

DOI: 10.7672/sjgs2025110134

氯盐作用下缺陷涂层钢筋腐蚀试验及修复技术^{*}

张东方^{1,2}, 陈志强³, 刘国强^{1,2}, 陈昊翔^{1,2}, 吴清发^{4,5}

(1. 水工构造物耐久性技术交通运输行业重点实验室, 广东 广州 510230; 2. 中交四航工程研究院有限公司, 广东 广州 510230; 3. 中交第四航务工程勘察设计院有限公司, 广东 广州 510000; 4. 港珠澳大桥管理局, 广东 珠海 519060; 5. 广东港珠澳大桥材料腐蚀与工程安全国家野外科学观测研究站, 广东 珠海 519060)

[摘要] 环氧涂层钢筋可提高海洋工程混凝土结构的耐久性,但在工程应用中,环氧涂层易产生缺陷,从而降低涂层钢筋的耐腐蚀性能。以华南海洋实况环境测试4种不同缺陷破损率对涂层钢筋混凝土耐久性的影响。研究结果表明,涂层缺陷是引发钢筋锈蚀的主要因素,在氯盐作用下,随着涂层破损率增加,钢筋腐蚀电流密度显著上升。因此,研发混凝土用牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术,暴露试验及工程应用结果显示,施加牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术能够显著提升缺陷涂层钢筋的抗氯盐侵蚀性能,极化电位 $\geq 200\text{mV}$,保护电位 $< -800\text{mV}$ 。

[关键词] 混凝土;环氧涂层;钢筋;缺陷;腐蚀;试验

[中图分类号] TU755 [文献标识码] A [文章编号] 2097-0897(2025)11-0134-05

Corrosion Test and Repair Technology of Defective Coated Steel Reinforcement Exposed to Chloride Environment

ZHANG Dongfang^{1,2}, CHEN Zhiqiang³, LIU Guoqiang^{1,2}, CHEN Haoxiang^{1,2}, WU Qingfa^{4,5}

(1. Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology, Ministry of Transport, Guangzhou, Guangdong 510230, China; 2. CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510230, China; 3. CCCC-FHDI Engineering Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510000, China; 4. Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge Authority, Zhuhai, Guangdong 519060, China; 5. National Observation and Research Station of Material Corrosion and Structural Safety of Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge in Guangdong, Zhuhai, Guangdong 519060, China)

Abstract: Epoxy-coated steel bars can improve the durability of marine engineering concrete structures, but in engineering applications, epoxy coatings are prone to defects, thereby reducing the corrosion resistance of coated steel bars. The effects of four different defect damage rates on the durability of coated reinforced concrete were tested in the real marine environment of South China. The results indicate that the coating defect is the main factor causing the corrosion of steel bars. Under the action of chloride salt, the corrosion current density of steel bars increases significantly with the increase in coating damage rate. Therefore, the sacrificial anode-conductive mortar composite cathodic protection technology for concrete is developed. And the results of the exposure test and engineering application indicate that the application of sacrificial anode-active mortar composite cathodic protection technology can significantly improve the chloride corrosion resistance of defective coated steel bars. The polarization potential is greater than or equal to 200mV , and the protection potential is less than -800mV .

Keywords: concrete; epoxy coating; steel bars; defection; corrosion; experiments

0 引言

跨海集群工程结构多样、服役环境复杂,由氯

盐侵蚀引发的钢筋锈蚀耐久性问题突出。环氧涂层具有化学稳定性高、附着力强等优势,通过在钢筋表面形成阻隔外界侵蚀介质的防腐屏障,可提升钢筋服役抗氯盐侵蚀能力^[1-2]。多年来,我国开展了大量环氧涂层新材料研究,并制定了 GB/T

^{*} 国家重点研发计划(2019YFB1600700)
[作者简介] 张东方,博士,高级工程师, E-mail: dfzhang_xmu@163.com
[收稿日期] 2025-01-05

