

鋼筋混凝土防蝕機構

林 維 明

* 省交通處港灣技術研究所研究員兼港工材料組組長*

一、前 言

常聽有人表示為防制RC腐蝕必須阻止水及氧氣之侵入，然而大多數混凝土不論高品質或一般性者均容許有水或氧氣之進入。因此現今較被接受之觀念為利用孔隙水高鹼性特性所引起之鈍態以防護鋼筋腐蝕。而此鈍態之持續將因水或氧氣之出現結果而變。

本文目的在檢討上述現象並考慮內在及外在參數，若原始鈍態不再持續情況下，這些參數可能顯得相當的重要，為了討論方便可將RC腐蝕定為四種情況說明如下：

二、RC腐蝕四種情況

1. 鈍態 (THE PASSIVE STATE)

鈍態為RC中鋼筋最常見之保護情形，乃因pH值大及含氧量多所致。在此情況下通常腐蝕率相當低（約為0.1公尺/年），在無氯化物情況下pH值等於13，鈍態之電位約在+200mv至-700mv SCE範圍，但在摻合空氣之混凝土中，鋼筋之電位範圍為+100mv至-200mv SCE，混凝土品質包含之參數為水灰比，火山石加入量，可滲透性及抗拒鈍態之電阻及影響電位，而基本上鈍態鋼筋仍為非腐蝕。

2. 點蝕 (Pitting Corrosion)

點蝕為氯離子侵入所造成，點蝕情況為可由當作陰極之鈍態鋼之大面積與小面積之陽極範圍間發生之流電作用 (galvanic action) 加以特性在此局部範圍之環境下氯化物濃度高而pH值低。

鈍態鋼筋與局部陽極間之平均電位範圍為-200至-500mv SCE，在電化學電位圖上將顯示在陽極地區附近之電位梯度大。

3. 常態腐蝕 (general corrosion)

常態腐蝕為由於碳化或氯化物過量為均勻程度之腐蝕。其電化學電位範圍為-450mv至-600mv SCE，電位梯度並非很大。

4. 活性、低電位腐蝕 (active low potential corrosion)

在氧氣進入受限之環境下，鈍態膜無法維持，在仍為高鹼性之混凝土中之鋼筋變為活性，在pH值13之溶液下鐵之平衡電位約為-1000mv，鐵溶解為複雜之二氧化鐵 (FeO₂) 然而腐蝕率相當低，等於或低於鈍態。若改變條件，使易獲得氧氣，則鋼筋將易再成鈍態。

在此條件下，不易形成點蝕，因為電位較點蝕陽蝕之電位為低，若鋼筋暴露在裂紋底下之環境，此局部小範圍部份之鋼筋將變為陰極防護。

三、影響腐蝕率之因素

1. 鈍態

圖(一)為評估有關維持鈍態之因素，此圖強調氧化物含量與電位之關係，氯化物始點 (chloride threshold) 為電位之函數，點蝕電位 (pitting potential) 為氯化物含量之函數，此種關係在不銹鋼及其它鈍態鋼之腐蝕研究普遍地被接受。有時在鋼筋混凝土研究亦被考慮。

在此情況下之鋼筋受良好之保護，但須有一小量之鈍態電流的維持保護氧化膜。在鋼筋上鈍態表面氧氣之陰極還原機構至今尚未完全被研究清楚。而且反應速率及其因變數如保護層及電位等均不足以釋為擴散控制或活潑性控制。這些因素似乎可對鈍態電流密度之大小產生影響，茲討論如下：

