

文章编号:1006-3471(2001)04-0494-07

LD-2 复合缓蚀剂对海水介质混凝土中 钢筋阻锈作用研究

杜荣归*,王周成,黄若双,胡融刚,赵冰,谭建光,林昌健

(厦门大学化学系,材料科学与工程系,物理化学研究所,
固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要: 利用电化学检测技术和海水浸泡试验等方法,观测和研究了经筛选研制的LD-2复合缓蚀剂对海水介质中钢筋腐蚀电化学行为的影响,考察和评价了复合缓蚀剂对钢筋的阻锈作用.结果表明,LD-2复合缓蚀剂主要起阳极型缓蚀剂作用.在海水中加入 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 复合缓蚀剂后,钢筋的腐蚀电位提高约 0.220 V ,腐蚀电流降低至未加缓蚀剂的 1% ,缓蚀效率达 99% .钢筋混凝土试样在海水中浸泡2年,表明混凝土中加入占水泥重量 $1.0\%\sim 2.5\%$ LD-2复合缓蚀剂时,能有效阻止混凝土中钢筋的腐蚀.

关键词: 钢筋混凝土;腐蚀;海水;缓蚀剂

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

在海洋环境和氯化物污染的环境中,钢筋在混凝土中的腐蚀是影响钢筋混凝土构筑物耐久性,使之过早破坏的主要原因^[1].氯离子是极强的阳极活化剂,在含氯化物的环境中,氯离子可侵入到混凝土中钢筋与混凝土界面,破坏钢筋表面钝化膜,使钢筋去钝化而发生局部腐蚀^[2~5].我国的海岸线长,还有内陆盐碱地、工业盐环境等,因此,存在着广泛的氯化物环境,氯离子的侵蚀引起混凝土中钢筋的腐蚀较为普遍和突出,防止钢筋混凝土的腐蚀破坏已成为一项迫在眉睫的任务.

在已有的防止混凝土中钢筋腐蚀的方法中,在混凝土中添加缓蚀剂是一种经济而有效的方法^[5~7],这方面国外虽已有较广泛的应用,但国内相关的研究和应用却较少见.

本文应用电化学技术等方法研究了新研制的LD-2型复合缓蚀剂对海水等介质中钢筋腐蚀电化学行为的影响,观测和评价了这种缓蚀剂对钢筋的阻锈作用.

1 实验

实验材料为建筑用的A3光圆钢筋,试验前先除去钢筋表面氧化皮,加工成 $\varnothing 11.3\text{ mm}\times 5.0\text{ mm}$ 和 $\varnothing 11.3\text{ mm}\times 10.0\text{ mm}$ 两种圆柱形试片.前者以横截面为工作面,背面焊接引出导

收稿日期:2001-06-08

* 通讯联系人

基金项目:国家自然科学基金(59871043)资助项目;福建省自然科学基金(E9910004)资助项目

线,除工作面以外,其余表面用环氧树脂密封于PVC套圈内,制备成电化学试样;后者以侧面为工作面,上下端面同样用胶密封,将样品埋在水泥沙浆中,进行海水浸泡实验,同时还进行电化学测试,试样的上端焊接引出包封的导线。钢筋试样在实验之前逐级打磨至600水磨砂纸。另外,加工一种 $\varnothing 5.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 的钢筋试片,用于原子力显微镜(AFM)观测,除试样的观测面外其余表面也都涂胶密封,实验时试片的观测面先逐级打磨直至用 $0.05\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 抛光。

水泥为425[#]R早强型普通硅酸盐水泥。混凝土细骨料为福建九龙江河砂,使用前先用筛孔尺寸约1.3 mm的方型筛子过筛。

钢筋混凝土试样的制作:以水泥、砂、水的配合比为1:3:0.6拌制水泥砂浆,作为混凝土试样,制作成 $\varnothing 35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 的圆柱形试样。钢筋以同方向预埋于混凝土试样的中心位置。制作好的试样在室温下湿养护28 d,然后用于浸泡试验。

以饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液作为模拟混凝土孔隙液,该溶液在25℃时的pH约为12.5,与混凝土中孔隙液的pH相似^[2]。用 NaHCO_3 调节溶液的pH值,添加 NaCl 改变 Cl^- 含量。

