碳钢在混凝土模拟溶液中的腐蚀测试研究

林翠[1]，赵晴[1]，杜楠[1]，张三平[2]，冯长杰[1]
（1.南昌航空大学 “轻合金加工科学与技术”国防重点学科实验室，南昌 330063；
2.武汉材料保护研究所，武汉 430030）

[摘 要] 采用失重法、电阻法和方阻法测试碳钢在混凝土模拟溶液中的腐蚀深度，并利用极化曲线、交流阻抗测试探讨腐蚀电化学特征。在腐蚀深度为0.08 mm范围内，电阻法、方阻法与失重法测量的腐蚀深度最大差值分别为6.30 μm和0.98 μm，测量结果有较好的一致性。碳钢在浸泡开始时，表面有一层钝化膜，阻抗谱为单容抗弧；继续腐蚀，碳钢从钝化转变为活化，表面钝化膜遭到破坏，腐蚀溶解不断进行。

[关键词] 碳钢；混凝土模拟溶液；腐蚀深度；电化学行为
[中图分类号]TG172 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)03-0044-04

Corrosion Measurement of Carbon Steel in Simulated Concrete Solution

LIN Cui[1], *ZHAO Qing*[1], *DU Nan*[1], *ZHANG San-ping*[2], *FENG Chang-jie*[1]
(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

[**Abstract**] The corrosion depth of carbon steel in simulated concrete solution was analyzed by mass loss, resistance and sheet resistance measurement, and electrochemical characteristics were discussed via potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy. Within the range of 0.08 mm, the maximum differences of corrosion depth of resistance and sheet resistance measurement were respectively 6.3 μm and 0.98 μm compared with the result of mass loss. The measurement of resistance and sheet resistance methods were consistent with that of mass loss. Initially passive characteristic was observed in the polarization curve and the electrochemical impedance spectroscopy was a single capacitive reactance arc, which indicated a layer of passive film on the surface of carbon steel. With the extension of time, passive state changed into active corrosion. Passive film on the surface of carbon steel broke down and corrosion proceeded.

[**Key words**] carbon steel; simulated concrete solution; corrosion depth; electrochemical behavior

混凝土中钢筋的腐蚀破坏是导致钢筋混凝土结构过早失效的最主要原因，已被公认为一个世界性难题[1]。通常条件下，混凝土的高碱性使钢筋处于钝化状态，但外界O_2，Cl^-，CO_2，H_2O等腐蚀性物质的渗入使钢筋表面钝化膜遭到破坏[2]。由于混凝土的隔离和高绝缘性，许多现代研究技术难以直接用于观测钢筋在混凝土体系中的腐蚀行为[3-4]。钢筋混凝土的破坏是一个积累渐进过程，在外部层出现明显破坏之前，很难评定钢筋的腐蚀程度及状况，因此，研究者们不断寻求合适的方法来连续监测混凝土中钢筋腐蚀的发展和评估钢筋在服役过程中的腐蚀程度。混凝土中钢筋的锈蚀是一种电化学行为，电化学测量是反映其本质过程的有力手段，如用腐蚀电位、线性极化、交流阻抗等电化学方法来分析钢筋的电位和电阻，用电化学噪声原位监测钢筋表面局部腐蚀[5-7]。现代精密电阻测量技术的发展，为用电阻法监测金属表面腐蚀带来了可能性[8-10]。采用电流电压法四端测试技术，可进行精密的超低值电阻测量，根据电阻和方阻变化研究其腐蚀速率及腐蚀特征。

文中建立电阻和方阻测试装置，定时测量碳钢在混凝土模拟溶液中的电阻和方阻变化，同时通过电化学方法获得腐蚀发生和发展过程中的电化学特征。

[收稿日期]2009-12-14；[修回日期]2010-04-08
[基金项目]教育部科学技术研究重点项目(208068)；国家科技部公益专项课题(2004DIB5J173)
[作者简介]林翠(1976－)，女，广东人，博士，教授，主要从事材料环境腐蚀行为和机理研究。

