



# 环氧涂层钢筋涂层破损情况的 电化学阻抗研究

汤雁冰<sup>1,2</sup>, 徐云浦<sup>1,2</sup>, 王迎飞<sup>1</sup>, 熊建波<sup>1</sup>, 范志宏<sup>1</sup>

(1. 中交四航工程研究院有限公司 水工构造物耐久性技术交通行业重点实验室, 广东 广州 510230;  
2. 河海大学 力学与材料学院, 江苏 南京 210098)

**摘要:** 采用电化学阻抗技术研究有无破损的环氧涂层钢筋在混凝土中的阻抗谱特征。结果表明: 在所研究的周期内, 无破损的环氧涂层钢筋的阻抗谱只有1个时间常数, 该时间常数反映的是钢筋表面环氧涂层的信息, 随着时间的延长, 混凝土中的孔隙水不断向环氧涂层内部扩散, 使得涂层的电阻减小、电容增大, 涂层保护效果略变差; 发生破损的环氧涂层钢筋有2个时间常数, 分别反映的是钝化膜的信息和钢筋表面电化学反应的信息。采用电化学阻抗技术能够方便快捷地判断出环氧涂层钢筋的涂层破损情况, 为环氧涂层钢筋涂层破损情况的无损检测提供了技术支持。

**关键词:** 电化学阻抗; 环氧涂层钢筋; 涂层破损; 无损检测

中图分类号: TQ 15

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2015)05-0040-04

## EIS study on coating damage of epoxy-coatings rebars

TANG Yan-bing<sup>1,2</sup>, XU Yun-pu<sup>1,2</sup>, WANG Ying-fei<sup>1</sup>, XIONG Jian-bo<sup>1</sup>, FAN Zhi-hong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Durability Technology for Harbor & Marine Structure, Ministry of Communications, CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China;  
2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** The destructive status of epoxy-coatings on rebar is investigated by the electrochemical spectroscopy. The results show that there is only one time constant while the epoxy-coatings are non-destructive. The time constant reflects the characteristics of epoxy-coatings. The resistance decreases and the capacity increases with the increase of time due to the water in concrete pore penetration into epoxy-coatings. There are two time constants while the epoxy-coatings are destructive. They reflect the characteristics of passive film and electrochemical reaction. The EIS could conveniently and quickly differentiate the destructive status of epoxy-coatings on rebar. It is a useful test method for in-situ and unwounded test the destructive status of epoxy-coatings on rebar in concrete structures. It provides technical support for nondestructive examination of epoxy-coating reinforcement in concrete structures.

**Keywords:** electrochemical spectroscopy; epoxy-coating reinforcement; coating integrity; non-destructive examination

氯离子侵入和混凝土碳化引起钢筋的锈蚀是混凝土结构耐久性下降的最主要原因<sup>[1-2]</sup>, 严重威胁混凝土结构的服役安全性。除提高混凝土自身的质量和保护层厚度外, 采取必要的防腐措施抑制或延缓钢筋的腐蚀也是提高混凝土结构的耐久

性、保证混凝土结构服役安全性的重要技术措施之一。

目前, 用于混凝土结构的防腐措施有很多, 环氧涂层钢筋作为一种主要的防腐措施在混凝土结构中得到了广泛的应用<sup>[3-4]</sup>。然而根据工程调

收稿日期: 2014-07-29

作者简介: 汤雁冰 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 从事海港工程腐蚀与防护及耐久性监测研究工作。

查和室内试验的相关研究得知<sup>[5-6]</sup>: 当钢筋表面的环氧涂层完好无破损时, 环氧涂层钢筋可有效提高混凝土结构的耐久性, 延长混凝土结构物的耐久性使用寿命; 当环氧涂层钢筋在运输、堆放, 尤其是施工过程中涂层受到局部破损时, 局部破损的部位形成阳极区, 其它未破损的部位作为阴极区, 形成大阴极小阳极, 加速破损部位钢筋的腐蚀。发生局部破损的环氧涂层钢筋不但不能提高混凝土结构的耐久性, 延长结构物的耐久性使用寿命, 反而会加速钢筋的腐蚀, 促进混凝土结构的耐久性劣化, 缩短结构物的耐久性使用寿命。因此, 为提高混凝土结构的耐久性, 必须对其破损情况进行检查, 并及时对破损部位进行修补。在混凝土浇筑前可采用肉眼观察环氧涂层是否破损, 并对破损处进行修补。混凝土浇筑振捣过程中可能会导致环氧涂层钢筋发生破损, 此时环氧涂层钢筋已经被混凝土所包裹, 无法用肉眼来观察环氧涂层钢筋是否破损。目前, 对混凝土中的环氧涂层钢筋破损情况尚无有效的检测方法。电化学阻抗技术是研究涂层保护效果最常用的技术手段<sup>[7-10]</sup>, 根据阻抗谱图的特征和演变历程, 当涂层完好无破损时, 环氧涂层起到一个阻挡层的作用, 很好地阻碍介质的传输, 此时的阻抗谱图只有1个时间常数; 而当涂层发生破损时, 涂层已不能很好地阻碍介质的传输, 此时的阻抗谱图应与无破损的阻抗谱图存在明显的差异。