LD-2复合缓蚀剂由 NaNO_2 和一种有机物及一种无机物组成。实验所用缓蚀剂及其它试剂为分析纯或化学纯试剂。用一次去离子水配制试验溶液。

浸泡用海水取自厦门港高潮时的表层水,水样的pH和盐度分别约为8.00和26.0‰。

电化学测试时用三电极体系,以钢筋为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极。钢筋电极浸泡于溶液待自然腐蚀电位稳定后进行测定。钢筋混凝土试样浸泡于海水中每隔一定时间进行测试或除去水泥砂浆观察钢筋表面腐蚀状况。电化学测试在 $26 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行,采用EG&G 273型恒电位仪, M352腐蚀参数测量系统,通过线性极化法、动电位扫描阳极极化曲线法(从自然腐蚀电位开始以 0.8 mV/s 的速率扫描至阳极电流突升即钝化膜击穿)测试技术,测定钢筋电极在加与不加缓蚀剂等条件不同的介质中的腐蚀电流、极化电阻、钝化膜击穿电位等腐蚀电化学参数,并考察钢筋表面腐蚀状况。

用于AFM观测的钢筋试样经抛光、冲洗后用无水乙醇脱脂,超声波清洗,二次去离子水冲洗后,浸泡于不同pH和 Cl^- 含量以及加与不加缓蚀剂的模拟混凝土孔隙液中至少4 h,待钢筋的腐蚀电位基本稳定后取出小心吸去表面的溶液后,随即用于AFM观测。

2 结果与讨论

2.1 LD-2 复合缓蚀剂对海水中钢筋腐蚀电化学行为的影响及其阻锈作用

为考察缓蚀剂对海水介质混凝土中钢筋的阻锈作用,在筛选和评价缓蚀剂性能时,先考察缓蚀剂对海水中裸钢筋的腐蚀电化学行为的影响及阻锈作用。

海水是强腐蚀性介质,钢筋在海水中容易发生腐蚀。从图1中(a)曲线可看出,钢筋在海水中的阳极极化曲线无钝化区,钢筋处于活化状态。但当海水中添加一定量合适的缓蚀剂时,钢筋的腐蚀电化学行为则发生了明显的变化。

亚硝酸钠被认为是混凝土中钢筋的良好阻锈剂,获得一定的推广应用。当海水中加入 $10\text{ g L}^{-1}\text{ NaNO}_2$ 时,即对钢筋有明显的阻锈作用,钢筋的阳极极化曲线出现钝化区。当含量再增至 60 g L^{-1} 时,电化学测试表明,钢筋的腐蚀电流和阳极极化曲线的钝化区和钝化膜的击穿

电位基本不变(如图 1 的曲线 b 所示).我们以亚硝酸钠为基本成分筛选其他成分,并把复合缓蚀剂的阻锈作用与亚硝酸钠进行比较.经筛选后,我们选择一种有机缓蚀剂和一种无机缓蚀剂与亚硝酸钠组成 LD-2 复合缓蚀剂,这两种成分与亚硝酸钠的重量比分别为 0.5 和 1.0.亚硝酸钠属于阳极钝化膜型缓蚀剂,而其他两种化合物则使钢筋形成其他类型的保护膜.三者复合,形成的复合保护膜,有明显的协同作用,能显著提高缓蚀效率.当复合缓蚀剂含量达 15 g L^{-1} 时,对海水中裸钢筋的腐蚀行为就有明显的抑制作用.图 1 的曲线 c 是海水中加入 25 g L^{-1} 复合缓蚀剂后钢筋的动电位扫描阳极极化曲线,可看出复合缓蚀剂的加入使钢筋的腐蚀电位明显正移,极化曲线出现比加入 NaNO_2 更宽的钝化区.缓蚀剂主要表现出阳极极化作用.从图 1 可看出,与外加 NaNO_2 比较,钢筋极化曲线的钝化区范围变得更宽,达 0.650 V ,钝化膜击穿电位比外加 NaNO_2 又提高了 0.310 V ,说明复合缓蚀剂比 NaNO_2 有更好的阻锈作用.

