

沿海地区混凝土结构的钢筋锈蚀与防护*



张鹏 咸永珍 赵铁军

(青岛理工大学土木工程学院, 青岛 266033)

摘要: 由Cl⁻引发的钢筋锈蚀是导致沿海地区混凝土结构破坏的主要因素。本文论述了Cl⁻的侵入过程及其去钝机理, 分析了钢筋的电化学锈蚀机理和锈蚀破坏的四个阶段, 介绍了保护钢筋的基本措施与附加措施。

关键词: 沿海地区; 混凝土; 氯离子; 钢筋锈蚀; 防护

1 引言

沿海及近海地区的混凝土结构, 其耐久性问题已成为国内外工程界关注的热点问题。日本运输省在1986年调查103座沿海码头时发现, 凡有20年寿命的, 均存在相当大的顺筋锈裂破坏; Tayyib对沙特海滨的混凝土结构进行调查也发现, 74%的结构都显示非常严重的钢筋锈蚀破坏^[1]。我国交通部四航局对18座码头的调查结果显示, 80%以上都已严重锈蚀破坏^[2]; 青岛某16层混凝土结构在使用仅3年后, 就由于Cl⁻侵入引起钢筋严重锈蚀导致结构失效^[3]。可见, 由于海洋环境对混凝土的腐蚀, 特别是钢筋锈蚀所造成的结构破坏已相当严重。

在沿海地区, Cl⁻是最常见而又最危险的侵蚀介质, 混凝土结构的钢筋锈蚀主要是由Cl⁻侵入引发的^[4]。因此, 开展对Cl⁻引起的钢筋锈蚀问题的研究, 对沿海地区混凝土结构的耐久性设计与防护修复具有重要的现实意义。

2 Cl⁻侵入与钢筋去钝

混凝土成型后, 由于内部的强碱性环境(PH≥13), 在钢筋表面会形成一层致密的金属氧化物和金属氢氧化物晶体薄膜, 其厚度约为(30~60)×10⁻¹⁰m, 即为钢筋钝化膜^[5]。只要混凝土的高碱性环境不变, 钝化膜就会保持稳定而保护钢筋免遭锈蚀, 因此, 钢筋钝化膜的破坏, 即“去钝”, 是钢筋发生锈蚀的先决条件^[1]。对于沿海地区的混凝土结构, 其钢筋锈蚀正是由于Cl⁻的侵入引起去钝而诱发的。

2.1 Cl⁻的扩散

大多数情况下, 沿海混凝土结构中的Cl⁻离子来源于海水浸入、海水飞溅以及盐雾等。表1为日本土木学会提出的沿海地区混凝土表面的Cl⁻浓度^[6]。

*国家自然科学基金资助项目(批准号50378045)。

表1 沿海地区混凝土表面的Cl⁻浓度(混凝土质量百分比)

浪 溅 区	离 海 岸 距 离 (m)				
	岸 线 附 近	100	250	500	1000
0.65%	0.45%	0.225%	0.15%	0.10%	0.075%

Cl⁻在混凝土中的传输机理非常复杂, 其中扩散是最主要的传输方式。Cl⁻的浓度可以近似认为是一个线性的扩散过程, 对此人们通常用Fick第二扩散定律进行描述, 这一定律不仅很好地拟合了Cl⁻侵蚀的实测结果, 而且模型参数也具有明确的物理意义, 因此是描述氯离子在混凝土中扩散过程的经典解释^[7]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中: $c=c(x, t)$ —— x 处的Cl⁻浓度; t ——扩散时间;

D —— Cl^- 在混凝土中的扩散系数。

这一模型从70年代开始应用，计算时扩散系数 D 和 Cl^- 表面浓度均取为定值，则应用误差函数得到方程解析解：

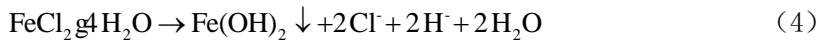
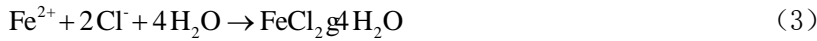
$$c(x,t) = c(0,t) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

但是，通过实验深入研究表明，混凝土的扩散系数 D 并非定值，而是受时间和离子浓度等因素影响而变化的，国内外已研究提出了关于扩散系数的多种经验修正公式^[4,8]。

2.2 Cl^- 去钝机理

钢筋钝化膜在高碱性环境下是稳定存在的，而 Cl^- 是极强的阳极活化（去钝）剂，其去钝机理正是通过各种作用，破坏钢筋周围的高碱性环境，使PH值下降，从而去钝并引发钢筋锈蚀^[5]。

