



熱浸鍍鋅

GALVANIZERS

應用電化學交流阻抗頻譜測試鋼筋於混凝土模擬環境中的腐蝕行爲

本文譯自第五屆亞太鍍鋅會議論文

"STUDY ON CORROSION BEHAVIOR OF STEEL REBARS IN THE SIMULATED CONCRETE SOLUTION USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY"

作者 : Ryoichi Ichino, Kazumi Murakami, Hideyuki Kanematsu and Takeo Oki

譯述 : 林招松

台灣大學材料科學與工程學系 教授

摘要

鋼筋於混凝土結構中的腐蝕行爲是該結構耐用性評價與壽命預測不可或缺的重要資料。本文應用電化學方法，包括極化曲線量測與阻抗分析，研究鈣離子(Ca^{2+})對熱浸鍍鋅、Zn-5%Al-1%Mg和Zn-55% Al鋼材腐蝕行爲的影響。實驗結果顯示 Ca^{2+} 抑制上述熱浸鋼材於氫氧化鈣，氫氧化鈉和混凝土模擬溶液中的腐蝕，又熱浸鍍鋅鋼材的抗蝕性優於Zn-5%Al-1%Mg和Zn-55% Al合金。

前言

鋼鐵易於使用環境中腐蝕，所以必須經由適當表面處理以提昇鋼鐵的使用安全性，應用於建築物和結構之混凝土中的鋼筋亦不例外，所以置於混凝土中的鋼筋通常為熱浸鍍鋅鋼筋或環氧樹脂包覆鋼筋。其中熱浸鍍鋅鋼筋藉由表面成分改質達到抗蝕效果，提供較環氧樹脂包覆鋼筋更為便宜的另一種選擇。因為混凝土的獨特環境，鋼筋於混凝土中的腐蝕行爲明顯異於在空氣或溶液中的腐蝕行爲，除了水和氧外，鋼筋在混凝土中的腐蝕尚需考慮碳酸鹽化和氯離子侵蝕等兩項因素[1]。

本文應用電化學方法研究熱浸鋼材在鹼性溶液和混凝土模擬溶液中的腐蝕行爲，混凝土模擬溶液組成包括 $0.008\text{mol}/\text{dm}^3$ 的氫氧化鈣， $0.13\text{mol}/\text{dm}^3$ 的氫氧化鈉和 $0.32\text{mol}/\text{dm}^3$ 的氫氧化鉀。藉由極化曲線量測和電化學阻抗分析，評估鹼性溶液中氫氧化鈣對熱浸鍍鋅、Zn-5%Al-1%Mg和Zn-55% Al鋼材腐蝕行爲的影響。

實驗方法

本研究使用材料包括經熱浸鍍鋅、Zn-5%Al-1%Mg和Zn-55% Al的JIS SS400鋼板，其中熱浸層的厚度約為 $70\mu\text{m}$ 。從熱浸鋼板裁剪 1cm^2 的試片，將試片背面焊上導線

► GALVANIZERS ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ►

後，以樹脂包覆，露出 1cm^2 的測試面積，經丙酮去油漬後，進行電化學量測。分別以鉑環和飽和氯化鉀的銀/氯化銀當作輔助電極與參考電極。測試

表 1：電化學測試溶液

No	Content
1	0.0202 mol dm ⁻³ Ca(OH) ₂ (pH=12.4)
2	NaOH solution that were prepared to adjust the pH=12.4
3	(1)with 0.1mol dm ⁻³ KC1
4	(2)with 0.1mol dm ⁻³ KC1
5	(1)with 0.1mol dm ⁻³ NaCl
6	0.13mol dm ⁻³ NaOH + 0.32mol dm ⁻³ KOH(pH=13.3)
7	(6)with 0.008mol dm ⁻³ Ca(OH) ₂
8	(6)with 0.1mol dm ⁻³ KC1
9	(7)with 0.1mol dm ⁻³ KC1