因此, 本文利用电化学阻抗研究破损和未破损环氧涂层钢筋阻抗谱的差异, 得出一种有效的检测混凝土中环氧涂层钢筋破损情况的方法。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

将 $\phi 16$  mm、涂层厚 $170 \mu\text{m}$ 的环氧涂层钢筋切割成120 mm长, 共切割4根, 分2组, 每组2根, 采用人为破损的方式对环氧涂层进行破损, 破损的面积分别为0%和3% (占埋入混凝土内的环氧涂层钢筋的表面积), 如图1所示。将准备好

的环氧涂层钢筋2个为1组预埋于尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的混凝土试件中 (混凝土采用水灰比为0.5的普通混凝土), 两端各留出10 mm的长度, 一端焊接铜导线, 两端均用环氧树脂进行密封。将成型好的混凝土试件放入标准养护室养护3 d后取出进行电化学阻抗测试, 测试后将混凝土试件放入海水模拟试验箱内 (模拟浪溅区环境), 进行后期更长时间的测试。

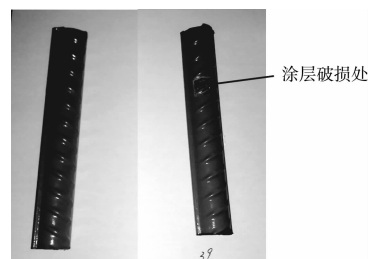


图1 不同破损面积的环氧涂层钢筋

### 1.2 电化学阻抗测试

采用三电极: 环氧涂层钢筋作为工作电极, MMO阳极网作为辅助阳极, 饱和甘汞电极作为参比电极。测试时先将混凝土试件润湿, 再在试件表面铺上饱水的海绵, 将辅助电极和参比电极置于吸水海绵上, 并确保海绵与混凝土试件表面、辅助电极、参比电极之间充分接触。采用PAR2273电化学工作站进行电化学阻抗测试, 测试时的频率范围为 $10^{-2} \sim 10^3$  Hz, 电位扰动为10 mV。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 无破损的环氧涂层钢筋的电化学阻抗谱特征

电化学阻抗谱是研究有机涂层保护效果的非常有效的方法, 可以提供有机涂层的性能以及金属基体腐蚀过程机理等相关信息<sup>[7-10]</sup>。图2和图3是涂层无破损的环氧涂层钢筋在混凝土中3、230、320 d的电化学阻抗谱图, 图2为Nyquist图, 图3为Bode图。从图3可以看出: 3、230、320 d阻抗谱的Bode图的相位角在中高频部分的数值都接近于 $90^\circ$  (图3b)), 阻抗模值的斜率接近于 $-1$  (图3a)), 其电化学阻抗谱图的特征与高度不渗水的有机涂层浸泡初期的电化学阻抗谱图的特征相似<sup>[11]</sup>, 无

破损的环氧涂层钢筋在所研究的时间段内呈现1个时间常数的特征，这个时间常数反映的是环氧涂层作为阻挡层的信息。从图2可以看出：3、230、320 d阻抗谱的Nyquist图均呈现出一个压扁的半圆，故环氧涂层的电容可以用常相位元素来表示。因此，无破损环氧涂层钢筋表面的环氧涂层可视为一个阻挡层，用一个较大的涂层电阻和一个较小的涂层电容来拟合，其等效电路如图4所示。

