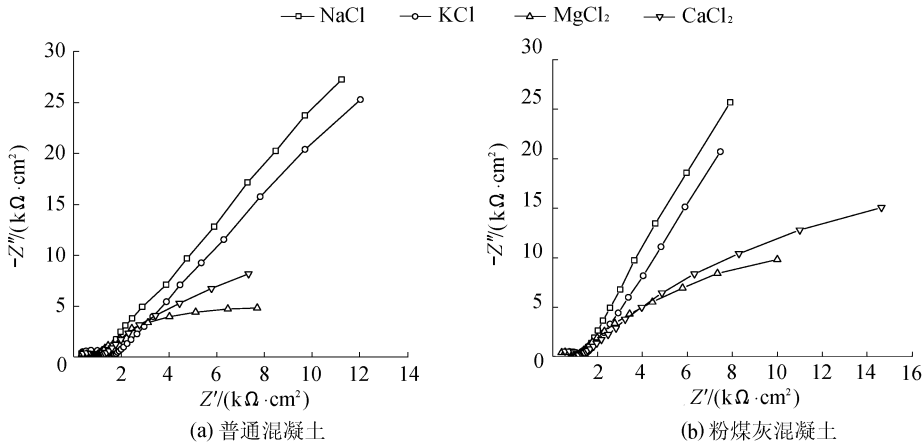


图3 混凝土试样在干湿循环160 d时的Nyquist图
Fig. 3 Potentiodynamic curves for concrete specimens with a wet-dry cycle of 160 days

凝土,表明粉煤灰对钢筋钝化膜起到了明显的保护作用。这与半电池电位法得到的结论相一致。

由于阻抗谱的高频处代表电解液和电极表面电阻的整体信息,低频处的阻抗谱对应于腐蚀过程的电化学反应的信息,故取频率在 10 mHz 到 10 Hz 之间的阻抗谱数据,选用 Randle 电路模型进行拟合,如图 4 所示(图中, R_c 表示混凝土层的电阻, R_f 和 C_f 分别表示钢筋/混凝土界面层的电阻和电容, R_l 和 C_d 分别表示钢筋与混凝土孔隙液界面的传递电阻和双电层电容, W 表示 Warburg 电阻)。将拟合得到的 R_p 带入 Stern-Geary 公式,计算 I_{corr} 。

图 5 为混凝土试样中钢筋自腐蚀电流 I_{corr} 随干湿循环周期演变趋势。从图 5(b)可知,在干湿循环早期,粉煤灰混凝土各试样的 I_{corr} 在 $0 \sim 0.05 \mu A/cm^2$ 之间波动,钢筋处于钝化状态。其中外渗 $CaCl_2$ 试件的 I_{corr} 最大,外渗 $MgCl_2$ 试件的 I_{corr} 最小。外渗 $MgCl_2$ 试件的 I_{corr} 在干湿循环至 168 d 时最先增至 $0.1 \mu A/cm^2$ 以上,标志钢筋腐蚀的开始^[9]。总体来说, I_{corr} 发生突变的先后顺序为: $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl \approx KCl$,表明相对于 $NaCl$ 和 KCl 而言, $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 明显加快了混凝土中钢筋的锈蚀速率。

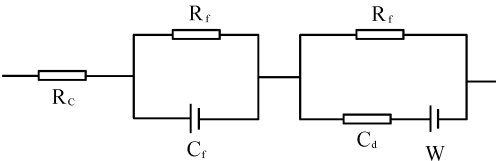


图 4 电化学阻抗谱模拟的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit applied to analysis of measured EIS results