就 Cl^- 本身而言，对混凝土结构并没有严重破坏作用，但混凝土孔溶液中并非只存在 Cl^- ，同时还有 OH^- 、 O^{2-} 等阴离子，当这些阴离子同时争夺阳离子时， Cl^- 具有优先吸附权。于是， Cl^- 结合 Fe^{2+} 生成易溶的中间产物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （绿锈），并随即分解^[1]，反应式如下：

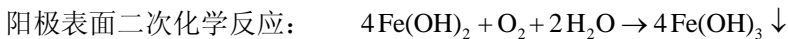
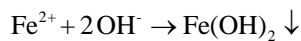
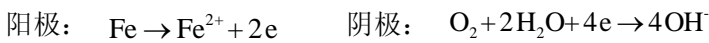


反应生成的 H^+ 与钝化膜周围的 OH^- 发生中和反应，导致局部的PH值显著降低，可降至3.5左右^[5]，在如此低的碱度下，钝化膜将被溶解破坏，即钝化膜局部酸化。钢筋钝化膜表面局部去钝后，成为小阳极，此时钢筋表面的大部分仍具有钝化膜，成为大阴极，这种特定的由小阳极和大阴极组成的腐蚀电池，由于供氧充足，铁迅速溶解产生深蚀坑，称为点蚀或坑蚀。

从反应式（3）和（4）中可以看出， Cl^- 在整个反应过程中本身不被消耗，只起到了加速反应的催化剂作用。在 Cl^- 的催化作用下，钢筋表面微电池的阳极产物 Fe^{2+} 被及时“搬运”出去，避免了在阳极区堆积，这样就大大加速了反应进程。因此， Cl^- 侵蚀一旦发生，就会迅速发展。

3 钢筋的锈蚀机理与过程

一旦钢筋表面去钝，钢筋便处于活化状态，在一定的环境条件（氧和水的存在）下，钢筋就开始锈蚀。混凝土中的钢筋锈蚀实际上是一个电化学腐蚀过程，即在钢筋表面形成丹尼尔型、盐浓差型或氧浓差型的腐蚀微电池^[5]，电极反应式如下：



在氧气和水的共同作用下，钢筋表面的铁不断失去电子而锈蚀，锈蚀产物迅速膨胀将会引起混凝土开裂破坏。膨胀程度的大小视其氧化程度而异，氧化程度愈高，体积膨胀率愈大，如图1示^[1]：

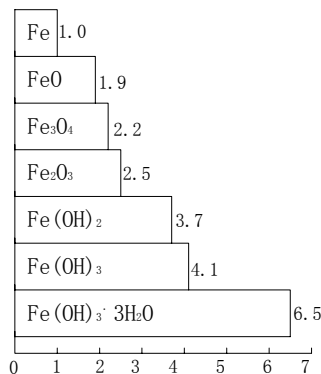


图1 钢筋的锈蚀膨胀

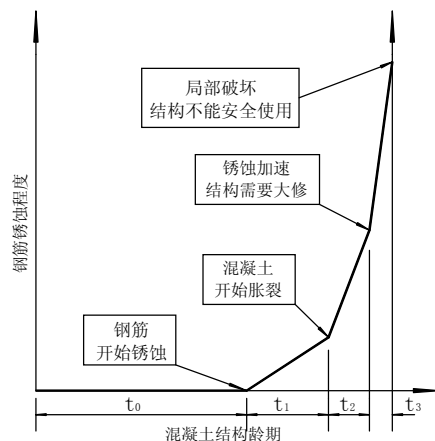


图2 混凝土中钢筋锈蚀过程

基于以上认识，混凝土结构中钢筋锈蚀的破坏过程可划分为以下4个阶段^[1,9-10]，如图2示：

（1）孕育期——从浇筑混凝土时开始，到Cl⁻从外界侵入混凝土聚于钢筋表面引起钢筋去钝时为止，即钢筋开始发生锈蚀反应时止。这段时间以 t_0 表示；

（2）发展期——从钢筋开始发生锈蚀，到锈蚀产物聚集膨胀使混凝土表面破坏（如顺筋胀裂、层裂或剥落）为止。这段时间以 t_1 表示；

（3）加速期——从混凝土表面开始胀裂破坏，到混凝土保护层普遍严重鼓起、剥落破坏为止。此时，钢筋锈蚀速度加快，混凝土内部沿钢筋方向出现裂缝（纵向裂缝），结构需要全面大修。这段时间以 t_2 表示；

（4）危害期——钢筋继续锈蚀，钢筋断面减小以致强度明显降低，使得结构局部破坏，致使结构不能安全使用。这段时间以 t_3 表示。

由图2明显可见，时间 $t_0 > t_1 > t_2 > t_3$ 。对于预应力混凝土结构，设计使用寿命T通常取 $t_0 + t_1$ ；对于普通混凝土结构，设计使用寿命T通常取 $t_0 + t_1 + t_2$ ^[11]。