1　实验

1.1　实验材料

采用碳钢材料，其化学成分（质量分数）如下：C 0.16%，Si 0.2%，S 0.2%，Mn 0.65%，P 0.018%，其余为 Fe。实验时将材料浸泡在混凝土模拟溶液中，混凝土模拟溶液的组成为：0.6 mol/L KOH＋0.2 mol/L NaOH＋0.001 mol/L $Ca(OH)_2$＋3.5%NaCl。

1.2　电阻法和方阻法

当混凝土中钢筋发生锈蚀，可根据钢筋截面积和表面状态发生变化引起的电阻值变化，由(1)式算出其腐蚀深度 d_e[11]：

$$d_e=\frac{s_0\times\Delta R_e}{R_{0e}\times F} \tag{1}$$

式中：ΔR_e 为电阻变化，s_0 为试样原始截面积，R_{0e} 为试样原始电阻值，F 为试样原始周长。

对于薄状材料，任意大小的一个正方形，其电阻值都是相等的，这个阻值就是方块电阻，它仅与金属的厚度有关，所以方阻可间接反映腐蚀深度【见式(2)】[12]。

$$d_S=\frac{\rho}{F_1\times F_2\times {R_{0S}}^2}\times\Delta R_S \tag{2}$$

式中：ρ 为金属材料的电阻率；R_{0S} 为采用四探针法测得的材料方块电阻原始值；d 为样品厚度；F_1 是由常规四探针法确定的常数，为 4.532；F_2 为与测量装置有关的常量，其值由探针间距和被测样品的厚度决定。

建立基于四线制微欧仪原理研制的电阻和方阻测试装置见图 1，该测量装置由 5 部分组成：被测金属、探针及其夹具、导线、微欧仪、数据采集及处理系统。图 1 中，Ⅰ和Ⅲ组成电阻测试装置，Ⅱ和Ⅲ组成方阻测试装置。棒状和块状碳钢钢筋试样尺寸分别为 ϕ10 mm×150 mm 和 150 mm×120 mm×2 mm。

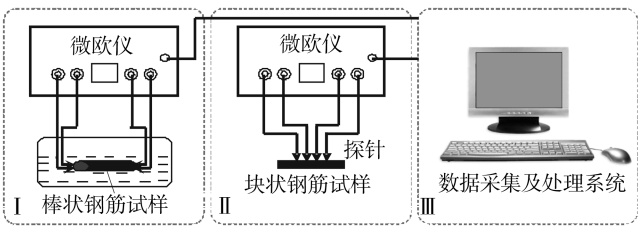


图 1　电阻和方阻测试装置

Fig. 1 Experimental set-up of resistance and sheet resistance measurement device

1.3　失重法

将碳钢切割成 ϕ10 mm×15 mm 的试样，依次用 120#，600#，800#，1 200# 水砂纸逐级打磨，并用蒸馏水和无水乙醇清洗。腐蚀前对试样进行称量，得出试样的原始质量，然后将试样浸在混凝土模拟溶液中，腐蚀一段时间后取出，去除腐蚀产物，经蒸馏水冲洗—无水乙醇擦洗后，冷风吹干，用天平称量。根据(3)式计算腐蚀深度：

$$d_w=\frac{\Delta m}{\rho\cdot s} \tag{3}$$

式中：Δm 为腐蚀前后的质量变化；s 为试样面积；ρ 为金属的密度。

1.4　电化学测试

利用动电位扫描极化曲线和交流阻抗电化学方法，测试钢筋在模拟液中腐蚀过程的电化学参数。在开路电位被监测直到稳定后，以 20 mV/min 的扫描速度进行极化曲线测量，交流阻抗测试频率范围为0.005～10^5 Hz，扰动信号幅值为 10 mV。实验测试在室温（25±2）℃下进行，采用荷兰的 AutolabPGSTAT30 型电化学工作站，使用三电极体系，其中，饱和甘汞电极为参比电极，Pt 电极为辅助电极，碳钢电极为工作电极，所有电位均为相对于参比电极的电位。

