

钢筋混凝土阻锈剂电迁移阻锈技术

朱雅仙^{1,2}, 蔡伟成^{1,2}, 李森林^{1,2}, 洪定海¹

(1. 南京水利科学研究院, 江苏 南京 210024; 2. 水利部水工新材料工程技术研究中心, 江苏 南京 210024)

摘要: 迁移型阻锈剂是抑制混凝土中钢筋腐蚀的材料之一, 但对于致密的混凝土, 其迁移能力有限。采用电化学方法在含 Cl^- 的混凝土模拟孔隙液中筛选 3 种迁移性有机阻锈剂, 研究在自然和电场条件下阻锈剂在钢筋混凝土试件中的渗透和对钢筋的阻锈能力。试验结果表明, BE 对钢筋的阻锈效果优于市售同类国外产品, 其对钢筋的阴极和阳极电化学过程均有抑制作用, 是一种混合型阻锈剂; 电场作用能加速 BE 在混凝土中的渗透, 提高阻锈效果。

关键词: 氯盐环境; 钢筋腐蚀; 阻锈剂; 电迁移阻锈

中图分类号: TV 431

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2015)04-0037-04

Electrical migrating inhibiting technology of rebar corrosion inhibitor

ZHU Ya-xian^{1,2}, CAI Wei-cheng^{1,2}, LI Sen-lin^{1,2}, HONG Ding-hai¹

(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, China;

2. Research Center on New Materials in Hydraulic Structures, Ministry of Water Resources, Nanjing 210024, China)

Abstract: The application of migrating corrosion inhibitors (MCI) is one of many methods of protecting reinforced steel in concrete structures, but the migrating ability is limited for dense concrete. The inhibition behavior of 3 kinds of migrating organic corrosion inhibitor (MCI) was investigated for reinforced steel rebar in simulated concrete solutions with Cl^- through polarization curve and polarization resistance measurements. The permeability of BE in concrete specimen and its effect of inhibiting rebar corrosion were also investigated. The results show that BE is a mixed inhibitor, with inhibiting anodic and cathodic process of rebar simultaneously, and has better inhibiting effect for rebar than two marketable MCI's from abroad. Electric field can accelerate BE to permeate into concrete, and thus it has better inhibiting effect for rebar.

Keywords: chloride environment; rebar corrosion; corrosion inhibitor; electrical migrating inhibition

鉴于海洋等氯离子污染环境钢筋混凝土结构腐蚀破坏的普遍和严重性, 近年来研究开发了多种针对钢筋腐蚀的修复保护技术。使用钢筋阻锈剂是一种施工较方便且经济、有效的方法。以亚硝酸钙为主导的钢筋阻锈剂已在工程上有较长的应用史, 但是亚硝酸盐不但是一种“危险型”的阻锈剂——当其浓度不够时, 会加速局部腐蚀, 而且毒性较大, 其应用受到了限制^[1]。

随着环保要求的提高和待修复工程的增加,

20 世纪 80 年代起人们开始致力于研发新一代具有渗透性能的环境友好型有机阻锈剂^[2-4], 可用于修复抑制已建工程中钢筋的腐蚀。近期欧美国家开发的含有各种胺、醇胺以及它们的盐与其它有机或无机物的复合阻锈剂, 如瑞士 SiKa 公司的以二甲基乙醇胺为主的 Ferrogard 903 和美国 Cortec 公司的以胺基羧酸盐为主的 MCI2020 等^[5], 这类阻锈剂具有自动接触功能, 即在混凝土孔隙中通过气相和液相渗透到混凝土内部钢筋表面, 在钢筋

收稿日期: 2014-06-05

作者简介: 朱雅仙 (1962—), 女, 教授级高级工程师, 从事混凝土耐久性设计及防腐蚀技术研发。

表面置换氯离子并形成致密的保护膜,抑制氯离子引起的钢筋腐蚀破坏,提高混凝土的耐久性。我国在 21 世纪初引进并应用于侵蚀环境条件下的钢筋混凝土结构防护^[6],近年来,我国也相继开展迁移型阻锈剂研发^[7-8]。但进一步的研究表明,根据混凝土保护层厚度以及混凝土密实性的不同,这类阻锈剂在混凝土中渗透深度有很大的差异,很多情况下,阻锈剂并不能达到钢筋表面,因而不能达到应有的阻锈效果,目前在混凝土保护层厚度和密实性相对较大的基础设施中尚无法得到有效应用。本文通过极化曲线、极化电阻等电化学方法在混凝土模拟溶液中对有机阻锈剂进行筛选,并分别在有无施加电场的情况下,测量迁移进混凝土中的含量以及钢筋腐蚀参数的变化,初步研究了电场作用对迁移型阻锈剂的加速迁移和阻锈作用。

