

混凝土中鋼鐵之腐蝕與防蝕

陳文源

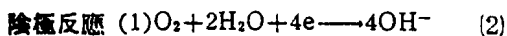
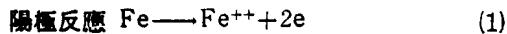
一、於混凝土中鋼鐵的腐蝕構成因素

(1) 鋼鐵的不動態與其受破壞

混凝土中難免有空隙存在，亦即空隙中含有飽和氫氧化鈣溶液與少量氯化鈉與氯化鉀，其 pH 約為 12.5。鋼鐵在此強鹼性環境下表面呈不動態被膜就是由 20~60 Å 膜厚的氫氧化物 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 形成之薄膜，呈不動態而受保護，如果施工正確，完整沒龜裂，裂痕下的氣密性優秀的鋼筋混凝土，鋼鐵即不腐蝕；但若鹼份溶出或二氧化碳入浸，使混凝土鹼性度下降或者混凝土中有害成份之入浸下，鋼鐵會變活性態而易腐蝕，會破壞鋼鐵不動態的有害成份，有鹵素族如 (Cl^- , Br^- , I^-)，硫酸根 (SO_4^{2-}) 或硫化物 (S^{2-}) 其中氯離子的作用最強烈，又加以氯離子混入混凝土之可能性最大，故混凝土中的鋼鐵受腐蝕最大者係氯離子，氯離子或氯化物附着於不動態被膜，慢慢局部的被破壞而引起鋼鐵之孔蝕。

(2) 鋼鐵之電氣化學腐蝕原因

鋼鐵於自然界下之不安定的活性，因水與氧的同時存在下作用反應而腐蝕，鋼鐵表面鐵的離子化陽極反應（氧化反應）與因氧的存在而在陰極發生還元陰極反應（還元反應）產生下式反應。



即如圖(一)的局部電池形成而腐蝕

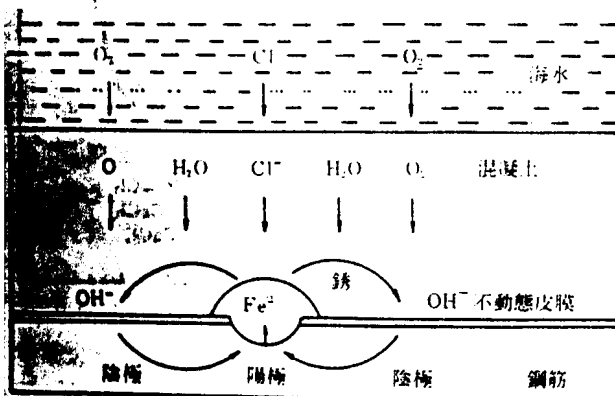
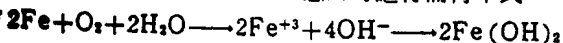