25826—2022《钢筋混凝土用环氧涂层钢筋》,在我国许多重大海洋工程如港珠澳大桥、深中通道等实施应用^[3],但环氧涂层钢筋暴露于海洋高侵蚀性环境中,腐蚀控制的有效性仍具争议,调查发现,环氧涂层内部缺陷是影响结构耐久性的主要因素^[4-5]。环氧涂层缺陷根据产生原理可分为粉末融化过程中产生的孔隙、运输过程中产生的荷载裂纹以及施工过程中产生的涂层剥落三大类。在海洋环境下,缺陷与其他涂层完整部位将产生小阳极、大阴极的宏电池腐蚀,不仅无法提升钢筋耐腐蚀能力,反而加速缺陷处钢筋的点腐蚀,致使混凝土结构耐久性下降得更快。魏洁等^[6]研究了带损伤环氧涂层钢筋在 Cl⁻ 和碳化耦合作用下的腐蚀行为,认为复合因素作用下涂层缺陷处金属腐蚀向纵向发展不会引发涂层横向剥离。王贵容等^[7]研究了阴极保护电位对破损环氧涂层阴极剥离的影响,在负保护电位下金属基体虽受到保护,但在涂层破损处会发生严重的析氢现象,涂层与基体界面碱化程度较大,涂层显著剥离。以上研究基本基于室内模拟海洋环境或混凝土孔隙液对缺陷涂层钢筋进行腐蚀研究,对于海洋实况环境下高性能混凝土中缺陷涂层钢筋的腐蚀行为以及如何对缺陷腐蚀进行耐久性防护研究较少。

针对破损环氧涂层钢筋混凝土结构已处于服役期的现状,开展新型破损涂层钢筋修复技术研究是提高环氧涂层钢筋混凝土结构工程安全服役年限的重要途径。本文以华南滨海实况海洋环境为试验条件,研究高性能混凝土中缺陷涂层钢筋的腐蚀行为,研发基于牺牲阳极-活性砂浆的复合阴极保护技术,分析复合阴极保护技术对混凝土中缺陷涂层钢筋不同破损率修复提升效果,并依托华南某服役龄期超 20 年的环氧涂层钢筋混凝土结构工程,开展复合阴极保护技术应用。

1 试验概况

1.1 试验材料

试验采用 C50 高性能混凝土材料(内掺氯化钠),保护层 10mm,混凝土配合比如表 1 所示。涂层表面采用划格法制造缺陷率,分别为 0,0.1%,0.2%,0.5%(涂层缺陷率是指缺陷面积占涂层总面积之比),依次记为 ECR-0,ECR-1,ECR-2,ECR-5。首先固定钢筋长度 150mm($\phi 10$),采用划格刀在涂层表面初步划格,拍摄高清图片,然后用 MATLAB 内置函数 polyarea 计算面积,采用缺陷面积与涂层面积之比计算涂层缺陷率。采用尺寸为 150mm×150mm×300mm 的模具成型环氧涂层钢筋混凝土试

块,每组平行试件 3 个,成型养护后放置于港珠澳大桥暴露试验站浪溅区进行为期 1 年的试验。同时依照上述要求成型另一批试块,并采用自主研发的牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护系统对海洋环境下缺陷涂层钢筋腐蚀进行耐久性防护试验^[8],记为 ECR-0/Zn,ECR-1/Zn,ECR-2/Zn,ECR-5/Zn。港珠澳大桥暴露试验站所处海域属于高温、高湿、高盐的典型华南滨海环境,年平均温度 23℃、平均湿度 80%、腐蚀介质 Cl⁻ 含量 3.7~17.9g/L。

表 1 高性能混凝土配合比
Table 1 Mix proportion of high-performance concrete %

胶凝材料			集料			水	氯化钠	外加剂
水泥	粉煤灰	硅粉	砂	碎石				
				粒径 5~10mm	粒径 10~20mm			
0.719	0.25	0.03	1.74	0.50	2.00	0.36	0.004	0.016