1 试验

试验所用的工作电极为 $\phi 6$ mm 的 Q235 光圆钢筋,酸洗除锈,用刚玉砂布打磨光亮,一端引出导线,两端用环氧封闭,用无水乙醇和丙酮去污、去脂。

模拟混凝土孔隙液(简称模拟液)为 0.6 mol/L KOH+0.2 mol/L NaOH+0.01 mol/L Ca(OH)₂, Cl⁻以 NaCl 的形式加入,NaHCO₃溶液调节测试溶液的 pH 值为 12。混凝土试件的水泥(P. O42.5):水:砂:石(最大粒径为 20 mm 的碎石)为 1:0.5:1.45:3.09,氯离子含量为 2%(以水泥质量计),试件尺寸为 10 cm×10 cm×10 cm,钢筋保护层厚度为 4.5 cm。试件成型按 JTJ 270—1998《水运工程混凝土试验规程》进行,标准养护室养护 28 d。

钢筋极化曲线和极化电阻采用三电极体系,饱和甘汞电极作为参比电极,镀铂钛丝电极为辅助电极,测试仪器为 Princeton 263 A 恒电位仪。极化曲线测量中,初始电位设定为 0 V(相对于开路电位),扫描速率 20 mV/180 s。极化电阻测量中,电位极化值为 10 mV。

以 1.5 A/m² 的电流密度进行电迁移阻锈试验,一定时间后,钻取试件沿试验面不同深度混凝土粉末样品,用 TCD 法测定阻锈剂基团中元素 N 的含量。

2 结果分析和讨论

2.1 迁移性阻锈剂的选择

在含有 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中分别加入质量分数为 7.5% 的 3 种阻锈剂(BE、国外市售产品 A 和 B),钢筋的自腐蚀电位和极化电阻结果见表 1,极化曲线见图 1。

表 1 阻锈剂种类对钢筋在含有 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中腐蚀参数的影响

阻锈剂种类	腐蚀电位/ mV	极化电阻/(kΩ·cm ²)
空白	-491	17.1
BE	-318	1 122.9
A	-459	387.8
B	-387	294.1

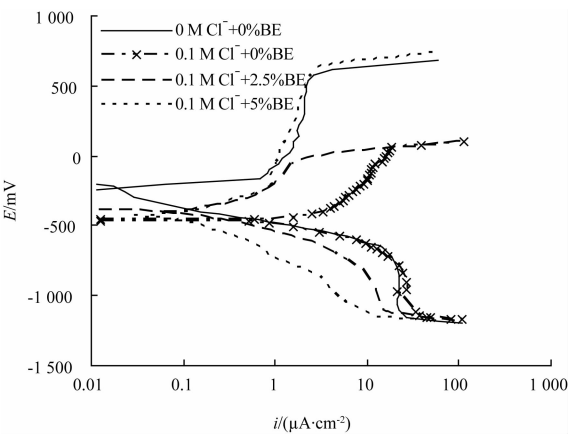


图 1 阻锈剂种类对钢筋在含有 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中极化曲线的影响

由表 1 可见,在 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中,不加阻锈剂时,钢筋的自腐蚀电位 -491 mV,极化电阻 17.1 kΩ·cm²,小于 500 kΩ·cm²,此时钢筋处于腐蚀状态^[9],在 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中分别加入相同质量分数的 3 种阻锈剂时,钢筋极化电阻均有不同程度的提高,但加入 BE 后,钢筋极化电阻最大,达到 1 122.9 kΩ·cm²,钢筋的腐

蚀被抑制。从图 1 可见, 在 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中, 钢筋的极化曲线呈现活化特征。加入阻锈剂后, 钢筋阴极极化曲线和阳极极化曲线均有不同程度的改变, 均能阻滞钢筋的阳极和阴极的动力学过程。但 BE 阻滞电极过程的能力最强, 它在有效阻滞钢筋阴极反应过程的同时, 也显著阻滞了钢筋阳极过程, 在阳极极化曲线上可以看到, 已存在较宽的钝化区域, 钢筋发生了明显的钝化。