溶液的配方如表1所示，其中1~5溶液和6~9溶液的pH值分別為12.4和13.3，溶液1為一種基本含孔混凝土溶液[2]，溶液6的配方則參考文獻3。氯離子的來源主要以氯化鉀添加，因為混凝土模擬溶液中的主要離子為鉀。為了釐清各種測試溶液的效果，氯離子的濃度固定為 $0.1\text{ mol}/\text{dm}^3$ 。測試溶液的溫度維持在298K，在測試前和測試中，溶液沒有進行除溶氧處理，也未進行攪拌。以電腦控制的EG&G273恆電位儀量測陽極極化曲線，以 $2\text{ mV}/\text{s}$ 的掃瞄速率從腐蝕電位開始往正的方向掃瞄。以電腦控制SI1287恆電位儀和1260頻譜響應分析儀進行阻抗量測，量測的頻率範圍為100KHz~10mHz，振幅則為 10 mV 。

結果與討論

pH12.4溶液中的陽極極化曲線與阻抗分析

極化曲線圖1-3分別為熱浸鋅、Zn-Al-Mg和Zn-Al鋼板在溶液1, 3和4中的極化曲線。在未含Cl⁻的溶液中（溶液1），每一電極的陽極電流隨著陽極極化而逐漸增加，其陽極電流的大小依序為熱浸鋅、Zn-Al-Mg 和 Zn-Al鋼板逐漸遞增。各個試片在溶液1和2中測得陽極電流差異不大，然而在含有Cl⁻的溶液（溶液3和4），所有試片在陽極極化初始階段呈現活化溶解，接著因為Zn(OH)₂的生成而鈍化，僅熱浸Zn-Al試片在溶液3沒有表現上述的腐蝕行為。同時，保持每個試片鈍化所需的電流亦遠大於在溶液1所需的電流。此種腐蝕行為的差異可由鈍化膜的特性來解釋，即在溶液3和4中生成的鈍化膜為較厚且容易掉落的膠狀膜，Zn-Al試片在溶液中劇烈溶解，且在Zn-Al電極上生成的鈍化膜在極化曲線



熱浸鍍鋅

GALVANIZERS

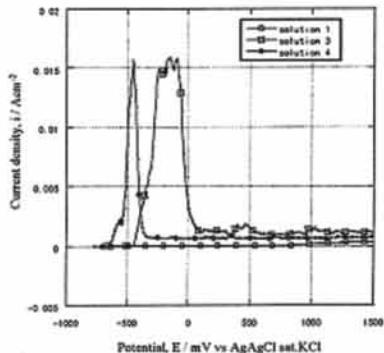


圖1：熱浸鍍鋅試片在溶液1、3、4中的極化曲線

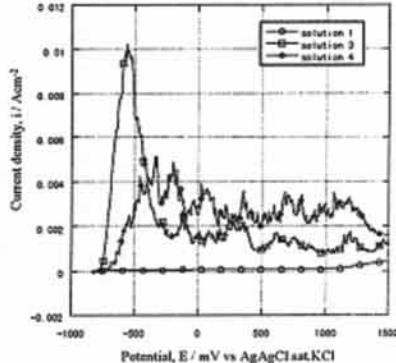


圖2：熱浸Zn-5%Al-1%Mg試片在溶液1、3、4中的極化曲線

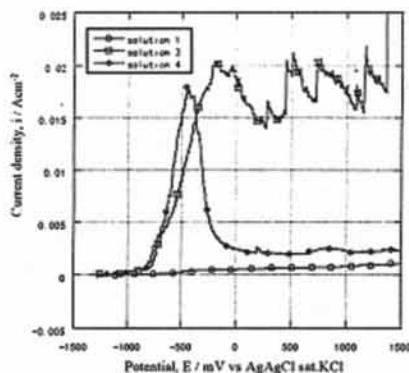


圖3：熱浸Zn-55%Al試片在溶液1、3、4中的極化曲線

量測過程即脫落並沈澱於溶液3的底部，所以在活化溶解後，陽極電流並未減少。

阻抗分析圖4-6為熱浸鋅、Zn-Al-Mg和Zn-Al鋼板在溶液1和3的阻抗分析結果，所有的結果呈較為散亂的軌跡，特別是在低頻時的阻抗。如果以弧線法來求極化阻抗，則在溶液1、3、5中分別測得的極化阻抗差異極小，然而，此種方法包含相當大的誤差，例如極化阻抗，膜阻抗和Warburg阻抗對弧線的形狀皆會有影響。以此法求得的阻抗對熱浸鋅、Zn-Al-Mg試片於溶液1和3為 $5000\Omega\text{ cm}^2$ ，對熱浸Zn-Al試片在溶液1和3則分別為 2000 和 $1500\Omega\text{ cm}^2$ ，同時對熱浸鋅、Zn-Al-Mg試片於溶液3在+500mV（對應Ag/AgCl參考電極）電壓時的阻抗約為 $1500\Omega\text{ cm}^2$ 。於文獻中，Zhang曾提到於去溶氧的弱酸，中性或弱鹼溶液以旋轉電極法得到清晰且平滑的阻抗量測[4]。同時，在中性腐蝕環境中若將氫氧化鋅從鋅電極表面去除，即可得到單純且清晰的阻抗軌跡。