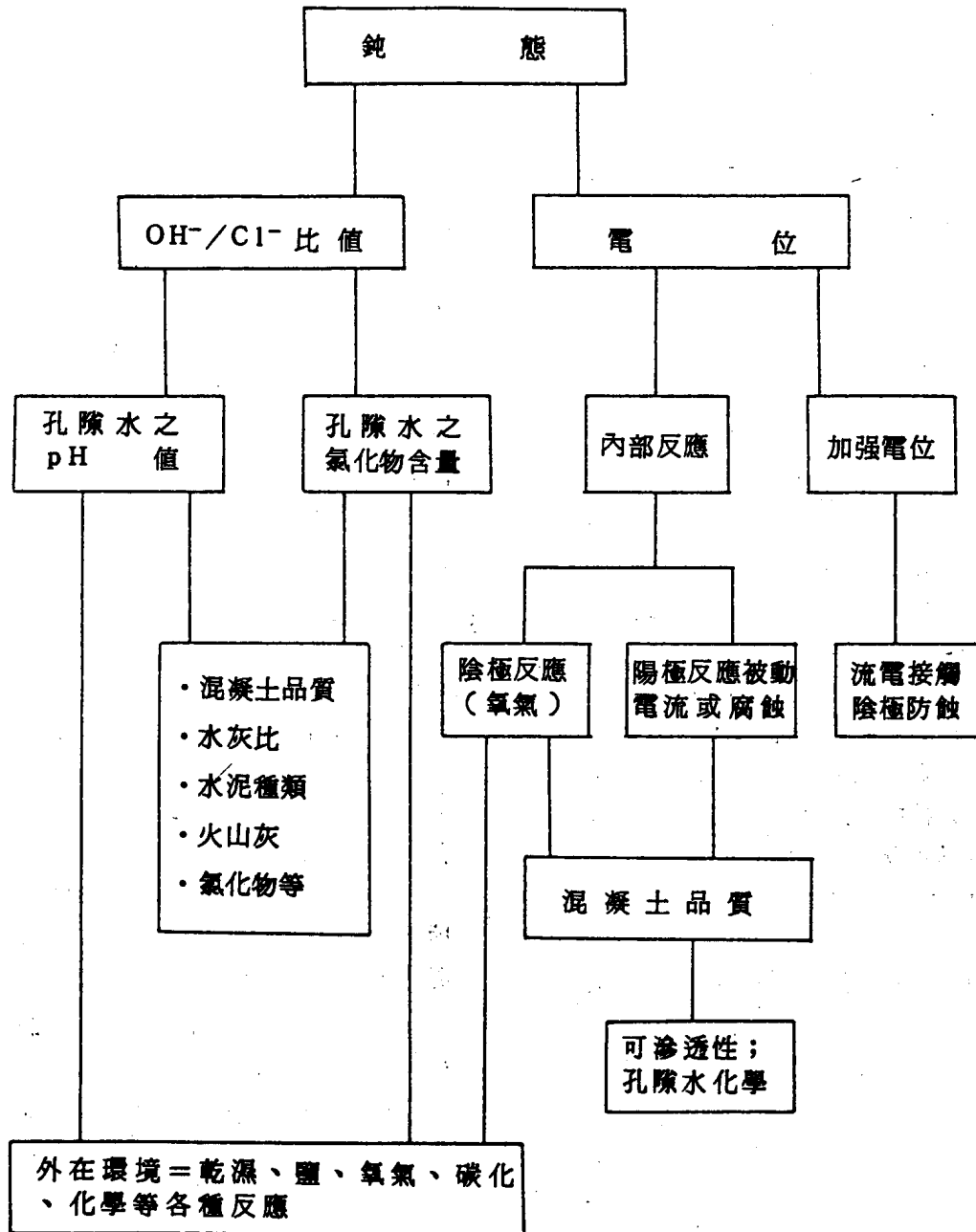
過去研究在液體中之鈍態電流密度方法為在去氧溶液 (de-aeration solution) 中量測之電流為電位之函數以消去氧氣之陰極還原，此方法亦可能在 R C 中適用，但去氧過程 (de-aeration process) 相當困難且將在鋼筋與混凝土之界面上產生化學變化。

由此技術所得之鈍態電流密度，其大小約低於鋼筋浸在鹼性溶液，其成份與孔隙水溶液類似者之三倍。此可能由於在混凝土中擴散阻力高及在鋼筋外加入之下特蘭水泥層限制溶解鋼鐵類，自氧化膜與混凝土界面上