试验表明, 在含 Cl⁻ 的模拟液中, 试验 3 类阻锈剂中, BE 抑制钢筋腐蚀的效果好于 2 种市售同类阻锈剂, 因此采用 BE 作为本文的电迁移阻锈剂。

2.2 阻锈剂含量对钢筋阻锈效果影响

在 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中, 加入不同质量分数的 BE 后, 钢筋的极化电阻和极化曲线分别见表 2 和图 2。

表 2 BE 质量分数对钢筋在含有 0.1 mol/L Cl ⁻ 的模拟液中腐蚀参数的影响		
BE/ %	腐蚀电位/mV	极化电阻/(kΩ·cm ²)
1.25	-473	61.9
2.50	-379	192.1
5.00	-313	896.8

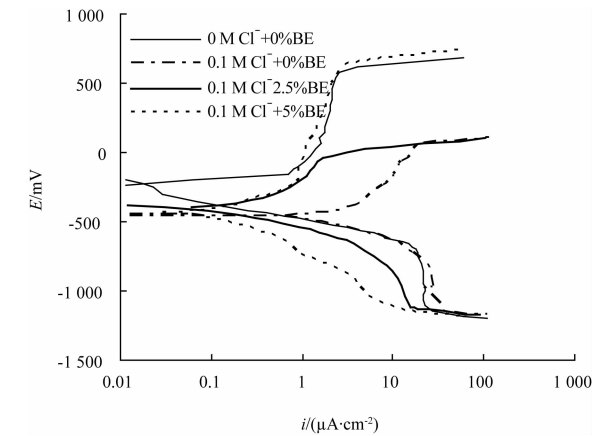


图 2 BE 质量分数对钢筋在含有 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中极化曲线的影响

由表 2 可见, 与空白组相比, 随着加入 BE 质量分数的增加, 钢筋自腐蚀电位逐渐向正方向移动, 钢筋极化电阻也逐渐增大, 腐蚀速度下降。当 BE 质量分数达 5% 时, 钢筋极化电阻达到

896.8 kΩ·cm², 钢筋的腐蚀得到有效的控制。

由图 2 可看出, 在 0.1 mol/L Cl⁻ 的模拟液中, 加入不同含量的 BE 后, 钢筋的阴极极化曲线和阳极极化曲线均发生了变化, BE 的加入有效阻滞了阴极和阳极的动力学过程, 随着 BE 质量分数的增加, 对电极过程的阻滞作用增大, 阳极极化曲线上钝化区范围逐渐增大, 点蚀电位也逐渐升高, 当 BE 加入量分别达到 5.0%, 点蚀电位已升至约 600 mV, 阳极极化曲线已与不含 Cl⁻ 溶液中的重合, 可见, BE 可以修复钢筋表面钝化膜, 从而提高钢筋抗 Cl⁻ 的侵蚀能力。极化曲线表明在含氯离子的模拟液中, BE 既能阻滞钢筋的阳极的动力学过程, 又能阻滞钢筋阴极, 因此均属于混合性阻锈剂。

2.3 阻锈剂 BE 在混凝土中的迁移性和对钢筋的阻锈效果

为了解 BE 在混凝土中的迁移能力以及对混凝土中钢筋的阻锈效果, 在混凝土试件养护结束后, 测量试件中钢筋的自腐蚀电位和极化电阻, 然后将 BE 涂覆在试件的浇筑面, 分别进行自然迁移 (NM) 和电场迁移 (EM) 试验, 在 400 h 和 800 h 测量代表 BE 的 N 在试件中含量分布以及钢筋的自腐蚀电位和极化电阻。

迁移过程中 BE 在试件中的分布见图 3。由图 3 可见, 在两种处理方式下, 阻锈剂 BE 在混凝土试件中具有一定的迁移能力, 但处理方式对 BE 的迁移量有显著影响, 在相同处理时间时, 电迁移试件中各深度层中 N 含量约为自然迁移试件中的 3 倍, 电场的施加加速了 BE 在混凝土中的迁移。