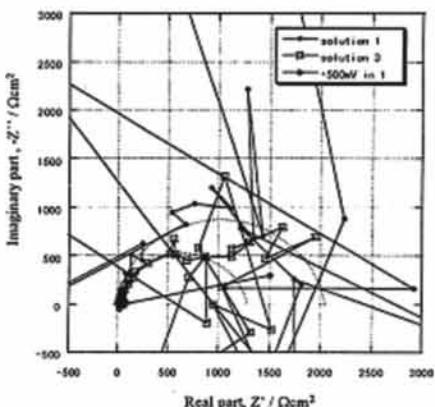


圖6：熱浸Zn-55%Al試片在溶液1、3中的阻抗圖

pH13.3溶液中的陽極極化曲線與阻抗分析

極化曲線圖7-9分別顯示熱浸鋅，Zn-Al-Mg和Zn-Al鋼板於溶液6-9的極化曲線，其中 Cl^- 的影響並不明顯，但 Ca^{2+} 確有顯著的影響，即 Ca^{2+} 抑制熱浸鋅和Zn-Al-Mg試片的活化溶解，並抑制熱浸Zn-Al試片的所有陽極反應。文獻5中提及 CaH_2Zn 化合物導致 Zn電極的鈍化，又 CaH_2Zn 的穩定度隨 pH 值而定，同時，除了 CaH_2Zn 外，腐蝕生成物尚包括 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [6]。在溶液6-9中，熱浸鋅和Zn-Al-Mg試片在鈍化前皆呈現活化溶解，然而對Zn-Al合金而言，陽極電流在些微降低後，立刻上昇並伴隨著氣泡的產生。在 pH13.3 溶液中，熱浸鋅比熱浸Zn-Al-Mg和Zn-Al合金具有更好的抗蝕能力。