2　实验结果与讨论

2.1　腐蚀深度

2.1.1　电阻法

图 2 是测得的碳钢在混凝土模拟腐蚀溶液中的电阻 R_e 及根据电阻算得的腐蚀深度 d_e，可以看出，随腐

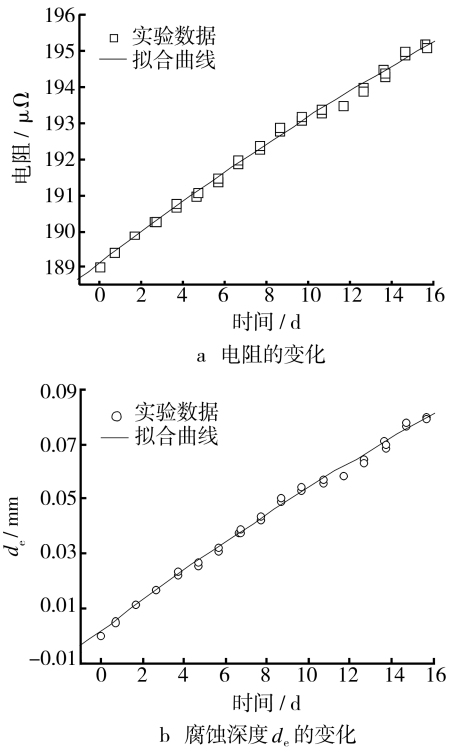


图 2　电阻和 d_e 随时间的变化

Fig. 2 The resistance and corrosion depth calculated by resistance measurement of carbon steel

蚀时间延长，电阻和腐蚀深度不断增加，5，10，15 d的电阻变化分别为2.4，4.3，6.2 μΩ，腐蚀深度分别为0.031 2，0.055 9，0.080 6 mm。对数据进行拟合，可得碳钢电阻与时间的函数关系及腐蚀深度与时间的函数关系：

$$R_e = 189.14 + 0.44t - 0.003\ 6t^2 \quad (4)$$

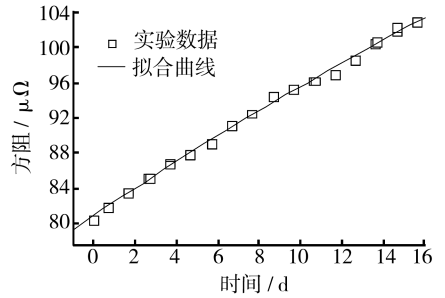
$$d_e = 0.001\ 8 + 0.057t - 0.000\ 05t^2 \quad (5)$$

2.1.2 方阻法

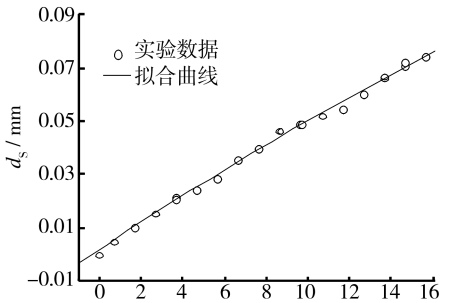
图3是测得的碳钢在混凝土模拟腐蚀溶液中的方块电阻及根据方块电阻算得的腐蚀深度，可以看出：碳钢的方阻值随腐蚀时间的延长而不断增加；5，10，15 d后的腐蚀深度分别为0.028 3，0.052 0，0.074 4 mm。对数据进行拟合，并对比2.1.1的分析结果，发现方阻与电阻随时间的变化趋势一致。2条拟合曲线的方程为：

$$R_S = 80.92 + 1.57t - 0.011t^2 \quad (6)$$

$$d_S = 0.001\ 7 + 0.005\ 2t - 0.000\ 035t^2 \quad (7)$$



a 方阻的变化



b 腐蚀深度 d_S 的变化

图3 方块电阻和 d_S 随时间的变化

Fig. 3 Sheet resistance and corrosion depth calculated by sheet resistance measurement of carbon steel