圖-1 腐蝕電池作用

腐蝕的全反應是由陰極二反應同時進行而得下式

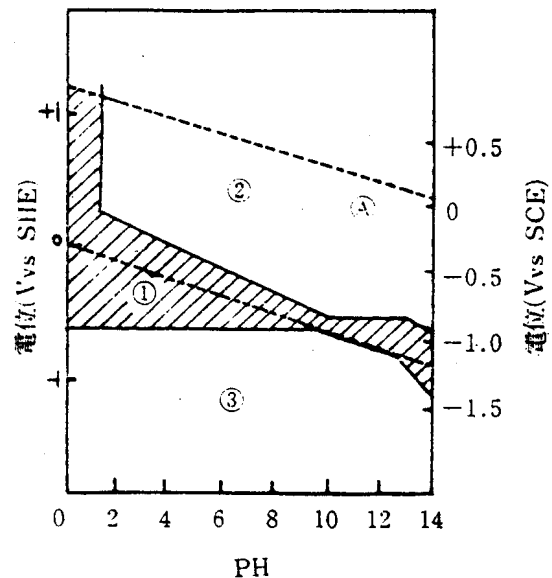


鋼鐵表面析出氫氧化亞鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，這化合物因氧之存在受氧化逐次變成氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，再而失去水份變成 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （紅銹），又另一部份氧化不完全而變 Fe_3O_4 （黑銹），這些化合物等形成了鋼鐵表面的銹層，鋼鐵的銹層多孔，使得多厚的表層亦無法抑制腐蝕；又鋼鐵底層也不斷的進行繼續生銹；又鋼鐵的銹體積約 2.5 倍於鋼鐵，其體積之膨脹壓力引起混凝土的裂痕與剝離，此破壞現象加速腐蝕的進行。

(3) 鋼鐵的電位—pH 圖

鐵在環境中保持安全不動態、不腐蝕或處於易發生腐蝕的活性態下，可由電位的 pH 圖看出來。

Pourbaix¹⁾ 就不含 Cl^- 之溶液與含有 Cl^- 的溶液中求出鋼鐵的陽極、分極曲線，由這些鋼鐵電位與溶液之 pH 之統計母數，製出實用的電位—pH 圖，圖 2 是不含 Cl^- 溶液者，圖 3 是含有 0.01M (355PPM) Cl^- 溶液中之鋼鐵電位—pH 圖。



① 全面防蝕

② 不動態

③ 不活性 (= 陰極防蝕)

圖-2 鋼鐵電位-pH (不含 Cl 時)

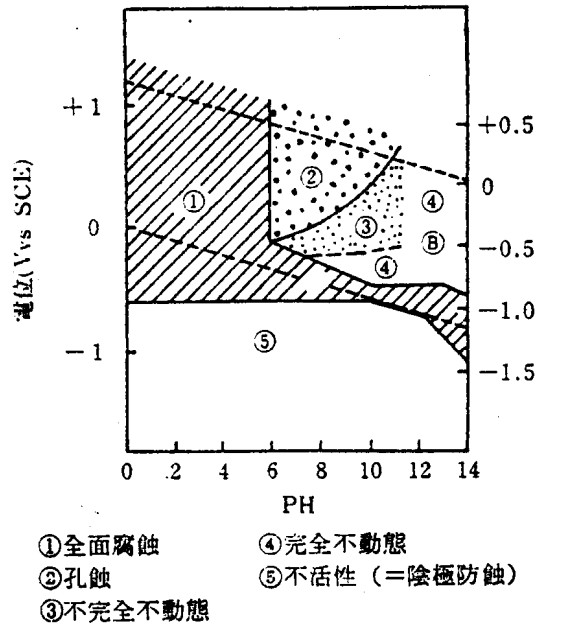


圖-3 鋼鐵電位-PH 圖 (含 Cl^- -335PPM 時)

圖 2 所示不含 Cl^- 溶液中，於貴電位區域有擴大之不動態區域②存在，但含 Cl^- 溶液之圖 3 中 $pH < 6$ 區域不產生不動態，只有全面腐蝕區域①， $pH > 6$ 即有孔蝕區域③，不完全不動態區域③及完全不動態區域④，若 Cl^- 離子濃度比 355PPM/h，孔蝕區域即向左上方移動而縮小，不動態區域④在同方向擴大移動。

混凝土中鋼鐵實際情形不一定，如上述 Cl^- 溶液情形一樣，但由電位—pH 圖可知下列實情。

不含有 Cl^- 之混凝土中之鋼鐵 $pH=12.5$ 而在圖 2 之④點即鋼鐵處於不動態腐蝕情形得受抑制，反而含有 Cl^- 離子之混凝土之 Cl^- 離子濃度在限界值 355PPM 以下，即鋼鐵如圖 3 之，⑥點處於不動態區域，但 pH 若降低鋼鐵在③點下，即全面會產生腐蝕，這些情形之鋼鐵若使用陰極防蝕法，即移動至⑤之區域鋼鐵腐蝕得防止。