1.2 性能测试

海洋暴露环境下,高性能混凝土中不同缺陷涂层钢筋的腐蚀行为及防护效果采用 Parstst 2273 电化学工作站进行测试。以缺陷涂层钢筋或连接阳极的缺陷涂层钢筋为工作电极、铂电极为对电极、饱和甘汞电极为参比电极组建三电极体系。腐蚀介质为现场海水。开路电位测试时间 15min,极化曲线(Tafel)测试区间为开路电位的-250~750mV,扫描速率 0.166mV/s。计算腐蚀电位(E_{corr})与腐蚀电流(i_{corr}),交流阻抗谱(EIS)测试参数以开路电位为平衡电位,频率范围 0.01~100 000Hz,扰动电位为±10mV。牺牲阳极-活性砂浆阴极保护系统对破损涂层钢筋的保护电位采用自动监测设备定期采集。

2 结果与讨论

2.1 缺陷涂层钢筋腐蚀行为

不同缺陷破损率的涂层钢筋在混凝土中的腐蚀行为如图 1~3 所示,所有涂层钢筋均保持较稳定的开路电位,不同破损率缺陷涂层的开路电位依次为-0.077,-0.554,-0.626,-0.683V。由图 1 可知,无缺陷涂层钢筋电位显著高于其他缺陷涂层钢筋,这主要得益于环氧涂层对腐蚀介质的屏蔽作用。

在海洋环境暴露 1 年之后,环氧涂层材料未发生变化(见图 4)。随着涂层缺陷破损率增加,涂层钢筋电位向负向移动,根据 JTS 304—2019《水运工程水工建筑物检测与评估技术规范》,当测试电位<-350mV 时,钢筋腐蚀概率>90%,由此说明 3 种破损率的钢筋均已发生锈蚀。对比 ECR-0 与 ECR-1 试验样品,可知微小的破损可显著降低涂层钢筋的抗氯盐侵蚀性能。