2.1.3 失重法

根据1.3中的方法得出碳钢浸泡不同时间的腐蚀深度，见图4，其拟合后的方程为：

$$d_w = 0.001\ 8 + 0.005\ 7t - 0.000\ 038t^2 \quad (8)$$

2.1.4 对比分析

电阻法、方阻法和失重法得到的腐蚀深度对比数据见图5。实验中发现，电阻法和方阻法测量碳钢在混凝土模拟溶液中的腐蚀深度与失重法的测量结果有较好的一致性。在腐蚀深度低于0.08 mm的范围内，电阻法与失重法测量的最大差值为6.3 μm，平均差值为2.8 μm；而方阻法与失重法测量的最大差值为0.98 μm，平均差值为0.49 μm，差值低于1 μm。因此采用电阻法和方阻法测量金属的腐蚀深度是可行的。目前，失重法仍然是测试金属材料腐蚀速率的常用方法，但利用该方法测试时需定期取样，不仅操作烦琐，而且不能获得同一个试样的腐蚀数据；而电阻法和方阻法可以直接、连续地测试金属材料的腐蚀深度，获取金属材料腐蚀破坏发生发展过程的动力学信息。

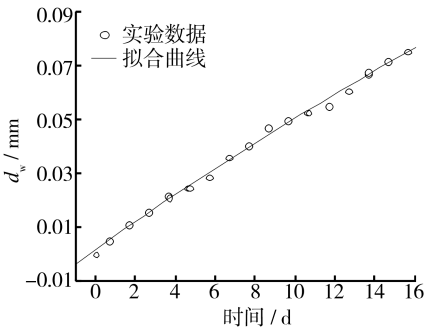


图4 d_w 随时间的变化

Fig. 4 The variation of corrosion depth of carbon steel with time by mass loss measurement

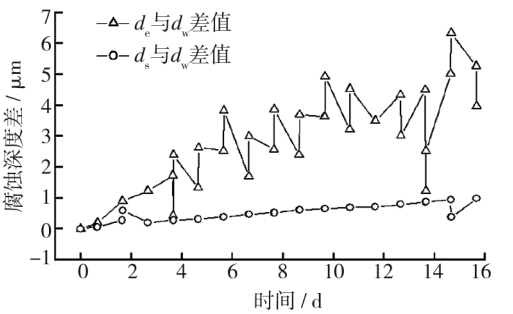


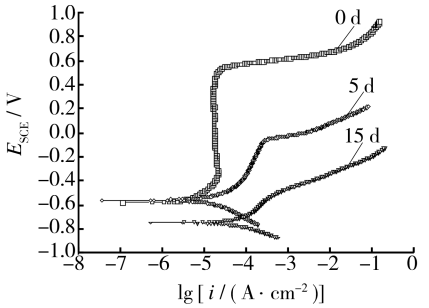
图5 电阻法、方阻法和失重法所得腐蚀深度的对比

Fig. 5 Corrosion depth data obtained by resistance, sheet resistance test and mass loss measurement

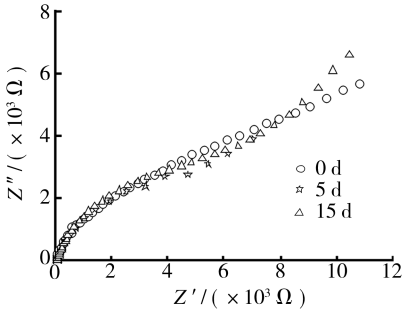
2.2 电化学特征

碳钢在混凝土模拟腐蚀溶液中浸泡不同时间的动电位极化曲线及交流阻抗谱见图6。刚刚浸泡时，碳钢表面呈现钝化状态，随浸泡时间的延长，自腐蚀电位 E_{corr} 变负。浸泡5 d后，阳极极化曲线出现活化特征，腐蚀速率为15.85 μA/cm²；浸泡15 d后，腐蚀速率增大为31.62 μA/cm²。说明该碳钢电极在混凝土模拟液中浸泡时间越长，金属腐蚀溶解倾向增大，即耐蚀性下降。