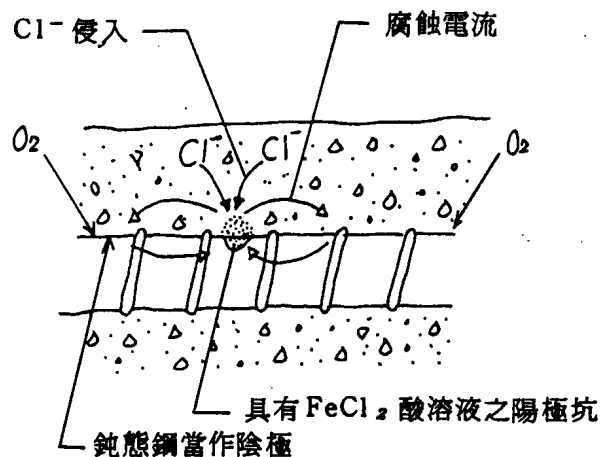
離開。在比較上，不同形態之混凝土中鋼筋之鈍態電流密度相差不大，其有關混凝土品質差異之影響性尚未很確定。

若被動電流密度不太低，其他因素相等，則此可助於在一限制之供氧溶液下維持一低電位，而使鋼筋維持在氯化物開始攻擊之臨界電位。

碳化及氯化物侵入為混凝土中鋼筋鈍態損失兩個最主要之機構，這些因素不論在外在環境和混凝土品質均為決定開始發生腐蝕所需之時間。經常可在教科書及科學文獻中發現被討論。



圖(一) 影響鋼筋混凝土維持鈍態因素概觀



圖(一) 在RC結構物中鋼筋腐蝕坑周界之電化學腐蝕過程

2. 點蝕情況

點蝕在混凝土具有良好之傳導性，高鹼性（無碳化）和氯化物含量適中（氯化物僅達鋼筋隔離範圍）情況下最易發展。

在這些局部範圍下，濃度高，鈍態膜薄，故氯離子易破壞此局部之鈍態膜，然後一旦開始發生腐蝕將形成一腐蝕電池即鄰近之鈍態鋼作為陰極該處氧氣被還原，而僅在具有 FeCl_2 酸溶液陽極坑中之鐵被氧化分解（如圖(一)所示）。

然後有許多因素合成以維持或加速現有點蝕之發展，並非擴展腐蝕或發展新點蝕。在陽極（坑）產生酸性，而在陰極產生鹼性，因此使得 pH 值在相反方向移轉，在陽極 pH 值非常顯著較低值，不僅因為高電流密度且因為加水分解連接於生銹體而使 Fe^{2+} 氧化為 Fe^{3+} 。氯化物移往陽極（及遠離陰極）為另一助成因素。但由於陰極極化所致之平均電位顯著之下降可能為避免在鄰近形成新點蝕之最重要因素，至少直到較高之氯化物濃度移往其他地方為止。

在另一方面，電位移轉可能亦開始發展遏制受腐蝕攻擊之技術。在陽極之電流密度將降低，不僅因為驅動力低且因為陽極面積增加，即在陽極邊緣混凝土中性及在陽極區之低 pH 值液體。因此，電位學產生之濃度梯度將受反方向離子擴散所攤平而可導致點蝕之再鈍化。

形成之腐蝕生成物在靠近陽極之低 pH

值條件下均為可溶解的，因此不需混凝土發生剝落，亦有相當量之腐蝕。

點蝕之發展將受下列混凝土性質所影響：

- (1) 混凝土之低電阻有助於坑之形成，使得有效之陰極與陽極面積比值變得相當大，且利於離子之移往。
- (2) 在高鹼性含量（在此情況下不僅溶解之鹼類及沈澱之氫氧化鈣）下，將阻止坑之側向發展及利於坑之加深。
- (3) 氧氣進入亦為決定總腐蝕量一重要因素，然而具有大的陰極與陽極面積比值將導致坑之加深甚至在有限之氧氣供應量情況亦如是。若混凝土變為半乾，氧氣侵入量將增加得相當多，但此種刺激作用對於坑之擴大發展將較在陽極附近液體變乾及高電阻之抵銷量為大。