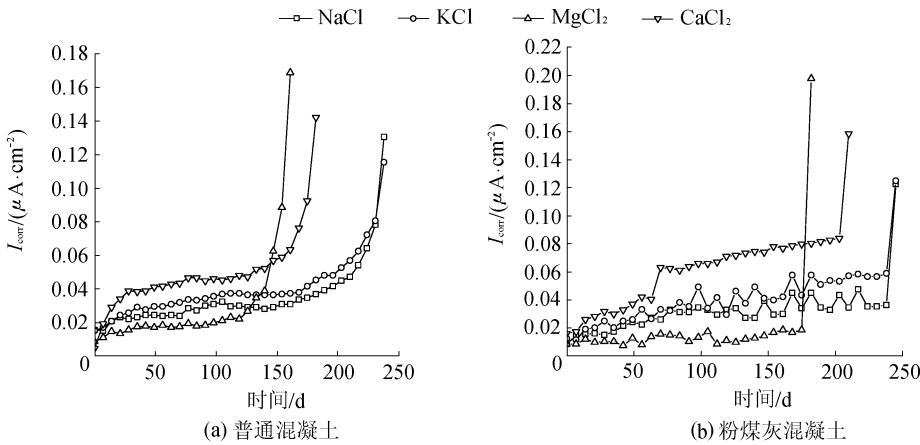


图 5 钢筋 I_{corr} 随干湿循环周期的变化趋势

Fig. 5 Variation of I_{corr} with wet-dry cycling

此外,根据图 5 可知,粉煤灰的加入使 I_{corr} 有所降低,表明粉煤灰能有效抑制钢筋腐蚀的电化学过程,延长钢筋初始腐蚀阶段的寿命。粉煤灰的主要化学成分是 Al_2O_3 和 SiO_2 ,具有较高的活性。 Al_2O_3 和水泥中的 C_3A , C_4AF 会结合氯离子生成 Friedel 盐,从而固化部分氯离子,提高混凝土的抗氯离子渗透能力^[10]。 SiO_2 会和 $Ca(OH)_2$ 生成更多的 C-S-H 凝胶,C-S-H 凝胶能够物理吸附一定量的氯离子,导致孔隙液中的游离氯离子减少,降低混凝土的导电性。此外,粉煤灰降低了混凝土的孔隙率,延缓了氯离子的扩散,从而抑制钢筋的腐蚀,提高了混凝土的耐久性。

2.3 临界氯离子浓度

临界氯离子浓度是对应于钢筋开始腐蚀时的氯离子浓度,是研究混凝土耐久性的一个重要参数。氯离子在混凝土中一般以 2 种形式存在:游离氯离子和结合氯离子。研究发现不只是游离氯离子参与钢筋的腐蚀过程,被结合氯离子若重新被释放也参与钢筋的腐蚀过程^[11],故结合氯离子浓度也影响钢筋腐蚀的临界氯离子浓度。

本文用游离氯离子量 C_{free} 和氯离子总量 C_{total} 表征钢筋腐蚀的临界氯离子浓度值。试验所得游离氯离子量 C_{free} 、氯离子总量 C_{total} 均以胶凝材料质量分数表示,见表 3。

从表 3 可以看出,以游离氯离子含量表征钢筋腐蚀的临界氯离子浓度时,阳离子类型对应的临界值大小趋势为: $C_{free}(MgCl_2) < C_{free}(CaCl_2) < C_{free}(KCl) \approx C_{free}(NaCl)$,说明 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 对混凝土中钢筋的腐蚀破坏明显高于 $NaCl$ 和 KCl ,这与半电池电位法和电化学阻抗谱法所得到的结论一致。同时,在阳离子相同的情况下,掺入粉煤灰的试样的游离临界氯离子浓度普遍小于未掺入粉煤灰的参照样,这主要是因为粉煤灰的

火山灰反应消耗了体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,导致孔隙液的 pH 降低,使钢筋表面的氯离子侵蚀机制占优势^[12]。虽然粉煤灰的掺入导致钢筋起始腐蚀的游离氯离子含量降低,但是并没有缩短钢筋混凝土结构的初始腐蚀阶段寿命,反而延长了钢筋初始腐蚀阶段的寿命。这主要是由于粉煤灰固化了大量氯离子,而结合氯离子只有重新释放后才会参与钢筋的腐蚀过程。以结合氯离子表示游离氯离子浓度时,普通混凝土和掺入粉煤灰的混凝土体现出相同的变化规律: $C_{\text{total}}(\text{KCl}) \approx C_{\text{total}}(\text{NaCl}) < C_{\text{total}}(\text{MgCl}_2) < C_{\text{total}}(\text{CaCl}_2)$ 。

