

## 表面处理技术提高混凝土内置钢筋耐久性的研究

邹群<sup>1,2</sup>, 水中和<sup>1</sup>, 徐昌盛<sup>3</sup>, 陈克勤<sup>4</sup>, 萧以德<sup>3</sup>

(1. 武汉理工大学, 武汉 430070; 2. 武汉工程大学, 武汉 430073;  
3. 武汉材料保护研究所, 武汉 430030; 4. 武汉铁路职业技术学院, 武汉 430072)

**摘要:** 采用热喷涂 Zn 金属涂层、涂覆环氧树脂涂层和电沉积 Zn/钝化等表面处理方式, 对混凝土内置钢筋进行处理, 通过电化学交流阻抗谱技术(EIS), 探讨处理后的钢筋在混凝土中的腐蚀行为, 并与未经防护的钢筋进行了比较。结果发现, 在混凝土包覆的条件下, 三种涂(镀)层对抑制混凝土内置钢筋的腐蚀均具有明显作用; 相比之下, 环氧涂层(保证涂层不遭受机械损伤或焊接破坏)抑制钢筋腐蚀的效果更好。

**关键词:** 混凝土; 钢筋腐蚀; 表面处理; 交流阻抗

**中图分类号:** TG174.4      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2012)04-0019-04

### Effect of Surface Treatment on Corrosion of Rebar Embedded in Concrete

ZOU Qun<sup>1,2</sup>, SHUI Zhong-he<sup>1</sup>, XU Chang-sheng<sup>3</sup>, CHEN Ke-qin<sup>4</sup>, XIAO Yi-de<sup>3</sup>

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;  
2. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;  
3. Wuhan Research Institute of Material Protection, Wuhan 430030, China;  
4. Wuhan Railway Vocational College of Technology, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Surface treatments of thermal spraying Zn metal coatings, epoxy resin coating, and electrodeposited Zn/passivation were applied on built-in rebar in reinforced concrete. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied to explore the corrosion behavior of the rebar and compare with steel without protection. The results showed that in the concrete-clad condition, the three kinds of coating (plating) layer have significant effect for preventing general corrosion of the rebar; in contrast, epoxy coatings (guarantee coating against mechanical damage or weld damaged) has better corrosion inhibition effect.

**Key words:** concrete; corrosion of rebar; surface treatment; A. C. impedance spectrum

导致钢筋混凝土破坏的原因很多, 也十分错综复杂, 按重要性依次为钢筋腐蚀、冻融、环境腐蚀性物质的物理与化学作用<sup>[1-2]</sup>。提高混凝土结构耐久

性的技术有“高性能混凝土技术”和“外加保护技术”<sup>[3-4]</sup>。近十多年来, 我国也开始重视混凝土耐久性问

收稿日期: 2012-05-12

作者简介: 邹群(1968—), 女, 湖北武汉人, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面处理。

面,对于采用钢筋表面防护技术,以提高钢筋混凝土耐久性的研究报道<sup>[5-6]</sup>并不多见。

文中对钢筋进行表面处理,采用电化学交流阻抗谱(EIS)<sup>[7-10]</sup>探讨它们在混凝土中的腐蚀行为,并与未经防护的钢筋进行比较。该研究可为恶劣环境下混凝土内置钢筋的表面处理提供较好的参考,同时也为提高混凝土在腐蚀环境中的耐久性提供一条新的路径。

### 1 实验

#### 1.1 钢筋混凝土试样

所用水泥为混凝土强度等级 42.5 的普通硅酸盐水泥,砂料为细度模数 2.6 的河砂,石料为最大颗粒尺寸为 20 mm 的碎石,钢筋为  $\phi 7.5$  mm 的 Q235 建筑用光圆钢筋。

在施行涂(镀)覆之前,按有关技术标准要求,对钢筋表面进行严格处理,达到相关要求后,分别制备以下保护性覆盖层:1)采用碱性电镀锌工艺在钢筋表面电沉积 Zn 镀层,厚度 15  $\mu$  m,镀层随后采用常规低铬彩色钝化工艺进行钝化处理,使表面形成含 Cr 钝化膜;2)采用火焰热喷涂技术喷涂金属 Zn 涂层,涂层平均厚度 200  $\mu$  m;3)采用无气喷涂法涂覆环氧树脂涂层,涂层平均厚度为 200  $\mu$  m。