(4)鋼鐵的陽極、分極曲線

電位—pH 圖只能幫助腐蝕傾向之判斷，而不能表示腐蝕速度大小。腐蝕速度可由鋼鐵的電位—電流密度曲線，亦即分極曲線看出來。於鹼性液中鋼鐵當陽極由卑電位逐次向貴電位變化所求的陽極分極曲線，如圖 4 的 A. B. C. D. E 形狀。

於 A. B 電位區域鋼鐵是呈活性，若電位上昇其溶解即越增大到 C. D 電位區域，鋼鐵係在不動態下幾乎不溶解，又在 D. E 會產生氧氣，但混凝土中的鋼鐵自開始即不動態，不出現虛線部份 F 是自然電位，故可得 F. D. E 實線。混凝土中若有 Cl^- 存在，於 G 電位其電流會增大，而產生孔蝕，發生孔蝕開始的電位將臨界孔蝕電位，故孔蝕發生於鋼鐵的自然電位是在孔蝕電位時，這時發生孔蝕處

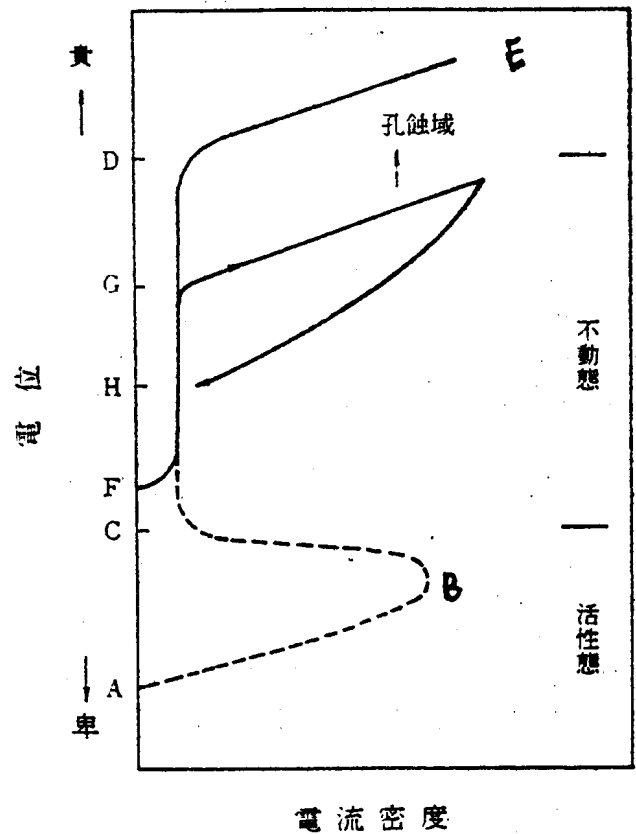


圖-4 鋼鐵陽極之分極曲線

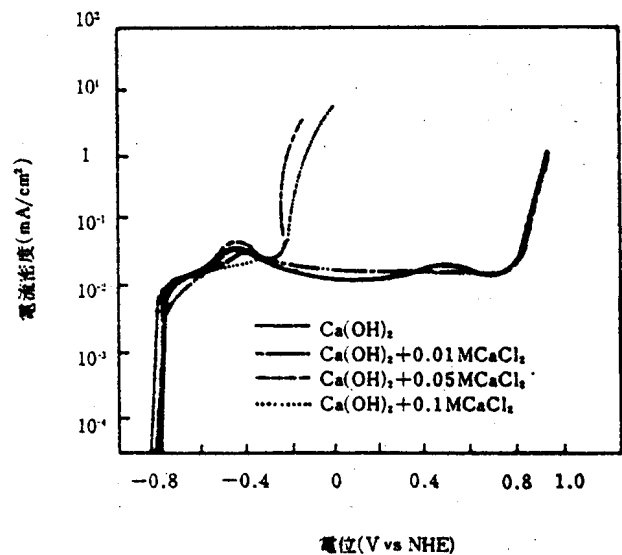


圖-5 於含有 $CaCl_2$ 的飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中的鋼鐵陽極之分極曲線