3 结 论

- a. 阳离子类型对粉煤灰混凝土中钢筋腐蚀时临界氯离子浓度的影响趋势与普通混凝土一致,游离氯离子含量: $C_{\text{free}}(\text{MgCl}_2) < C_{\text{free}}(\text{CaCl}_2) < C_{\text{free}}(\text{NaCl}) < C_{\text{free}}(\text{KCl})$;总氯离子含量: $C_{\text{total}}(\text{KCl}) \approx C_{\text{total}}(\text{NaCl}) < C_{\text{total}}(\text{MgCl}_2) < C_{\text{total}}(\text{CaCl}_2)$ 。
- b 阳离子类型影响混凝土中钢筋的腐蚀行为。与 NaCl 和 KCl 相比,MgCl₂ 和 CaCl₂ 能够明显缩短钢筋起始腐蚀阶段的寿命,加快钢筋的腐蚀速度。
- c 在混凝土中掺入 30% 的粉煤灰能够有效提高钢筋的自腐蚀电位,降低钢筋的自腐蚀电流密度,减缓钢筋的腐蚀速率,从而降低钢筋腐蚀的风险。

参考文献:

[1] PRUCKNER F,GJORV O. Effect of CaCl_2 and NaCl additions on concrete corrosivity[J]. Cement and Concrete Research,2004,34(7):1209-1217.

[2] WANG K,NELSEN D E,NIXON W A. Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials[J]. Cement and Concrete Composites,2006,28(2):173-188.

[3] JTJ270—1998 水运工程混凝土试验规程[S].

[4] HAUSMANN D A. Steel corrosion in concrete. How does it occur? [J]. Materials Protection,1967,6:19-23.

[5] AHMAD S. Reinforcement corrosion in concrete structures,its monitoring and service life prediction-a review[J]. Cement and Concrete Composites,2003,25(4/5):459-471.

[6] 李果,袁迎曙. 粉煤灰混凝土钢筋腐蚀氯离子门槛值研究[J]. 混凝土,2009,236(6):49-52,61. (LI Guo,YUAN Yingshu. Critical chlorides content for steel bar's corrosion initiation in fly ash concrete[J]. Concrete,2009,236(6):49-52,61. (in Chinese))

[7] ERDOGDU S,KONDRATOVA I L,BREMNER T W. Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements[J]. Cement and Concrete Research,2004,34(4):603-609.

[8] LI L,SAGUES A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-open-circuit immersion tests[J]. Corrosion,2001,57(1):19-28.

[9] XU Jinxia,JIANG Linhua,XING Feng. Influence of N,N'-dimethylaminoethanol as an inhibitor on the chloride threshold level for corrosion of steel reinforcement[J]. Materials and Corrosion,2010,61(9):802-809.

[10] 冯乃谦. 高性能混凝土结构[M]. 北京:机械工业出版社,2004.

[11] TRITTHART J. Chloride binding in cement II :the influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding[J]. Cement and Concrete Research,1989,19(5):683-691.

[12] ARYA C,BUENFELD N R,NEWMAN J B. Factors influencing chloride-binding in concrete[J]. Cement and Concrete Research,1990,20(2):291-300.

表3 各试样对应的临界氯离子浓度

Table 3 Chloride threshold concentrations for various specimens

编号	氯液	pH	$C_{\text{free}}/\%$	$C_{\text{total}}/\%$
C0	NaCl	12.28	0.695	1.189
	KCl	12.26	0.692	1.182
	MgCl_2	12.02	0.504	1.207
	CaCl_2	12.08	0.544	1.407
CF	NaCl	12.23	0.684	1.205
	KCl	12.22	0.679	1.202
	MgCl_2	11.92	0.488	1.273
	CaCl_2	11.97	0.515	1.458