按表 1 配制混凝土,混凝土孔隙液膜 pH 值控制于常规的 12.5 ~ 12.6。钢筋混凝土试样尺寸为 100 mm  $\times$  100 mm  $\times$  100 mm,中心放置一根  $\phi 7.5$  mm  $\times$  16 cm 的钢筋试样,露出混凝土表面长约 6 cm。试样成型 24 h 后脱模,于温度 (20  $\pm$  2)  $^{\circ}$ C、相对湿度 > 95% 的条件下养护 28 d。在露出的钢筋头上焊接导线,并用环氧煤沥青涂料密封露于混凝土外的所有钢筋,使其绝缘。

表 1 成型混凝土成分配比  
Table 1 Proportion of concrete kg/m<sup>3</sup>

水泥	砂	石	水
395	690	1020	190

#### 1.2 电化学阻抗谱测试

测定钢筋在混凝土包覆状态下的电化学阻抗

谱。测试介质为 3% (质量分数,后同) NaCl 水溶液,其 pH 值为 7.0  $\pm$  0.2。测试前先将试样置于 3% NaCl 溶液中浸泡一定时间,让试验溶液浸渗到钢筋/混凝土界面。测试温度为室温。

测试仪器为 PARSTAT2273 电化学工作站,采用三电极体系,参比电极为甘汞电极,工作电极为混凝土内置钢筋(每种试样做 3 件),辅助电极为不锈钢锅。试样和电极的放置见图 1。测试参数为:扫描范围 100 kHz~10 mHz,测量信号幅值 10 mV。

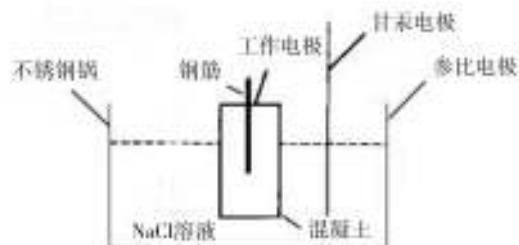


图 1 电化学测量示意

Fig. 1 Sketch of electrochemical measurement

### 2 结果与讨论

#### 2.1 钢筋进行电沉积锌/钝化处理

图 2 为表面电沉积锌并钝化的钢筋在 30, 60, 90 d 的交流阻抗谱,可见低频区出现了非常明显的扩散控制。图 3 为针对其阻抗谱得到的等效电路。对图 2 进行拟合和计算,混凝土电阻 ( $R_c$ )、镀锌层钝化膜电阻 ( $R_f$ )、Zn 的电荷转移电阻 ( $R_p$ ) 及扩散阻抗 Warburg ( $W$ ) 见表 2。

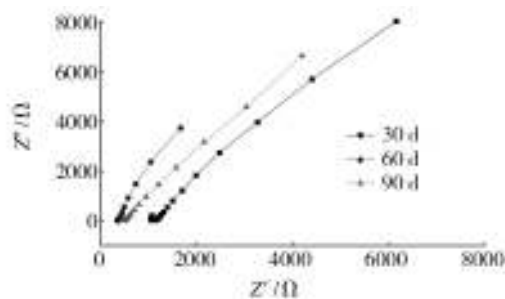


图 2 电沉积锌/钝化钢筋样品的交流阻抗谱

Fig. 2 EIS of electrodeposited zinc/passivated steel sample

对比表 2 和混凝土内置裸钢筋数据(参见文献 [9])可见:电沉积锌/钝化钢筋样品的钝化膜电阻  $R_f$

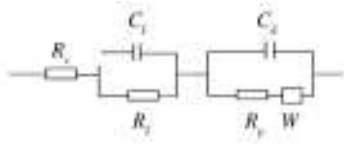


图3 电沉积锌/钝化钢筋样品EIS等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit of electrodeposited zinc/passivated steel samples

表2 电沉积锌/钝化钢筋样品的拟合阻抗数据

Table 2 Fitting impedance data of electrodeposited zinc/passivated steel sample

时间/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5})$
30	1067.2	9737	1308.7	2084
60	381.2	7812.5	400.8	1434
90	468.6	6944.4	539.5	1806

和扩散阻抗  $W$  明显大于裸钢筋样品的  $R_t$  和  $W$ , 显示钢筋经电沉积锌/钝化处理后, 耐腐蚀性得到显著提高。这是因为: 1) 前者在混凝土高碱性介质 (pH 值 13.5) 中, Zn 镀层表面会生成氧化锌和氢氧化锌的混合物, 而 pH 小于 12.5 时, Zn 镀层因腐蚀会形成难溶的羟基锌酸钙, 这些产物在表面覆盖会起到钝化作用; 2) 镀锌层经随后的钝化处理后, 表面生成了一层更为致密的钝化膜, 进一步提高了 Zn 镀层对腐蚀介质的屏蔽作用。因此, 在电沉积锌镀层和钝化膜的复合保护下, 混凝土内置钢筋的腐蚀受到了明显抑制。