的內部變陽極，其外部變陰極而產生局部電池同時孔蝕處內部，因陽極反應的進行氯離子濃度增高，又腐蝕生成物 $FeCl_2$ 的加水分解使溶液之 pH 更低，促進了鋼鐵的溶解，把發生孔蝕的鋼鐵電位，移向卑電位如圖 4 的 H 電位時孔蝕即停止，這個電位將孔蝕停止電位或再不動態化電位，若用陰極防蝕法，如電位保持比 H 更卑電位即不發生孔蝕。鋼鐵電位再移到更卑電位處，不動態被破壞如 A、B 區域鋼鐵即呈活性態全面溶解，但至比 A 點更卑電位，鋼鐵的腐蝕即受防止，這點是在陰極防蝕下的防蝕電位。圖 5 是表示含有 $CaCl_2$ 的飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中的鋼鐵陽極分極曲線。

二、影響鋼鐵腐蝕的各種因素

於鋼筋混凝土中引起腐蝕的因素很多，產生複雜的互相作用，還有不明瞭之點，其主要因素如下：

(1) 鹼性度與氯化物濃度

如前述混凝土中之鹼性成分，使鋼鐵表面形成不動態被膜而得受保護，此不動態被膜之安全性與保護性，依賴混凝土中之鹼性度，鹼性度越高，被膜對鋼鐵的保護性越大，但若鹼性度降低或有氯化物存在，鋼鐵越容易腐蝕。

① Cl^- 與 OH^- 之濃度比

於鹼性環境中鋼鐵的不動態被膜是否受破壞，其決定是在 Cl^-/OH^- 的濃度比。Hausman²⁾ 於含有氯化物的飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中的軟鋼實驗結果得其比例在 0.6 以下時，氯化物不會使鋼鐵腐蝕，又 Gouda 調查飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中之混凝土鋼鐵發現不含 Cl^- 的鹼性溶液中之 pH 11.5 以上時，可得安定之不動態。又 Cl^- 存在下 pH 值界限值隨 Cl^- 離子濃度而增大。

$$pH = n \log C + K$$

$$C = Cl^- \text{ 離子濃度}$$

$$n = 0.83$$

$$K = \text{定數}$$

此公式在 pH 11.75~13.5 得成立。

② 混凝土中氯化物容許量

如上述含有氯化物之鋼鐵，混凝土有不腐蝕的容許界限值，依同條件下 Hausman⁴⁾ 研究出如圖 6 及圖 7 所示，於 0.02M 的 Cl^- 離子濃度以下鋼鐵是不動態，超出濃度即發生孔蝕，而孔蝕電位因 Cl^- 離子濃度的增加移入卑電位，因此可得結論，不引起鋼鐵的氯化物容許濃度是 0.02M (700PPM)。

波多蘭水泥中之 Tricalcium Aluminate (Ca_3Al) 在水解時與氯化物產生化學反應形成不溶性化合物， $Ca_3Al, CaCl_2, 10H_2O$ 故要除掉溶液中可溶性氯化物 75~90%，由此可知比混凝土在同一 pH 水溶液下，鹽分容許

量大，但不含 Ca_3Al 的波多蘭水泥與含有 8.6% $CaAl$ 的波多蘭水泥比較，在混凝土中之氯化物滲透速度一樣，所以在已固化的混凝土中之氯化物受 Ca_3Al 的影響很小。故混凝土中鹽分的界限值對混凝土量是 $0.5kg/M^3$ (以 Cl^- 重量換算) 的鹽分。