2.2 LD-2 复合缓蚀剂对钢筋在海水中腐蚀电流的影响

图 2 示出外加于海水中的 LD-2 复合缓蚀剂含量对钢筋在海水中的腐蚀电流的影响.可以看出,当 LD-2 复合缓蚀剂含量在 $1 \sim 15 \text{ g/L}$ 时,钢筋的腐蚀电流(I_{corr})随缓蚀剂的含量的增加而急剧减少,含量为 15 g/L 时,钢筋的腐蚀电流变化明显变小,含量达 20 g/L 以上时,钢筋腐蚀电流则基本不变.表明在本实验条件下,当外加 LD-2 复合缓蚀剂达到一定的含量时,即能有效地改善钢筋表面抗海水中 Cl^- 离子等的侵蚀,大幅度降低钢筋的腐蚀速度.根据添加 25 g L^{-1} 复合缓蚀剂时的钢筋腐蚀电流计算,复合缓蚀剂的缓蚀效率达 99%,可见 LD-2 复合缓蚀剂对钢筋有显著的阻锈作用.

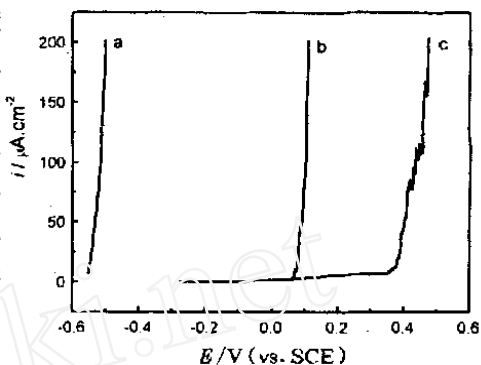


图 1 裸钢筋在加与不加缓蚀剂海水中的动电位阳极极化曲线 a) 未加, b) $25 \text{ g L}^{-1} \text{NaNO}_2$, c) $25 \text{ g L}^{-1} \text{LD-2}$

Fig. 1 Potentiodynamic anodic polarization curves of the reinforcing steel immersed in seawater a) without inhibitor, b) $25 \text{ g L}^{-1} \text{NaNO}_2$, c) $25 \text{ g L}^{-1} \text{LD-2}$ compound inhibitor

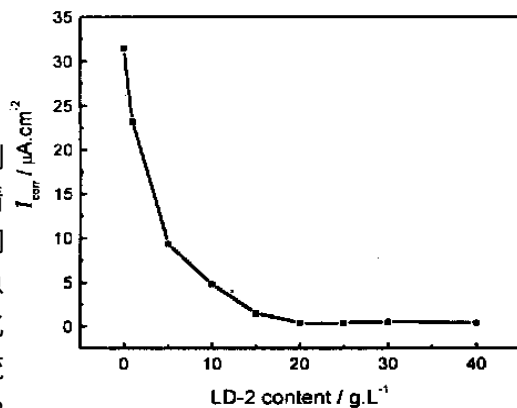


图 2 LD-2 复合缓蚀剂含量对钢筋在海水中腐蚀电流的影响

Fig. 2 The effect of LD-2 compound inhibitor on the corrosion currents of the reinforcing steel immersed in seawater

2.3 钢筋在含LD-2复合缓蚀剂的海水中腐蚀电位与时间的变化关系

把钢筋电极泡于加与未加复合缓蚀剂的海水中,测定其腐蚀电位与时间的变化关系,并观察其表面的腐蚀情况.经实验发现钢筋电极浸泡于未加缓蚀剂海水中时,其腐蚀电位较快地负移,30 min内从 -0.510 V 负移至 -0.700 V ,并出现点蚀.但当海水中加有复合缓蚀剂时,情况则不同.图3是钢筋在含LD-2复合缓蚀剂 25 g/L 的海水中钢筋腐蚀电位随时间的变化(至30 d).腐蚀电位从 -0.410 逐渐正移,3 h后趋于基本稳定(-0.290 V 左右).随后浸至6个月后,钢筋表面仍光亮如初.这表明LD-2复合缓蚀剂使海水中的钢筋发生阳极极化和钝化,提高了钢筋的耐蚀性.

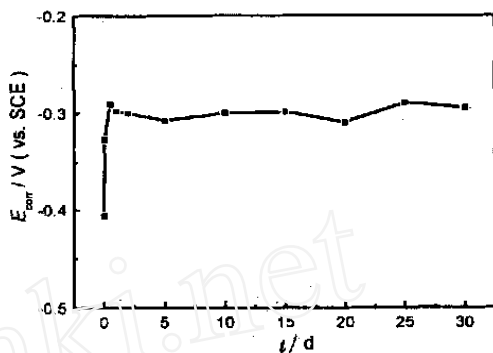


图3 钢筋在含 25 g L^{-1} LD-2复合缓蚀剂海水中腐蚀电位与时间的变化关系

Fig. 3 The free corrosion potential vs. time for the reinforcing steel in the seawater with 25 g L^{-1} compound inhibitor