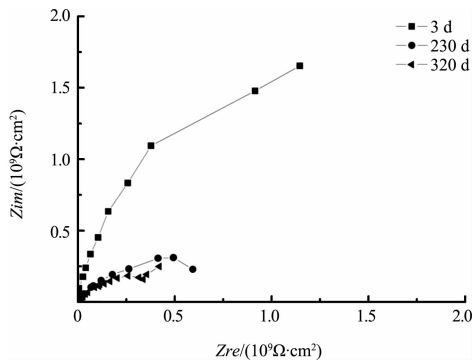
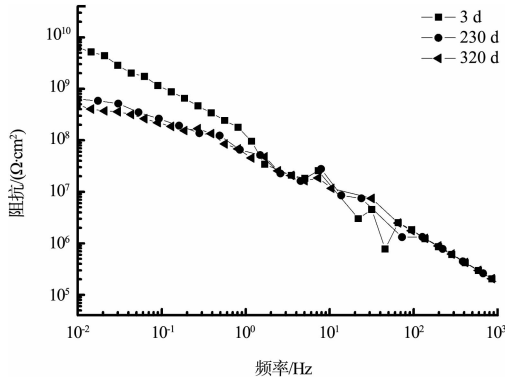
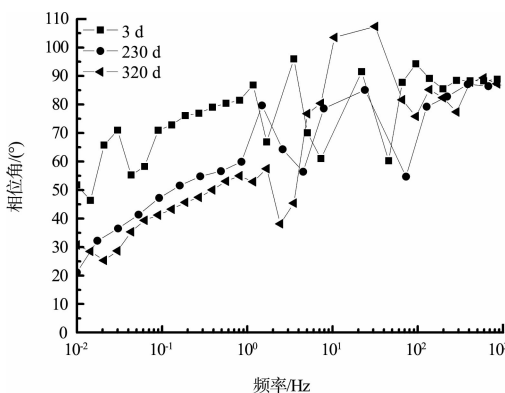


图2 无破损环氧涂层钢筋的Nyquist图

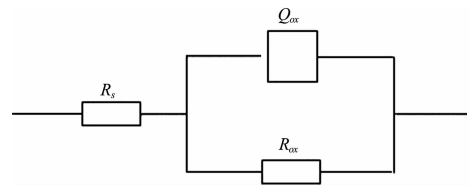


a) 阻抗模值



b) 相角

图3 无破损环氧涂层钢筋的Bode图



注： $R_s$ 为混凝土孔液电阻； $Q_{ox}$ 为环氧涂层的电容； $R_{ox}$ 为环氧涂层的电阻。

图4 无破损环氧涂层钢筋的实际等效电路

从图2和图3a)可以看出：在研究的时间段内，环氧涂层的阻抗值随测试时间的延长而减小。采用图4所示的等效电路对环氧涂层钢筋的阻抗谱图进行拟合，拟合结果见表1。从表中可以看出：环氧涂层的电阻随着测试时间的延长而减小；涂层的电容随着测试时间的延长而增大。这表明：环氧涂层钢筋在混凝土中，其保护效果随着时间的延长而逐渐变差。

表1 环氧涂层钢筋的涂层电阻和电容随时间的变化

测试时间/d	涂层电阻 $R_{ox}$ / ( $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	涂层电容 $Q_{ox}$ / ( $10^{-9} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
3	94.50	1.41
230	7.05	3.14
320	4.13	3.56

环氧涂层的电容可以用公式(1)表示：

$$C_{ox} = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1)$$

式中： $C_{ox}$ 为环氧涂层电容（ $Q_{ox}$ 与 $C_{ox}$ 是相当的）， $\epsilon$ 为环氧涂层的介电常数， $\epsilon_0$ 为真空介电常数， $A$ 为环氧涂层的面积， $d$ 为环氧涂层的厚度。在不同的测试时间内，真空介电常数、环氧涂层的面积和厚度均不变，因此环氧涂层的电容增大是由于环氧涂层的介电常数变大引起的。有机涂层内部都会存在许多微孔，环氧涂层也是一样，在混凝土中，混凝土中的毛细孔中含有许多孔隙水，这些孔隙水会穿过环氧涂层的微孔不断向涂层内部扩散，使得环氧涂层内部充有水分。一般有机聚合物的相对介电常数为3~8，而水的相对介电常数为80。混凝土中的水分不断向环氧涂层钢筋内部扩散，使环氧涂层的相对介电常数不断增大，

引起环氧涂层的电容不断增大。

同样, 环氧涂层的电阻减小是由于混凝土中的孔隙水不断向涂层内部扩散, 使得涂层的电阻率减小, 从而导致涂层的电阻不断减小。

320 d 的阻抗谱图中仍只有 1 个时间常数, 表明此时混凝土中的孔隙水尚未通过涂层扩散到钢筋的表面, 在环氧涂层和钢筋基体的界面处发生电化学腐蚀反应<sup>[11]</sup>。