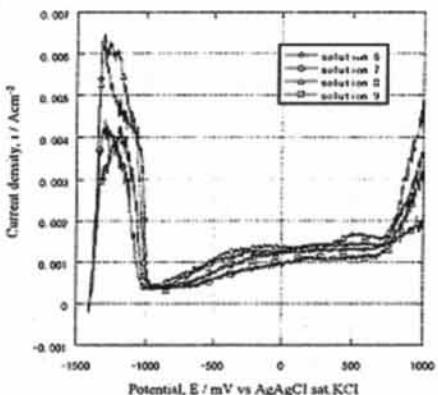


圖7：熱浸鋅試片在溶液6-9中的極化曲線



熱浸鍍鋅

► GALVANIZERS ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ►

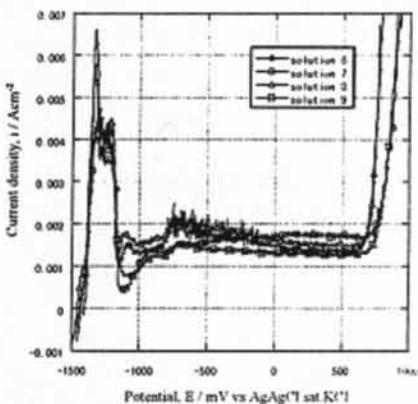


圖8：熱浸Zn-5%Al-1%Mg試片在溶液
6-9中的極化曲線

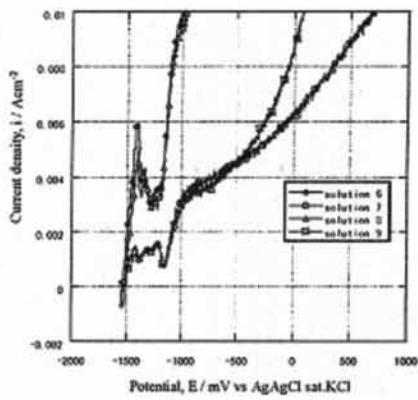


圖9：熱浸Zn-55%Al試片在溶液
6-9中的極化曲線

阻抗分析圖10為熱浸鋅試片在溶液6-9中的阻抗分析結果，在溶液7和8（包括 Ca^{2+} ）測得的極化電阻小於在溶液6和9（沒有 Ca^{2+} ）測得的結果，顯示 Ca^{2+} 可以抑制鋅的溶解，又 Cl^- 些微加速了鋅的溶解。圖11顯示熱浸Zn-Al-Mg試片的結果，所有阻抗軌跡並未呈明顯的弧形，其可能原因为Zn-Al-Mg合金有較佳的抗蝕能力，或是Warburg阻抗嚴重影響阻抗響應。圖12顯示熱浸 Zn-Al 試片的結果，其中明顯顯示 Ca^{2+} 對Zn-Al合金溶蝕的影響，即於含 Ca^{2+} 的溶液7和9測得的極化阻抗大於未含 Ca^{2+} （溶液6和8）測得的極化阻抗，又 Cl^- 並非加速金屬溶解的因素。從以上阻抗分析結果，熱浸鋅試片的抗蝕能力優於熱浸 Zn-Al 合金，同時 Ca^{2+} 可抑制腐蝕，然而對熱浸Zn-Al-Mg合金的影響較不顯著。

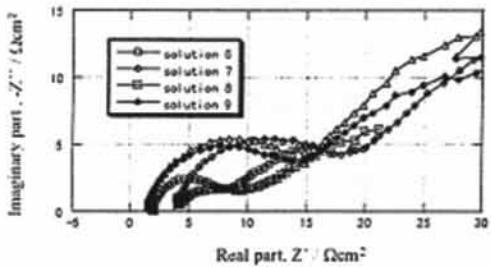


圖10：熱浸鋅試片在溶液6-9中
的阻抗圖

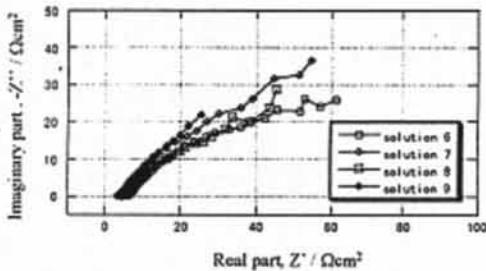


圖11：熱浸Zn-5%Al-1%Mg試片
在溶液6-9中的阻抗圖

► GALVANIZERS ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ► ►

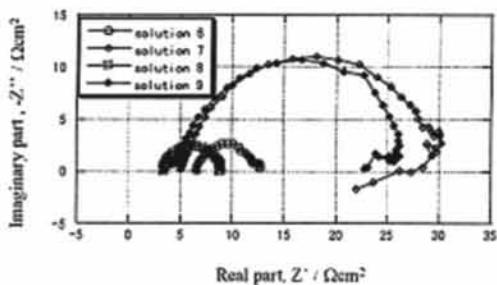


圖12：熱浸Zn-55%Al試片在溶液6-9中的阻抗圖

結論

本文以電化學方法量測熱浸鋅和鋅鋁合金鋼筋於鹼性溶液($\text{pH}=12.4$ 或 13.3)的腐蝕行為，並著重 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 的 Cl^- 等離子的影響。

陽極極化曲線結果顯示 Ca^{2+} 可抑制鋅和鋅合金的溶解，又於熱浸鋅試片的鈍化膜的穩定度大於在熱浸Zn-Al-Mg和Zn-Al合金上的鈍化膜。阻抗分析顯示在pH=12.4溶液中得的結果相當複雜，顯示實驗條件的選用極為重要，又pH=13.3的溶液中，極化電阻的結果顯示， Ca^{2+} 對鋅和鋅鋁合金腐蝕的影響，即 Ca^{2+} 在腐蝕電位時抑制金屬的腐蝕。

参 考 文 献

1. Y. Kasai, Concrete handbook, Gijutsu shoin, Japan, (1998)
 2. K. K. S. Crentsil, V. T. Yilmaz and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 1380 (1993)
 3. H. Goto, Lead & Zinc in Japan, **22**, 1, (1985)
 4. X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York and London, chap. 2, (1996)
 5. A. Macias and C. Andrade, British Corr. J. **22**, 113, (1987)
 6. M. T. Blanco, C. Andrade and A. Macias, British Corr. J., **19**, 41, (1984)