钢筋在高碱性环境中表面会形成钝化膜，但在有水、氧气和氯离子等腐蚀介质存在的条件下，钝化膜会被破坏。从交流阻抗谱上可见，刚浸泡时，Nyquist图是单容抗弧，其阻抗谱是直径很大的容抗弧的一部分，



a 动电位极化曲线



b 交流阻抗谱

图 6　碳钢的电化学分析

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves and Nyquist diagram of carbon steel

表明碳钢表面处于钝化状态。浸泡 5 d 后，阻抗谱为具有 2 个时间常数的曲线：高频是圆弧部分，反映了钢筋/混凝土孔隙液界面的特征；低频部分谱图接近直线，表明腐蚀机制为扩散控制。在低频区域可说明碳钢表面的钝化膜已经被破坏了，碳钢开始进入了腐蚀阶段，肉眼可以观察到表面有红色锈蚀生成。浸泡 15 d 后，极化电阻下降，碳钢表面被一层腐蚀产物覆盖。

3　结论

1）在腐蚀深度低于 0.08 mm 的范围内，电阻法与失重法测量的最大差值为 6.3 μm，方阻法与失重法测量的最大差值为 0.98 μm。电阻法和方阻法测量的腐蚀深度与失重法的测量结果有较好的一致性。

2）电阻法和方阻法可以直接、连续地测试碳钢在混凝土模拟腐蚀溶液中的腐蚀深度。

3）刚开始浸泡时，碳钢的极化曲线呈现钝化特征，阻抗谱为单容抗弧。浸泡一段时间后，极化曲线从钝化特征转变为活化特征，阻抗谱为具有 2 个时间常数的曲线，极化电阻下降。

[参 考 文 献]

[1] 金伟良，赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京：科学出版社，2002：93－108.

[2] Andrade C, Alonso C, Sarria J. Corrosion Rate Evolution in Concrete Structures Exposed to the Atmosphere[J]. Cement & Concrete Composites, 2002, 24: 55－64.

[3] 孙成，李洪锡，张淑泉，等. 钢筋混凝土腐蚀研究综述[J]. 材料导报，2000，14(5)：27－28.

[4] Erdogdu S, Bremner T W, Kondtova I L. Accelerated Testing of Plain and Epoxy-coated Reinforcement in Simulated Seawater and Chloride Solutions[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 861－867.

[5] Du Ai-ling, Hou Wen-tao, Zhang He-ming, et al. The Linear Polarization Method for Corrosion Rate Measurement of Reinforcing Bar of Concrete in Situ[J]. Electrochemistry, 2000, 6(3): 297－303.

[6] Sanjuan M A. Electrochemical Method to Assess the Absorption of NaCl Solutions in OPC and SRPC Mortars [J]. Building and Environment, 2000, 35: 595－601.

[7] Legat A, Leban M, Bajt Ž. Corrosion Processes of Steel in Concrete Characterized by Means of Electrochemical Noise[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2 741－2 751.

[8] 宿昌厚，鲁效明. 双电测组合法测试半导体电阻率的研究[J]. 半导体学报，2003，24(3)：298－308.

[9] 刘新福，孙以材，刘东升. 四探针技术测量薄层电阻的原理[J]. 半导体技术，2004，29：48－52.

[10] Benjamin M C, Hillard R J, Borland J O. Ultra-shallow Junction (USJ) Sheet Resistance Measurements with a Non-penetrating Four Point Probe [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, 237(1,2): 351－355.

[11] 冯长杰，杜楠，李晓刚. 电阻法和方块电阻法连续监测 A3 钢在硫酸中的腐蚀深度[J]. 材料工程，2008，(8)：46－50.

[12] 刘新福，孙以材，张艳辉，等. 用改进的 Rymaszewski 公式及方形四探针法测定微区的方块电阻[J]. 物理学报，2004，53(8)：2 461－2 465.