### 2.2 破损的环氧涂层钢筋电化学阻抗谱特征

图 5 和图 6 是涂层发生破损的环氧涂层钢筋在混凝土中 3、230、320 d 的电化学阻抗谱图, 图 5 为 Nyquist, 图 6 为 Bode 图。从图 6b) 中可以看出: 相角存在 1 个波峰, 且波峰两侧是不对称的, 这说明阻抗谱中含有 2 个时间常数。对破损的环氧涂层钢筋表面状态进行分析, 当环氧涂层钢筋的涂层发生破损时, 此时, 在进行电化学阻抗谱测试时, 因环氧涂层的阻抗较大, 电流会从涂层破损处进行传输, 所以阻抗谱图中的 2 个时间常数不是反映环氧涂层的信息<sup>[10]</sup>。由于涂层破损, 混凝土中的孔液很容易到达钢筋表面发生电化学腐蚀反应。混凝土孔液是一种高碱性的溶液, 会使钢筋发生钝化, 在钢筋表面生成一层钝化膜, 所以破损的环氧涂层钢筋的阻抗谱图中的 2 个时间常数, 分别反映的是钝化膜和电化学反应的信息。从图 5 可以看出, Nyquist 图为一个被压扁的圆弧, 一般而言, 反映电化学反应的双电层电容为一个理想的电容, 因此, Nyquist 图呈现一个压扁的圆弧可能是由钝化膜的电容引起的, 钝化膜的电容用常相位元素来表示, 发生破损的环氧涂层钢筋的等效电路如图 7 所示。

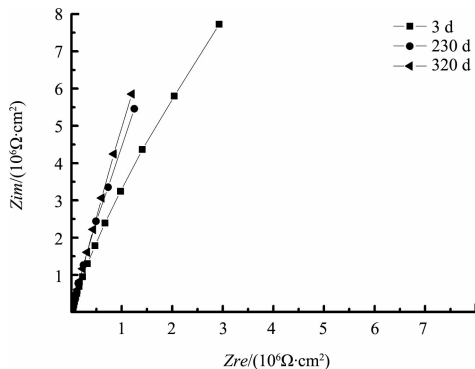


图 5 破损环氧涂层钢筋的 Nyquist 图

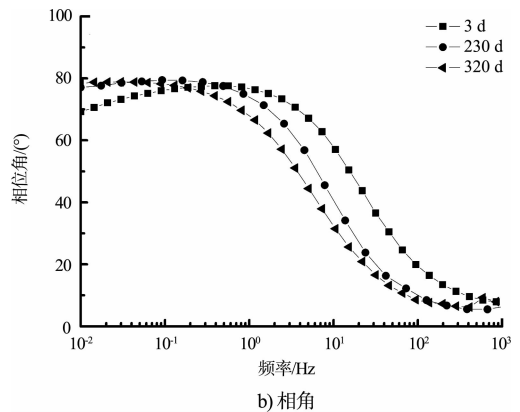
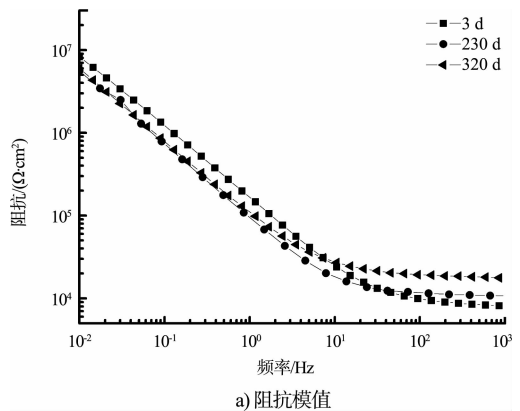
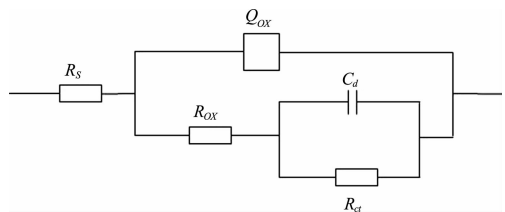


图 6 破损环氧涂层钢筋的 Bode 图



注:  $Q_{ox}$  为钝化膜的电容;  $R_{ox}$  为钝化膜的电阻;  $C_d$  为双电层电容;  $R_{ct}$  为电化学反应电阻。

图 7 破损环氧涂层钢筋的等效电路

从上面的分析可知, 破损的环氧涂层钢筋的阻抗谱特征与裸露钢筋的相似, 相比于 3 d 的阻抗, 230 d 和 320 d 的阻抗谱的阻抗值没有显著降低, 表明发生破损的环氧涂层钢筋尚未发生点蚀。

### 3 结论

1) 在研究的时间内, 涂层完好的环氧涂层钢筋的阻抗谱图只有 1 个时间常数, 该时间常数反映的是环氧涂层的信息, 随着环氧涂层钢筋服役时间的延长, 环氧涂层中的微孔吸水使得环氧涂层的电阻减小, 电容增大, 涂层的保护效果变差。

(下转第 50 页)