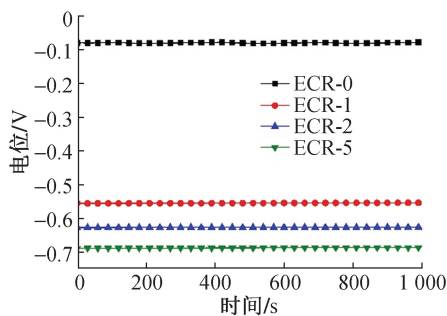


图 1 不同缺陷涂层钢筋开路电位

Fig. 1 Open circuit potential of different defected epoxy coated reinforcement

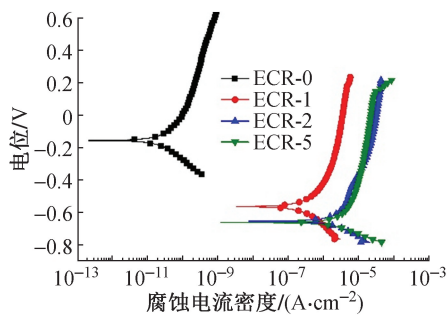


图 2 不同缺陷涂层钢筋 Tafel 极化曲线

Fig. 2 Tafel curves of different defected epoxy coated reinforcement

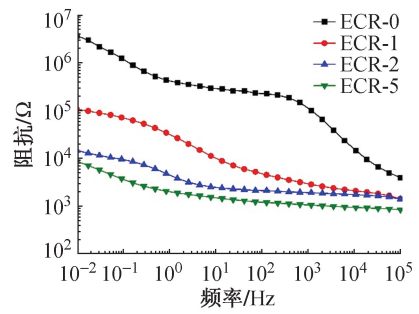


图 3 不同缺陷涂层钢筋交流阻抗谱

Fig. 3 EIS of different defected epoxy coated reinforcement

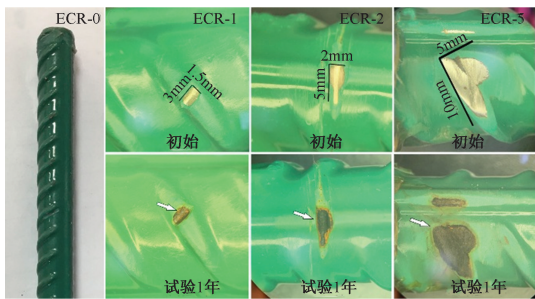


图 4 不同缺陷破损率涂层钢筋腐蚀前后对比

Fig. 4 Comparison of coated steel bars with different defect damage rates before and after corrosion

为了进一步评估不同破损率涂层钢筋在混凝土中的腐蚀程度,采用动电位极化曲线进行测试,

腐蚀电位及腐蚀电流如表 2 所示。无破损涂层钢筋表现出优异的耐腐蚀性能,腐蚀电位与破损涂层钢筋相比正向移动 500mV,腐蚀电流密度下降至 $4\times 10^{-5}\mu\text{A}/\text{cm}^2$,较正的腐蚀电位及较小的腐蚀电流密度说明环氧涂层钢筋能够显著提升抗氯盐侵蚀性能。当涂层出现破损时,钢筋腐蚀电流密度显著上升至 $0.41\mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明钢筋在氯盐侵蚀作用下已经开始腐蚀。当服役 1 年后,裸露钢筋周边已出现锈蚀产物。涂层破损率为 0.2% 和 0.5% 时,钢筋腐蚀电流密度进一步上升,但两者腐蚀程度差别不大。此外,分析不同破损涂层钢筋极化曲线阳极区趋势可知,所有样品均未呈现钝化现象,这主要是因为混凝土中已预掺一定量的氯化钠,在混凝土碱性环境中 OH^- 与 Cl^- 相互竞争,致使缺陷处钢筋未能形成钝化膜,呈现轻微腐蚀。

表 2 缺陷涂层钢筋电化学腐蚀参数

Table 2 Calculated corrosion data of different defected epoxy coated reinforcement

样品 编号	开路电位/ V	腐蚀电位/ V	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
ECR-0	-0.077	-0.155	4×10^{-5}
ECR-1	-0.554	-0.560	0.41
ECR-2	-0.626	-0.652	2.54
ECR-5	-0.683	-0.661	3.62

由图 3 可知,无破损涂层钢筋在低频区域阻抗显著大于其他试验样品。当涂层表面出现破损后,由涂层引发的时间常数消失,进一步说明混凝土中的氯盐已经引发缺陷处钢筋锈蚀。由于试验龄期较短,缺陷处钢筋仅在表面发生轻微锈蚀,并未引发纵向腐蚀。在剖开混凝土保护层后可观察到在涂层与钢筋界面处出现锈蚀产物,但涂层仍与底部钢筋接触良好,未出现涂层剥落现象,而且涂层材料性能也没有发生变化。

综上所述,涂层破损是引发涂层钢筋混凝土耐久性降低的主要因素,破损率增加至 0.2% 可显著降低环氧涂层钢筋的耐腐蚀性能。因此,现场施工需对由机械磨损、切割、撞击引发的涂层缺陷进行及时检查与修复。

2.2 牺牲阳极-活性砂浆对缺陷涂层钢筋的防护效果

为了提升处于服役期的缺陷涂层钢筋混凝土结构耐久性,基于阴极保护原理制备牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护系统,埋置于混凝土中与破损涂层钢筋连接实现对破损涂层钢筋腐蚀防护。通过测试阴极保护作用下钢筋的 Tafel 极化曲线,并拟合