3. 常態腐蝕狀態

常態腐蝕可能由於碳化或過量之氯離子在混凝土體內及侵入其中所引起，因此形成大量緊靠之坑。在表面上各處不僅陽極及陰極過程都在發生，且 pH 值變化通常與這些過程有關而互相抵銷，此意旨為陽極分解發生在一近中性或鹼性環境，在該處氧氣已進入，在此情況下腐蝕生成物為硬銹（solid rust）在相當初期階段將產生剝落。

在實際應用上，由於碳化或氯化物所產生之常態腐蝕有不同之特性。在碳化已深入

情況下，混凝土似乎較易滲透和半乾，一旦開始腐蝕，其速率可能由相當高之電阻及缺水所控制，而非由氧氣之擴散使然。潤濕時間（The time of wetness）為在大氣腐蝕相當重要之因素，亦為在這些條件下腐蝕率適當之測量。但當然它可應用於鋼筋及混凝土之界面條件且可能因增加溫度而使腐蝕率漸增。Tutti 曾證實這種關係，利用電化學腐蝕電池偵測碳化混凝土之腐蝕率且他發現若濕度相當高，毛細孔充滿水，限制氧氣擴散則腐蝕率將突然下降。

相反的，在氯化物多之混凝土之腐蝕現象，經常可能會在海中或濱海，跨海大橋見到，該處水份充足，電阻低，而氧氣之擴散進入孔隙似乎為腐蝕率之決定因素。

4. 活性、低電位腐蝕

鋼筋之去鈍態可在供氧氣相當受限之情況下發生，即氧氣之陰極還原之電流密度較鈍態電流密度為低。此相符於其具有相當低之腐蝕率約為 0.1 m/year，一旦活性狀態建立再鈍態僅在陰極電流密度高於鈍態尖峯值情況下才可能發生，因此理論上當鋼筋變為相當活性則腐蝕率可變為相當地高，然而在實驗上，在鋼筋混凝土中之鈍態尖峯值發現並不太顯著。

活性狀態亦可由在低氧之環境之陰極防蝕期間之結果，因為陰極防蝕不僅可去除鋼鐵表面之氧氣，增加 pH 值，且可增加鐵離子之溶解能力。

在低電位情況如放出氫氣（Hydrogen evolution）可能係於陰極反應之電位，但仍在非常低之電流密度。由於陰極防蝕而使得電位再下降，將促使電流消耗突增及發生氫氣放出。

在灌漿之鋼管（grouted steel ducts）中之預力鋼鍵（prestressing tendons）並非因發生氫脆而破壞，但氫脆已在承受腐蝕之鋁或犧牲鋼（galvanized steel）發生流電接觸下之鋼鍵上發生。

至今為止，水泥型態或混凝土之組成物對於活性情況之發展影響性所知並不多，孔隙水之 pH 值可能為重要因素，不過仍需多作研究，可望得出新的認識。

參考資料

- 1 N. Wilkins, 'A "State of the Art-Summary from first International Seminar on Electrochemistry and Corrosion of Steel in Concrete' Steel" in' Concrete Newsletter, Jan. 1980 Korrosion-sentralen, Denmark.
- 2 F. O. Grnvold, C. M. Preece and H. Arup, "Corrosion protection of steel by concrete, in particular by low porosity cement mortar's", 8th International Congress in Metallic Corrosion, Mainz, 1981.
- 3 C. M. Preece et al. "The influence of cement type on the electrochemical behaviour of steel in concrete", Conference on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction London, June 1983.
- 4 C. L. Page Nature, 258, 514-515 (1975).
- 5 K. Tuutti "Corrosion of steel in Concrete", Swedish Cement and Concrete Research Institute ISSN 0-346-6906
- 6 H. Arup, "Steel in Concrete Newsletter", Jan 1980 Korrosion-sentralen Denmark.