4 防护措施

沿海混凝土结构的钢筋锈蚀破坏是受多因素综合作用的，因此，钢筋的防护也必须从多方面考虑。钢筋锈蚀的防护措施分两大类，基本措施和附加措施，两者相结合，但以基本措施为防护根本^[11]。

4.1 基本防护措施

基本措施，是通过合理设计与施工，最高限度的提高混凝土自身的抗渗性，以抑制环境中的Cl⁻侵入混凝土，从而预防钢筋锈蚀：

- （1）混凝土结构的选型和细部构造应有利于防腐和维护、检查；
- （2）配制混凝土时，要合理选用原材料。其中，普通混凝土的Cl⁻含量限值为0.1%，预应力混凝土为0.06%（胶凝材料质量百分比）^[6]；
- （3）提高混凝土的密实度，以减缓Cl⁻的扩散速度。可以掺加适量粉煤灰、矿渣等掺合料来改善混凝土自身的孔结构，提高密实度；并确定合适的水胶比，以减少多余水分逸出产生的毛细孔道和空隙；
- （4）适当增加混凝土保护层厚度，以延长Cl⁻扩散到钢筋表面去钝的时间，这是保护钢筋免遭锈蚀的重要措施之一。研究表明，钢筋开始锈蚀所需的时间与保护层厚度的平方成正比；混凝土保护层厚度每增加10mm，钢筋失重率可降低20%左右^[12]；表2为文献^[6]规定的最大水胶比和最小保护层厚度；

表2 沿海地区混凝土的最大水胶比和最小保护层厚度（mm）

设计年限	100年			50年			30年		
	限值	最小保护层厚度		限值	最小保护层厚度		限值	最小保护层厚度	
		水胶比	板、墙 梁、柱		水胶比	板、墙 梁、柱		水胶比	板、墙 梁、柱
D	0.40	45	50	0.45	40	45	0.45	35	40
E	0.36	55	60	0.40	50	55	0.40	45	50

F	0.32	60	65	0.36	55	60	0.36	50	55
---	------	----	----	------	----	----	------	----	----

注：水下区对应等级D；大气区中的轻度盐雾区对应等级D，重度盐雾区对应E；北方的水位变动区和浪溅区对应等级E，南方对应F。

(5) 加强施工管理，浇筑时要振捣密实，并进行充分养护。

4.2 附加防护措施

附加措施，又称补充措施，沿海及近海地区的Cl⁻侵蚀作用特别严重，单靠上述基本措施还不能保证必要的护筋作用，需要另外附加一些特殊的防护措施。

4.2.1 采用耐腐蚀钢筋

(1) 环氧涂层钢筋(EBAR)——采用环氧粉末静电喷涂技术制作，可以将钢筋与周围混凝土隔开，即使Cl⁻已大量侵入混凝土，它也能长期保护钢筋免遭腐蚀。环氧涂层钢筋在国外已有近30年的工程应用历史，已证明能够提高钢筋的抗腐蚀能力，并确认，采用环氧涂层钢筋可延长结构使用寿命20年左右^[2]。

(2) 镀锌钢筋——破损的镀锌层作为牺牲阳极对钢筋起保护作用，其耐蚀性介于环氧涂层钢筋与无涂层钢筋之间，最大寿命可达15年^[5]。但是在Cl⁻浓度非常高时，其防护效果不良；并且，采用镀锌钢筋的结构不宜同时采用电化学防护技术。

此外，还有不锈钢钢筋、PVB涂层钢筋、低合金钢钢筋和包铜钢筋等耐腐蚀钢筋，但是由于造价高昂，研究认识不足等原因，工程中尚很少应用。

4.2.2 混凝土表面涂层保护

在混凝土表面涂刷或喷涂防护层，抑制Cl⁻侵入混凝土以延缓钢筋锈蚀，是一种简便而经济有效的方法。混凝土表面涂层可分为隔离型和侵入型两类。

隔离型涂覆层，如水泥砂浆、沥青、环氧树脂和聚氨酯等，覆盖在混凝土表面后，使得Cl⁻与混凝土隔离，从而起到保护作用。而侵入型涂料的护筋机理则不同，它是靠毛细孔的表面张力作用进入约数毫米的混凝土表层中，与氢氧化钙反应，使毛细孔细化并以非极性基使毛细孔憎水化，降低混凝土的吸水性，从而抑制Cl⁻的侵入，显著提高混凝土的护筋性。目前使用的侵入型涂料中，以烷基烷氧基硅烷单体作为硅烷浸渍材料的效果较好，护筋期可长达15年^[2,11]。

4.2.3 阴极防护法

阴极防护是目前最常用也是最成熟的一种电化学保护方法，已有上百年的使用历史。其原理是采取措施使电位等于或低于平衡电位，以阻止钢筋表面继续释放自由电子，从而使钢筋不再进行阳极反应（腐蚀）。阴极防护的方式有两种：