得到腐蚀电位和腐蚀电流密度,与标准规范中规定值进行比较,从而评估阴极保护的实施效果,如图5所示,首先在破损涂层位置处钻孔,之后将牺牲阳极、参比电极埋入,并将牺牲阳极与破损涂层钢筋电连接,之后填充活性砂浆并采用密封盖密封。

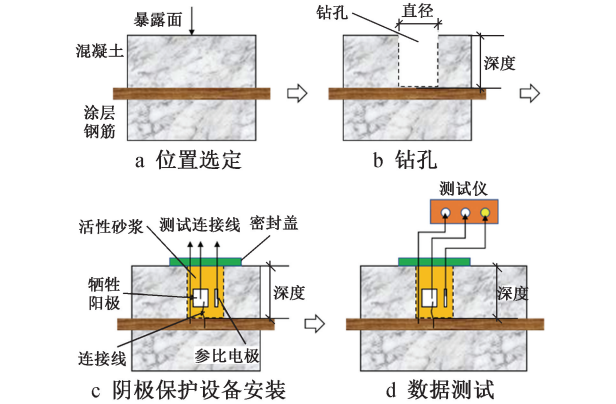


图5 牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术
Fig. 5 Sacrificial anode active mortar composite cathodic protection technology

试验1年后测试破损涂层钢筋电化学腐蚀参数,结果如图6,7及表3所示。与图1中不同破损涂层钢筋的开路电位相比,在施加阴极保护之后所有样品的开路电位均向负向偏移(基本 $<-800\text{mV}$,满足 $<-780\text{mV}$ 的保护要求),不同破损率对电位没有明显影响。各个样品的极化曲线也显示涂层钢筋连接阴极保护之后,试验样品腐蚀行为与阳极腐蚀行为相似,在阳极区呈现弱钝化状态。在实施阴极保护后,缺陷涂层钢筋样品的腐蚀电流密度显著上升,所有样品的腐蚀电流密度值均高于EN 12696—2022的标准要求^[9]。在未施加阴极保护前,腐蚀电流主要来源于缺陷处钢筋在氯盐作用下的腐蚀,而受涂层保护的钢筋仍保持完好状态,开路电位为普通钢筋自身在氯盐混凝土中的平衡电位。当施加阴极保护后,由于阳极在活性砂浆作用下持续发射电流为缺陷处钢筋提供保护作用,而且由Zn溶解产生的腐蚀电流大于缺陷钢筋腐蚀电流近100倍,因此测试所得腐蚀电流主要是Zn溶解产生。而且根据电偶腐蚀理论,Zn阳极比钢筋电位更负,因此在连接阴极保护后,开路电位显著负向偏移,在大阳极-小阴极体系下,涂层缺陷处钢筋能够完全受到保护。

为了明确牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术对不同破损率涂层钢筋的修复效果,监测不同破损率涂层钢筋自身及与牺牲阳极连接后的电位变化,如图8所示。与图1相比,不同破损率涂层钢筋

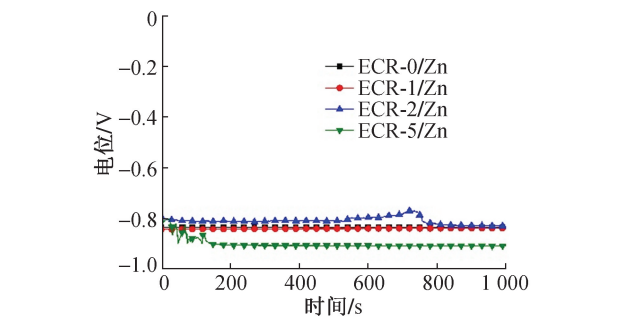


图6 阴极保护作用下缺陷涂层钢筋开路电位
Fig. 6 Open circuit potential of different defective epoxy coated reinforcement with cathodic protection