在试验的浸泡过程中, 当  $\text{Cl}^-$  扩散到镀锌层表面的钝化膜处时,  $\text{Cl}^-$  会不断攻击钝化膜, 致使钝化膜逐

渐遭到破坏, 因此随着时间的延长,  $R_t$  逐渐减小。混凝土电阻  $R_s$ 、电荷转移电阻  $R_p$  和 Warburg 扩散阻抗则是先迅速减小, 然后增大。

## 2.2 钢筋表面热喷涂金属锌涂层

表面热喷涂 Zn 金属涂层的钢筋的电化学阻抗图谱、相应拟合等效电路和等效电路中各等效元件参量值, 分别见图 4、图 5 和表 3。其中,  $R_{p1}$  为热喷涂 Zn 的电荷转移电阻,  $R_t$  为钢筋钝化膜电阻,  $R_{p2}$  为 Fe 的电荷转移电阻。对比图 2 和图 4 发现, 喷涂 Zn 层的钢筋多了一个半圆, 说明增加了一个时间常数。

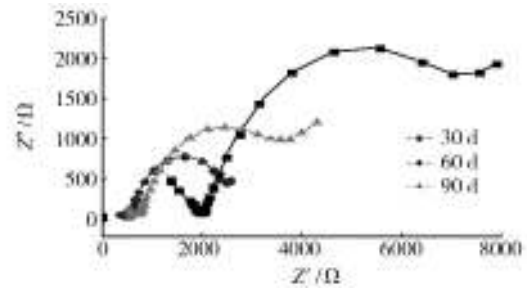


图4 热喷涂 Zn 钢筋样品的交流阻抗谱

Fig. 4 EIS of steel bar sample by thermal spraying Zn

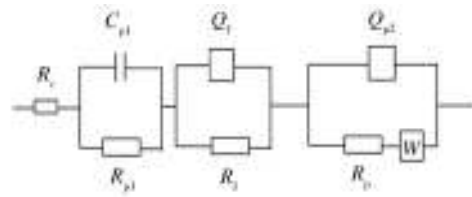


图5 热喷涂 Zn 钢筋样品的 EIS 等效电路

Fig. 5 Impedance equivalent circuit diagram of steel bar by thermal spraying Zn

表3 热喷涂 Zn 钢筋样品的拟合阻抗数据

Table 3 Impedance spectral fitting results of thermal spraying Zn rebar

时间/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{p1}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{p2}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5})$
30	1081	330.7	1607.0	4800	975.6
60	391	44.5	970.4	2422	308.5
90	494	271.3	790.7	3503	474

热喷涂 Zn 钢筋样品的阻抗谱中没有 Zn 涂层表面钝化膜电阻, 而且热喷涂 Zn 涂层的电荷转移电阻更小, 腐蚀性介质一旦透过混凝土并浸入到 Zn 涂层/混凝土界面, 锌便迅速腐蚀。另外, 热喷涂 Zn 有涂层孔隙率较高的特点 (视热喷涂工艺、设备而异, 一

般为 5% ~ 15%)。高的孔隙率, 一方面使得腐蚀性介质与 Zn 涂层发生腐蚀反应的微观面积增加, Zn 涂层更容易腐蚀损耗; 另一方面使得试验用 NaCl 水溶液穿过涂层孔隙中的通孔 (即贯穿到基体表面), 渗入到钢筋表面的几率增加。而电沉积 Zn 层的孔隙

率很低(一般小于1%),溶液不易渗入至钢筋表面,钢筋受到很好的保护。

总的来说,电沉积 Zn/钝化钢筋样品无论是 Warburg 阻抗,还是电荷转移阻抗,均明显高于热喷涂 Zn 涂层钢筋样品,说明耐蚀性更好。

与无涂(镀)层的钢筋混凝土体系<sup>[9]</sup>相比,热喷涂 Zn 涂层钢筋在混凝土体系中的 Fe 电荷转移电阻明显增大,说明钢筋受到热喷涂 Zn 涂层的保护,其腐蚀得到有效控制。