(1) 牺牲阳极——采用电化学上比钢更活泼，即电位更负的金属（铝合金、锌合金等）作为阳极，与被保护的钢筋相连接，以其本身的锈蚀提供自由电子，从而保护钢筋。这种方法不需要外部直流电源，施工简便，不必经常维护管理。

(2) 外加电流——以直流电源的正极连接预设的难溶性阳极，发射保护电流，以其负极连接混凝土的钢筋，形成新的电位差以迫使钢筋整体处于阴极状态，从而起到保护作用。阴极防护的这两种方式均已广泛地应用于工程实践中。

4.2.4 掺加钢筋阻锈剂

钢筋阻锈剂能够影响金属或电解质界面的电化学反应。参与阳极反应，优先结合Fe²⁺生成Fe₂O₃沉淀于钢筋表面，从而控制Fe²⁺的移动；或者在阴极区形成难溶性的膜，抑制阴极反应。按作用机理不同，钢筋阻锈剂分为阳极型、阴极型和复合型。实践证明，掺加钢筋阻锈剂能够有效防止钢筋锈蚀^[11]，为世界各国广泛推广采用。

5 结 语

在沿海及近海地区，很多混凝土结构在10~20年后就会出现钢筋锈蚀破坏，甚至不足10年就需要大修，这些结构的钢筋锈蚀主要是由Cl⁻的侵入引发的。Cl⁻侵入混凝土后，破坏内部的碱性环境，导致钢筋表面全部或局部去钝；钝化膜一旦破坏，在一定环境条件下，钢筋就会发生电化学腐蚀。钢筋锈蚀的基本过程是钢筋“去钝+电化学腐蚀”的过

程。因此，长期保持混凝土护筋性的最可靠、最根本的途径，是通过设计、施工等基本防护措施保持混凝土固有的高碱性；但在沿海地区严酷的氯盐环境下，长期保持这一特性是很困难的，有必要采取一些附加措施作为补充。两种措施相互结合的“综合”措施，是防护技术的发展趋势。

我国正处于基础设施建设的高峰期，尤其是在沿海地区，大量混凝土建筑、桥梁、港口码头等需要或正在建设，而 Cl^- 引起的钢筋锈蚀是影响这些结构耐久性的最主要因素。因此，研究 Cl^- 环境下的钢筋锈蚀与防护具有重要的现实意义。

参考文献

- 1 洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与保护[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1998: 4, 17~20
- 2 潘德强, 我国海港工程混凝土结构耐久性现状及对策. 土建结构工程的安全性及耐久性[C], 2003: 96~107
- 3 李家康, 董攀. 混凝土结构中钢筋腐蚀的分析[J]. 工业建筑, 1998, 28(1): 12~15
- 4 覃丽坤, 宋玉普等. 处于海洋环境的钢筋混凝土耐久性研究[J]. 混凝土, 2002, 158(12): 3~5
- 5 樊云昌, 曹兴国等. 混凝土中钢筋腐蚀的防护与修复[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2001: 32~33, 47~48
- 6 中国土木工程学会. 混凝土结构耐久性设计与施工指南(CCES 01-2004), 2004: 18~19, 48~49
- 7 赵尚传, 贡金鑫等. 氯盐环境下混凝土结构耐久性试验研究. 土建结构工程的安全性及耐久性[C], 2003: 162~173
- 8 陈肇元. 混凝土结构的耐久性设计方法[J]. 建筑技术, 2003, 34(5): 328~333
- 9 K. Tutti. Service Life of Structures with Regard to Corrosion of Embedded Steel. ACI Special Publication, 1980, 65: 223~226
- 10 吴畏, 范卫国. 海港码头钢筋混凝土结构腐蚀破坏与维护方案浅析[J]. 水运工程, 2000, 318(7): 7~11
- 11 洪乃丰. 氯盐引起的钢筋锈蚀及耐久性设计考虑. 混凝土结构的耐久性设计与施工[C], 2004: 87~100
- 12 李田, 刘西拉. 混凝土结构耐久性分析与设计[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 71~72

Corrosion and Protection of Bars in Concrete Structures in Coastal Region

Zhang Peng, Xian Yong-zhen and Zhao Tie-jun

(Dept. of Civil Engineering , Qingdao Technological University , Qingdao 266033)

Abstract: In coastal region, the bar corrosion caused by Cl^- ions is the main destructive factor of concrete structures. The paper discusses the diffusion process and dispassive mechanism of Cl^- , analyses the electrochemistry mechanism and the four periods of corrosion, and introduces the basic measures and additive measures of protection.

Key words: concrete, chloride ion, bar corrosion, protection