③ 其他鹽類

硫酸鹽對混凝土中鋼鐵不動態被膜有二種不同結果，

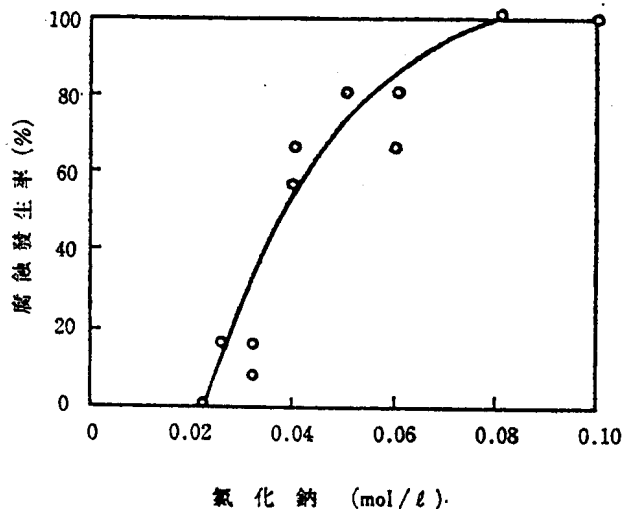


圖-6 含氯化物的飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中之鋼鐵腐蝕發生率

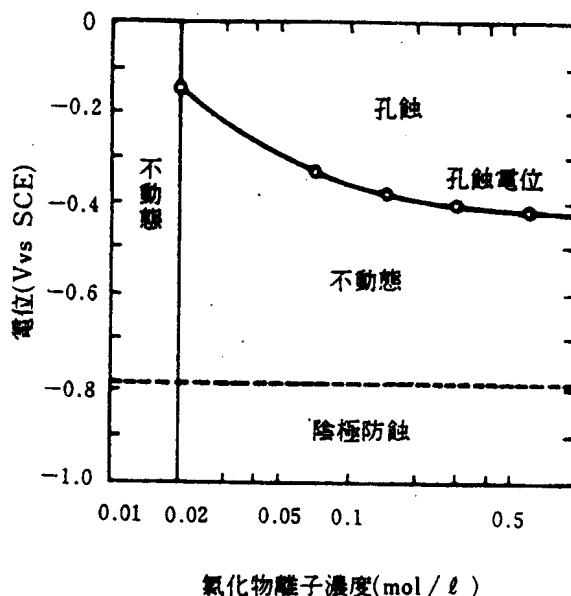
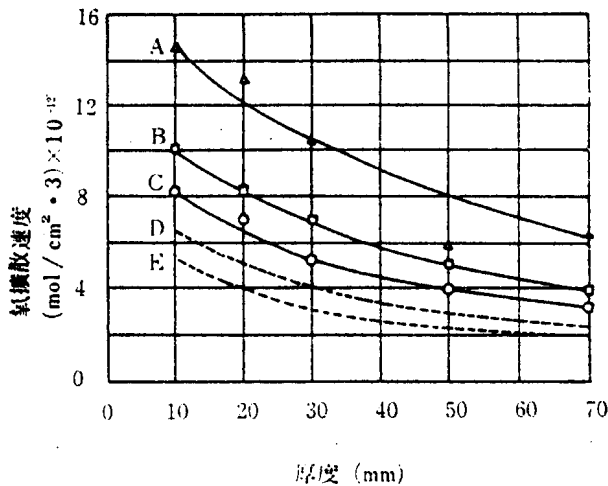


圖-7 含氯化物的飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中鋼鐵之腐蝕特性

就是會腐蝕或不腐蝕之影響。Goude³⁾ 得報告說 8% 以下之硫酸鈉混凝土內鋼鐵之不動態不受影響，但由於水泥抽出溶液中却得到 0.2% 之硫酸鈉，破壞鋼鐵不動態結果。又硫化物對鋼鐵的腐蝕影響是有的，依 Goude³⁾ 說 Slug Cement Concrete Potlund Cement Concrete 對鋼鐵之保護性低，這是因灰渣混凝土含有高爐渣中之硫化物，且氫氧化鈣量最少。