### 2.3 钢筋涂覆环氧树脂涂层

图 6 和图 7 分别是表面涂覆环氧涂层的钢筋的阻抗谱和相应拟合的等效电路,表 4 是等效电路中各等效元件参量值。其中,  $R_c$  为涂层电阻,  $R_p$  为 Fe 的电荷转移电阻。

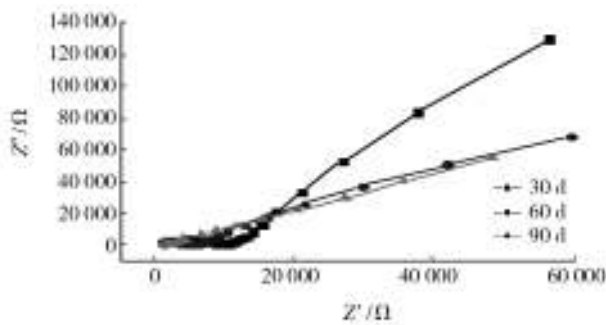


图 6 涂覆环氧涂层钢筋样品的交流阻抗图谱  
Fig. 6 EIS of epoxy-coated steel bar sample

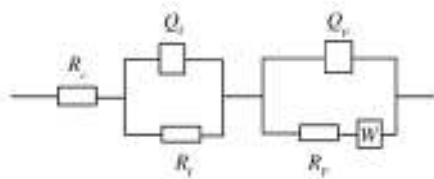


图 7 涂覆环氧涂层钢筋样品的 EIS 等效电路

Fig. 7 EIS equivalent circuit of epoxy-coated steel bar sample

表 4 涂覆环氧涂层钢筋样品的拟合阻抗数据

Table 4 Impedance spectral fitting results of epoxy resin coated steel bar

时间/d	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5})$
30	1435	$2.63 \times 10^4$	7735	$4.28 \times 10^4$
60	1261	$1.97 \times 10^4$	5747	$1.73 \times 10^4$
90	1020	$1.41 \times 10^4$	5309	$1.57 \times 10^4$

图 6 显示, EIS 低频区出现了非常明显的扩散控制,而且扩散阻抗非常大。从表 4 可以看出,受毛细管作用,特别是环氧涂层本身存在难以避免的针孔,随着样品在 NaCl 试验溶液中浸渍时间的延长,试验溶液会慢慢扩散、浸渗到环氧涂层中,使其屏蔽效用渐渐减弱,所以涂层的电阻  $R_c$  也逐渐减小。尽管如此,环氧涂层在混凝土介质中仍然是一种非常稳定、非导电、隔离介质作用强的保护层,其  $R_c$  和  $R_p$  要比钢筋表面形成的钝化膜高得多,表明钢筋受环氧涂层保护,腐蚀明显受到抑制。

与前两种表面处理的钢筋进行比较,发现有环氧涂层的钢筋样品的  $R_c$ ,  $R_p$  及 Warburg 阻抗值均更高。这是因为在涂层致密、完整,且在混凝土浇筑之前的各个作业环节(包括储存、运输、吊装、钢筋笼结构制作等)确保涂层免受机械损伤或焊接破坏的前提下,环氧涂层隔离腐蚀介质的屏障效果比较好,使得钢筋不受介质浸蚀而获得保护。而镀锌层和热喷涂锌涂层属于金属型涂层,与混凝土溶液直接接触,必然会发生一定的腐蚀反应,致使  $R_c$ ,  $R_p$  及 Warburg 阻抗值降低。不过,若对热喷涂 Zn 涂层进行有效的封闭处理,构成钢筋/热喷涂 Zn 涂层/封闭层的复合防护体系,可望达到与采用环氧涂层同样的保护效果。特别是热喷涂 Zn 涂层对钢铁具有优良的电化学阴极保护作用,和采用环氧涂层相比, Zn 涂层即使受到局部损伤,依然对钢筋有一定的保护效果。

### 3 结论

1) 混凝土体系中,钢筋表面经电沉积锌/钝化、热喷涂锌、涂覆环氧树脂涂层三种方法处理,耐蚀性均得到明显提高。相比之下,采用环氧涂层(保证涂层不遭受机械损伤或焊接破坏)时,耐蚀性提高幅度最大。

2) 钢筋或者钢筋表面镀锌和喷锌层腐蚀所产生的腐蚀产物具有阻塞混凝土孔隙的作用,从而能减缓钢筋或者锌层腐蚀的速率。

3) 在大型工程建设中,对混凝土内置钢筋表面涂覆金属性涂层和有机涂层,是控制混凝土内置钢筋腐蚀的有效技术。从现场施工的可行性和混凝土耐久性分析而言,在钢筋表面采用热喷涂锌/封闭复