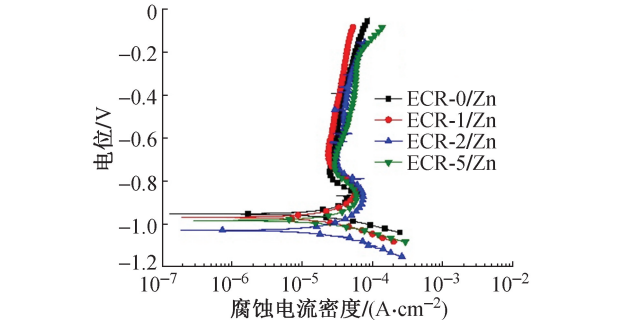


图7 阴极保护作用下缺陷涂层钢筋 Tafel 极化曲线
Fig. 7 Tafel curves of different defective epoxy coated reinforcement with cathodic protection

表3 阴极保护作用下缺陷涂层钢筋电化学腐蚀参数
Table 3 Calculated corrosion data of different defective epoxy coated reinforcement with cathodic protection

样品编号	开路电位/ V	腐蚀电位/ V	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
ECR-0/Zn	0.838	-0.969	4.48
ECR-1/Zn	0.829	-0.952	4.02
ECR-2/Zn	0.835	-1.092	4.24
ECR-5/Zn	0.907	-0.983	4.43

的电位随时间变化幅度较大,这主要是由于高性能混凝土中水泥组分随着试验龄期延长其水化反应持续产生 OH^- ,而缺陷处钢筋表面与水化产生的 OH^- 持续发生反应,因此在试验初期约2个月内电位变化较大。之后随着水化反应的结束,样品中缺陷处钢筋表面也逐步稳定,但试验龄期在150~200d,钢筋电位大幅上升,主要是由夏季高温、环境干燥导致。无缺陷涂层由于隔绝了外部环境对钢筋的影响,因此电位一直保持稳定。对于施加阴极保护技术的试验样品腐蚀电位均显著低于未施加阴极保护的涂层钢筋。随着试验龄期延长,各个样品电位逐渐向正向偏移,这也是由于混凝土内部发生水化反应导致混凝土内部处于强碱性环境。

通过对比施加阴极保护样品与不同涂层缺陷钢

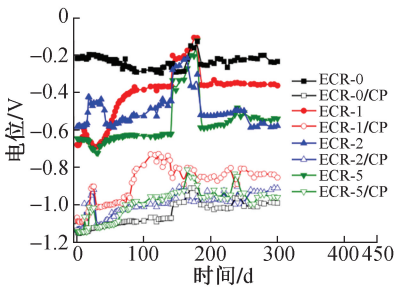


图 8 不同缺陷涂层钢筋电位随暴露时间的变化

Fig. 8 Variation of potential of steel bars with different defect coatings with exposure time

筋样品电位差(见图 9),可知牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护能够为涂层缺陷处钢筋提供极化值 $\geq 200\text{mV}$ 的保护电位(大于相对于自然电位极化偏移 100mV 的要求),而且随着破损率降低极化电位进一步提升。为评估牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术的现场应用可行性,以华南滨海环境下已服役超过 20 年的环氧涂层钢筋混凝土结构为对象,选取某浪溅区混凝土墩,依照图 10 所述实施流程依次安装,数据测试结果为 -926mV ,低于规范要求的 -780mV 。以上试验及现场应用证明,牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术能为处于服役期的破损涂层钢筋提供良好的修复效果。

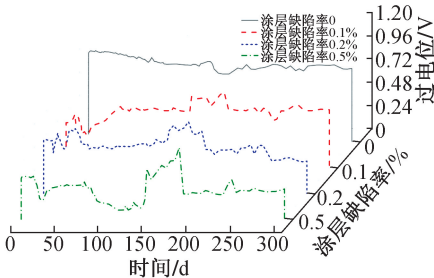


图 9 阴极保护作用下缺陷涂层钢筋过电位与涂层缺陷率随时间变化

Fig. 9 Variation of overpotential and coating defect rate of defective coated steel bars with time under cathodic protection