(2) 氧氣

如(1)、③之(2)式所示鋼鐵在水中腐蝕需有水中溶存氧氣，即氧氣之存在促進了腐蝕之陰極部份反應支配鋼鐵的腐蝕速度。混凝土中鋼鐵腐蝕之基本因素是氯化物之存在與低 pH 又有氧氣之存在表面，譬如說海水滲透到鋼鐵表面，氯化物離子破壞了不動態被膜，若氧氣不達到鋼鐵表面，鋼鐵的腐蝕是不會進行的，海水中氧氣溶解度小，而混凝土中空隙充滿了水，使氧氣擴散速度遲延，浸漬在海水中之混凝土構造物，鋼鐵縱令腐蝕其情形是不大的，相反的，海面上如飛沫帶氧氣充分存在，加以乾濕情形反覆不停引起鹽分濃縮，這部份的混凝土構造物鋼鐵腐蝕很激烈，這種腐蝕可使用透水性極低的緻密性混凝土來抑制，砂漿及混凝土中的氧氣擴散係數如圖 8⁵⁾。



水泥砂漿 W/C: A=0.60, B=0.50, C=0.40
 混凝土 W/C: D=0.60, E=0.50

圖-8 厚度對混凝土及水泥砂漿中的氧氣擴散及品質之影響

圖 8，影響砂漿及混凝土中之氧氣擴散與影響品質之厚度，混凝土中的氧氣擴散性如圖所示，因品質及混凝土厚而不同，但鋼鐵表面不動態面氧氣擴散抵抗力不比阻止氧氣擴散度效果來得大。正如以上氧氣擴散增加了鋼鐵之腐蝕，另一面不動態被膜不容易被破壞的環境下氧氣會彌補其弱點，形成氧化膜得到保護，因此不含氯化物等之混凝土，雖充滿了氧氣，鋼鐵的腐蝕亦不進行的。

(3) 透水性

鋼鐵腐蝕只在水份存在下進行，混凝土的透水性越大鋼鐵越易腐蝕，混凝土的透水性受水與水泥的比例大影響，圖 9 是水與水泥比與透水係數之關係圖⁵⁾，如圖所示水與水泥之比例由 0.6 減少至 0.5，其透水係數即降低為 1/2.5，故只要降低水與水泥比例，混凝土中鋼鐵之耐蝕性會增強，又透水性或如圖 10 受混凝土厚度影響，其影響在混凝土表層部份最顯著。

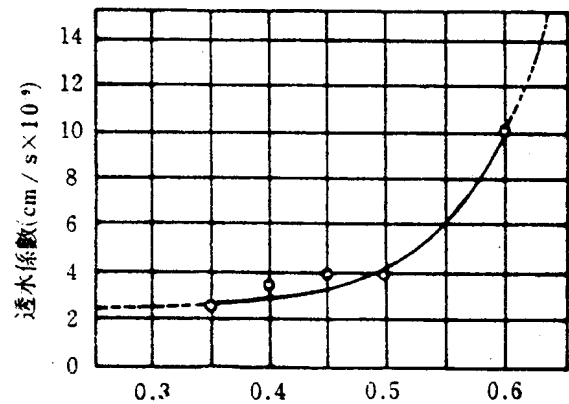


圖-9 混凝土的透水係數與水灰比之關係

(4) 中性化

混凝土中之氫氧化鈣與二氧化碳反應生成碳酸鈣，因而混凝土在空氣中，其表面會緩慢的失却鹼性，又混凝土接觸水時氫氧化鈣會溶解，混凝土受此作用逐漸中性化，不動態被破壞，鋼鐵腐蝕速度增大，混凝土的中性化進行速度一般都很慢，大多中性化層之厚度是表面下 2~3cm 以內。