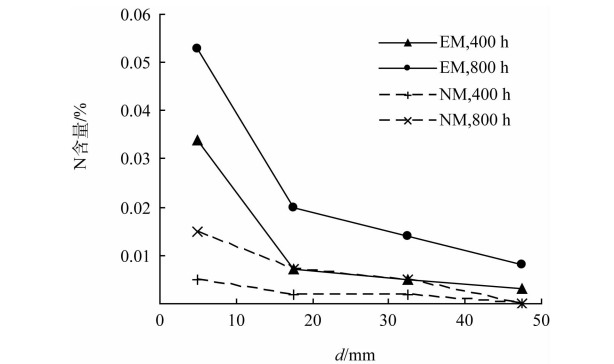


图 3 混凝土试件中 N 含量随深度分布

BE 迁移前后混凝土试件中钢筋的腐蚀电位和极化电阻见表 3。

表 3 混凝土试件中钢筋的腐蚀参数

处理方法	时间/h	腐蚀电位/ mV	极化电阻/ (kΩ·cm ²)
处理前		-400	52.5
自然迁移	400	-331	50.3
	800	-213	312.3
电迁移	400	-214	285.8
	800	-149	629.5

由表 3 所示的钢筋腐蚀电位和极化电阻值可见,在用 BE 处理前,混凝土试件中钢筋处于腐蚀状态,经 BE 两种方式处理时,钢筋的腐蚀电位不断正移、极化电阻不断提高,但经电迁移试件中钢筋腐蚀电位的正移以及极化电阻提高的程度明显大于自然迁移试件。电迁移处理 800 h 时,试件中钢筋腐蚀电位达到 -149.2 mV,极化电阻 629.5 kΩ·cm²,表明钢筋已恢复了钝化,腐蚀得到控制。

以上试验结果表明,在 BE 在迁移期间施加一定的电场,能显著加速 BE 在混凝土中的迁移速率,加快钢筋恢复钝化。

3 结论

在氯盐污染的混凝土模拟孔隙液中,醇胺类有机阻锈剂-BE 能通过抑制钢筋的电极过程,使钢筋恢复钝化,从而阻止钢筋的腐蚀。由于该阻锈剂对钢筋的阴极过程和阳极过程均有抑制作用,因此是一种混合型阻锈剂。

采用电迁移技术可以显著加速 BE 有效阻锈基

团的渗入,其渗入量是涂刷自然渗透的 3 倍,其中腐蚀钢筋能较快恢复钝化。

参考文献:

[1] Page C L, Ngala V T, Page M M. Corrosion inhibitors in concrete repair systems[J]. Magazine of Concrete Research, 2002, 2(52): 25-37.

[2] Eydelnant A, Miksic B, Gelner L. Migrating corrosion inhibitors for reingforced concrete[J]. Con Chem-J, 1993(2): 38-43.

[3] Vuorinene E, Ngobeni P, Van GH, et al. Derivatives of cyclohexylamine and morpholine as volatile corrosion inhibitors[J]. British Corrosion Journal, 1994, 29 (2): 120-121.

[4] Jamil H E, Montemor M F, Boulif R, et al. An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete[J]. Electrochimica Acta, 2003 (48): 3 509-3 518.

[5] 屈文俊,王哲. 表面应用迁移型阻锈剂研究新进展[J]. 结构工程师, 2009, 25(6): 150-154.

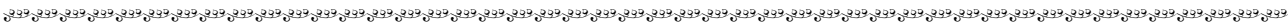
[6] 望雪林. 混凝土结构耐久性防护与钢筋阻锈[J]. 北京建筑工程学院学报, 2007, 23 (4): 9-12.

[7] 贺奎,王二坡,王万金,等. AMCI 迁移型防腐阻锈剂的性能研究[J]. 混凝土, 2010 (8): 61-63.

[8] 洪定海,王定选,黄俊友. 电迁移型阻锈剂[J]. 东南大学学报: 自然科学报, 2006, 36 (S2): 154-159.

[9] Millard S G. Practical field measurement of reinforcement corrosion in concrete using linear polarization methods[J]. British Journal of NDT, 1992, 34(9): 444-452.

(本文编辑 郭雪珍)



著作权授权声明

全体著作权人同意: 论文将提交《水运工程》期刊发表, 一经录用, 本论文数字化复制权、发行权、汇编权及信息网络传播权将转让予《水运工程》期刊编辑部。