(下转第 63 页)



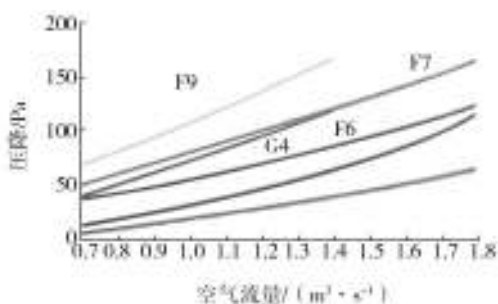


图2 几种典型过滤器风压曲线

Fig. 2 Wind pressure curves of typical filters

和设计选用抗水型玻璃纤维滤纸非常重要,普通过滤器(网)不能设计用于盐雾过滤;需要根据设备体量和数量,设置(或改造)密闭式工作间;需要视环境大气污染程度、设备运行使用频繁度等,定期检查更换过滤器。

## 6 结语

海洋大气环境对电子设备的腐蚀,是一种严重的、不可回避的客观现实,但同时又是可防、可控的。需要在充分认识海洋大气环境特征和盐雾腐蚀

机理、腐蚀规律基础上,根据不同电子设备的技术特点、腐蚀特点与防护要求,从腐蚀控制策略的顶层设计着眼,从各种具体防护技术与措施着手,通过不断研究试验和工程实践,切实提高对海洋大气环境腐蚀控制的技术理论水平和工程防护能力。

## 参考文献:

- [1] 金晓鸿. 防腐蚀涂装工程手册[M]. 北京:化学工业出版社,2008:57—65.
- [2] GB/T 15957—1995,大气环境腐蚀性分类[S].
- [3] GB/T 19292.1—2003,金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性分类[S].
- [4] 鲁远曙,左卫. 东南沿海气候条件对电子设备的影响及环境适应性对策[J]. 装备环境工程,2004,1(3):46—51.
- [5] 明波,陈春良,梁斌. 自然环境条件下精密器材的失效机理及其对策研究[J]. 装备环境工程,2005,2(3):75—78.
- [6] 石娇. 耐海洋环境中霉菌腐蚀有机涂层的研究[J]. 表面技术,2011,40(1):56—59.
- [7] 房爱存,解光胜. 微弧氧化技术在铝、镁及其合金海洋环境防腐中的应用[J]. 表面技术,2012,41(1):61—64.

(上接第22页)

合防护体系更值得重视。

## 参考文献:

- [1] MALIK Anees U, ANDIJANI Ismail, ALMOAILI Fahd. Studies on the Performance of Migratory Corrosion Inhibitors in Protection of Rebar Concrete in Gulf Seawater Environment [J]. Cement and Concrete Composites, 2004(4):235—242.
- [2] MANERA Marco, VENNESLAND Oystein. Chloride Threshold for Rebar Corrosion in Concrete with Addition of Silica Fume[J]. Corrosion Science, 2008(2):554—560.
- [3] RYOU, JAESUK Voigt, THOMAS, et al. Corrosion Resistance of Functionally Graded Coatings on Plain Steel Rebars [J]. Advanced Concrete Technology, 2005(2):69—75.
- [4] MANNA M, BANDYOPADHYAY N. Effect of Plating Time for Electroless Nickel Coating on Rebar Surface: an Option

for Application in Concrete Structure[J]. Surface and Coatings Technology, 2008(4):3227—3232.

- [5] 周婵,刘玉军,萧弘焯,等. 表面防护技术对混凝土结构耐久性能的影响[J]. 装备环境工程,2010,10(4):97—100.
- [6] 吴金岳,吴松贵,徐旭峰,等. 环氧涂层钢筋及其应用[J]. 腐蚀与防护,2004(3):105—108.
- [7] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [8] 张云莲,张震雷,史美伦. 混凝土中钢筋锈蚀电化学测量方法的介绍[J]. 材料保护,2005,38:73—74.
- [9] RYOU J, SHAH S. Detecting Corrosion Resistance of Coated Steel Rebars by Electrochemical Technique (EIS)[J]. Surface Review and Letters, 2006(8):345—349.
- [10] 伍远辉,罗宿星,付盈盈,等. 氯离子环境下混凝土钢筋的电化学阻抗谱特征[J]. 表面技术,2011,40(3):65—67.