(5) 巨大電池作用

於混凝土內部或外部環境的不均一性，鋼鐵表面產生電位差，形成腐蝕電池，這樣的電池作用其電位差距大，故稱為巨大電池作用，有下列情形作用。

① 不同金屬的接觸作用

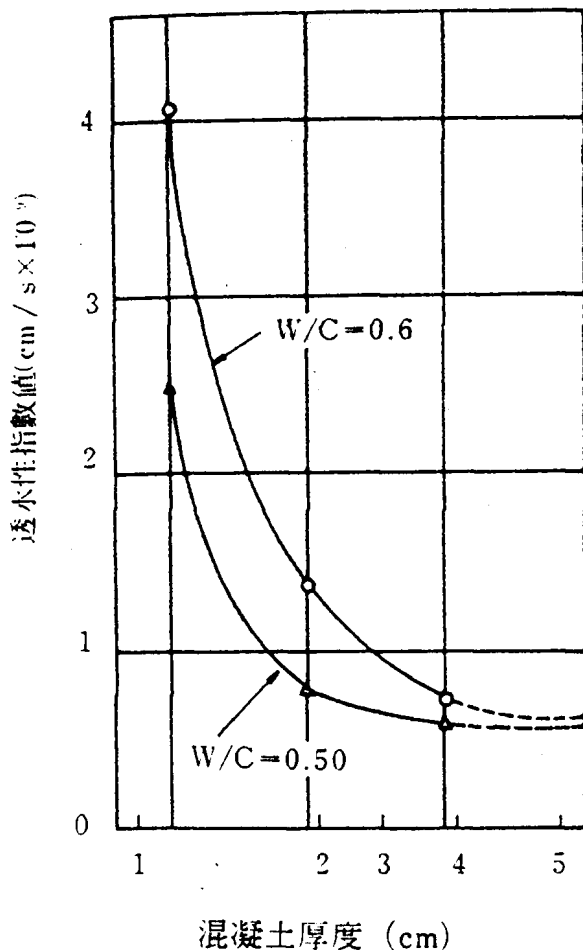


圖-10 厚度與透水性關係

混凝土構造物中有不同金屬接觸時，二金屬間會構成電池，卑金屬部份為陽極而腐蝕，潮濕環境下或有氯化物存在時，特別要避免不同金屬接觸的局部電池作用強弱與其影響程度，受二金屬間之電位差，面積比，混凝土含水量，針孔度來支配。

②活性——不動態電池作用

混凝土中的鋼鐵一部份不被混凝土被覆的裸鋼體狀態下（例如大裂痕發生處），混凝土被覆處與不被覆的裸鋼間發生形成所謂的活性——不動態電池，這樣的電池產生數百 mV 的大電位差，裸鋼部份/被覆部份的面積小時，裸體的鋼鐵腐蝕顯著性受促進而增大。

③濃淡電池作用

於混凝土中的氧氣濃度，氯化物濃度或鹼性濃度部份不同時，這時濃度低處的鋼鐵為陽極，濃度高處變為陰極而形成所謂的濃淡電池，陽極部的鋼鐵腐蝕即受促進，氧氣濃淡電池，亦稱通氣差電池，於混凝土中鋼鐵之腐蝕扮演了重要角色。

(6) 迷失電流作用

混凝土構造物中電流很少有流進流出，但地下鐵的直流電設備會有迷失電流流入混凝土中鋼鐵，並且在其流出來的地方鋼鐵會發生激烈之腐蝕（亦稱電蝕），優良的混凝土中多小有電流流進流出，鋼鐵的不動態亦不被破壞，不易產生電蝕，但混凝土中氯化物的增加電蝕會更易產生，又中性的鋼鐵也易產生電蝕。

三、鋼鐵的防蝕法

要提高混凝土中鋼鐵的耐蝕性，即要使腐蝕作用因子的水份，氧氣或腐蝕性鹽類不易浸透，而不發生裂痕為要，故

1. 要施工的水與水泥比要小，而氣密性高的混凝土。
2. 充分的混凝土厚度。
3. 盡量降低裂痕寬度，若要更提高其耐蝕性，可採用下列方法。

(1) 鋼鐵的防蝕被覆

從來在鋼鐵表面施工金屬或有機物的防蝕處理，近來實用上採用鍍鋅，關於鋅、鎳、錳、銅、鉛、錫等比較試驗中，鎳或鋅是最實用的⁹⁾，因鎳高價多採用鍍鋅，鍍鋅對鋼鐵有陰極防蝕效果，且鋅的腐蝕生成物會包圍氯離子，有了比鎳多 6 倍量的氯化物許容量之好處⁹⁾。但鋅在鹼性環境中腐蝕發生氫氣，降低鋼鐵的附着性之可能性，因此鍍鋅表面還要鉻處理，經過試驗 47 種有機被覆材料結果¹⁰⁾ 環氧樹脂粉體電着塗裝的防蝕性與蠕變性最優良，不會使混凝土中鋼鐵之附着力降低。