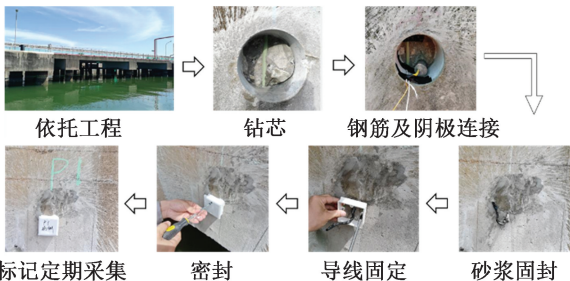


图 10 牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护技术实施流程

Fig. 10 Implementation process of sacrificial anode active mortar composite cathodic protection technology

3 结语

1) 环氧涂层钢筋能够有效提高海洋环境下混凝土结构耐久性,而涂层缺陷是降低涂层钢筋抗氯盐侵蚀性能的主要因素,涂层破损率达到 0.2% 可显著降低环氧涂层钢筋耐腐蚀性能。

2) 暴露试验及工程应用结果显示,牺牲阳极-活性砂浆复合阴极保护系统能够为缺陷涂层钢筋提供修复作用,极化电位和保护电位均满足设计要求。

参考文献:

[1] 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,2004,25(3):105-108.
WU J Y, WU S G, XU X F, et al. Epoxy-coated rebar and its application[J]. Corrosion & protection, 2004, 25(3):105-108.

[2] 陈星国. 环氧树脂涂层钢筋的试验及应用研究[J]. 福建建设科技,2019(2):16-18.
CHEN X G. Experimental and Application Research of epoxy resin coated steel bar [J]. Fujian construction science & technology, 2019(2):16-18.

[3] 汤雁冰,陈龙,王胜年,等. 港珠澳大桥桥梁混凝土结构附加防腐措施设计研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2016,28(4):384-390.
TANG Y B, CHEN L, WANG S N, et al. Design and research on additional anti-corrosion measures for concrete structure of Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge[J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(4):384-390.

[4] KEBLER S, ANGST U, ZINTEL M, et al. Defects in epoxy-coated reinforcement and their impact on the service life of a concrete structure[J]. Structural concrete, 2015, 16(3):398-405.

[5] WAN L, WEI Y H, ZHAO H T, et al. Influence of microdefect size on corrosion behavior of epoxy-coated rebar for application in seawater-mixed concrete[J]. Coatings, 2021, 11(4):439.

[6] 魏洁,魏英华,李京,等. 带损伤环氧涂层钢筋在 Cl^- 和碳化耦合作用下的腐蚀行为[J]. 金属学报,2020,56(6):885-897.
WEI J, WEI Y H, LI J, et al. Corrosion behavior of damaged epoxy coated steel bars under the coupling effect of chloride ion and carbonization [J]. Acta metallurgica sinica, 2020, 56(6):885-897.

[7] 王贵容,邵亚薇,王艳秋,等. 阴极保护电位对破损环氧涂层阴极剥离的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2019,39(3):235-244.
WANG G R, SHAO Y W, WANG Y Q, et al. Effect of applied cathodic protection potential on cathodic delamination of damaged epoxy coating[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2019, 39(3):235-244.

[8] 张东方,方翔,范志宏,等. 溴化锂改性导电砂浆的导电性能及其在腐蚀防护中的应用效果[J]. 腐蚀与防护,2021,42(5):8-12.
ZHANG D F, FANG X, FAN Z H, et al. Conductivity of lithium bromide modified conductive mortar and its application effect in corrosion protection [J]. Corrosion & protection, 2021, 42(5):8-12.

[9] WU Y, XU J X, GONG W J, et al. Application of magnesium alloy sacrificial anode for restraining chloride ingress into mortar[J]. Construction and building materials, 2022, 344:128212.