(2) 防銹劑

於混凝土中添加無機質或有機質防銹劑，由其反應機構把防銹劑分 3 種：

1. 陽極型防銹劑（不動態化劑）可在鋼鐵表面形成不動態被膜，抑制陽極腐蝕反應，如鉻酸鹽、亞硝酸鹽、安息香酸鹽等氧化劑，又鹼類、磷酸鹽等亦可協助氧之不動態化作用，陽極型防銹力大，少量即可得相當好的效果。

2. 陰極型抑制劑在陰極部形成難溶性鹽類，被膜達到保護目的，如碳酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽及聚磷酸鹽等，比陽極型防銹力差，故需添加大量。

3. 吸着型防銹劑係吸付在鋼鐵表面阻止腐蝕性物質接觸鋼表面，主要為 N. S. OH 等極性基的有機高分子化合物，陽極型防銹劑，若添加量不充分時，使局部集中腐蝕之可能性發生，陰極型與吸着型防銹劑，即無此顧忌，2 種以上之防銹劑的混合，使用可防止局部腐蝕，而且有相乘的防銹效果，最近多以亞硝酸鈣為主要成份再加聚磷酸鹽、高分子脂肪酸鹽、多價醇類，添加於鋼筋混凝土中

(3) 電氣防蝕法

鋼筋混凝土中連續的鋼鐵材料，故採用電氣防蝕法：

1. 連接鋅或鋁合金，利用二者間之電位差通防蝕電流的流電陽極法。

2. 使用直流與補助電極為正極，鋼鐵材料為陰極通以防蝕電流的外部電源方式，使防蝕電流通入鋼鐵表面，使鋼鐵的電位如圖 4 以陰分極使其電位比孔蝕電位或孔蝕停止電位卑（即低電位），保持在不動態區域，即可防止孔蝕之發生，對生銹的鋼表面，以陰分極使其電位更低卑，保持比圖 4 的防蝕電位還低卑。實用上後者的防蝕電位是達成防蝕的基準電位，但過大的防蝕電流的使用，可能發生過防蝕亦即產生鹼性的混凝土軟化或 PC 鋼的氫脆化，故應避免，但流電陽極一式即無此顧忌，電氣防蝕法，若設計適當、施工正確、管理正確、對鋼筋混凝土的壽命延長是有效的。

(4) 其他

亦有以聚乙烯或環氧柏油塗料來塗裝混凝土表面或混凝土中含有高分子體來防蝕的方法。

參考文獻：

- 1) M. Pourbaix: Corrosion Science, Vol. 14, p. 25, 1974

- 2) D. A. Hausmann: Materials Protection, Vol. 6, No. 11, p. 19, 1967
- 3) V.K. Gouda: British Corrosion Journal, Vol. 5, p. 198, 204, 1970
- 4) D. A. Hausmann: Materials Protection, Vol. 8, No. 10, p. 23, 1969
- 5) O. E. Gjörv, Ø. Vennesland & A. H. S. El-Busaidy: NACE CORROSION/76, paper No. 17, 1976
- 6) R. Szilard & O. Wallevik: ACI Pub. SP. 49, p. 47, 1975
- 7) W. K. Boyd & A. B. Triple: Materials Protection, Vol. 7, No. 10, p. 40, 1968
- 8) C. E. Bird, F. J. Struus: Materials Protection, Vol. 6, No. 7, p. 48, 1967
- 9) T. Ishikawa, I. Cornet, B. Bresler: Proc. 4th Intern. Congr. Met. Corros., 556, 1969
- 10) J. R. Clifton, H. F. Beeghley, R. G. Muthey: FHWARD-74-18, 1974

本文作者：柏林公司，總經理：本會常務理事。