2.4 AFM观测LD-2复合缓蚀剂对钢筋

在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的表面微观形貌的影响

正常条件下,钢筋在混凝土高碱性孔隙液中表面形成钝化膜而受到保护,但如果混凝土发生碳化或受到氯化物等侵蚀性介质的影响,导致钢筋与混凝土界面环境的 pH 下降以及 Cl^- 含量升高,使钢筋表面钝化膜受到破坏^[5],钢筋表面的微观形貌也会随之发生变化.原子力显微镜(AFM)应用于观测钢筋表面微观形貌是研究金属表面腐蚀过程的新方法之一.

比较图4中a、b、c的3幅AFM图像,可看出钢筋在纯模拟混凝土孔隙液即饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,表面较为平整,这是由于钢筋表面形成致密钝化膜的缘故.当模拟液中外加 3.5% NaCl,并且调节 pH 至 10.40 时,钢筋的腐蚀行为发生了明显变化,表面钝性受到破坏,经该溶液浸泡后的钢筋表面,其AFM图像也发生明显变化,即出现凹凸不平,粗糙度加大,表面存在微点蚀点,说明这样的钢筋表面处于较不稳定状态,容易发生局部腐蚀.如果在 pH 为 10.40 ,含 3.5% NaCl的模拟液中加入 25 g L^{-1} 复合缓蚀剂,则经浸泡后的钢筋表面,其AFM图像又与在纯模拟液中的图像相似.这从图4中各图像右方纵轴所标示的表面凹凸点相对高度数值即可看出两者的粗糙度相似,表明复合缓蚀剂使钢筋表面生成保护膜,因而钢筋表面微观形貌就显得较为平整致密,从而提高钢筋的耐蚀性.

2.5 LD-2复合缓蚀剂对混凝土中钢筋在海水介质中的阻锈作用

根据上述有关LD-2复合缓蚀剂对海水中钢筋腐蚀电化学行为的影响及其阻锈作用,取占水泥重量 $1.0\% \sim 2.5\%$ 的复合缓蚀剂加于水泥砂浆中考察其对钢筋的阻锈作用.

用于电化学测试的钢筋混凝土试样,采用间浸方式,即模拟海洋环境中潮差区的条件,白天(12 h)试样全浸于海水中,晚上(12 h)取出自然晾干,每隔一段时间测试钢筋的腐蚀电化学参数,2 d后首次测试水泥砂浆中钢筋的腐蚀参数,作为以后测试结果的参比值.实验初始,由于受水泥砂浆的保护,外部介质扩散和侵入还未影响钢筋的钝性,在加与未加复合缓蚀剂的试

样中,钢筋的腐蚀电位(约0.170 V)或腐蚀电流(约60.0 nA·cm⁻²)几乎相同,钢筋处于钝化状态. 间浸3个月后,在未加缓蚀剂的试样中,钢筋的腐蚀电位负移约0.300 V,腐蚀电流上升约10倍,随间浸时间延长,腐蚀电位继续正移,腐蚀逐渐上升. 而加有复合缓蚀剂的水泥砂浆中间浸6个月测试,水泥砂浆中的钢筋的腐蚀电位和腐蚀电流基本不变.

另一种试验方法是钢筋混凝土试样全浸于海水中,每隔一定时间取出除去外层水泥砂浆,观察钢筋表面的腐蚀状况. 当试样浸泡3个月,加与未加缓蚀剂的试样中钢筋表面均未发生腐蚀,宏观上两者无明显差异. 浸泡6个月后,在未加缓蚀剂的水泥砂浆中,钢筋表面已出现个别微小点蚀,浸泡12个月后,点蚀明显扩大,表面大部分发生局部腐蚀,而在加有复合缓蚀剂的水泥砂浆中,钢筋经浸泡24个月后,表面仍光亮如新. 以上结果说明LD-2复合缓蚀剂对在海水介质中的混凝土中钢筋有良好的阻锈作用.

实际使用中,单独使用NaNO₂作为混凝土中钢筋的阻锈剂,其用量一般为水泥重量的2%~4%^[8]. 由于NaNO₂属于阳极型缓蚀剂,用量不足反而可能促进钢筋的局部腐蚀,而用量过多,则对混凝土的性能可能产生不利影响,NaNO₂又有毒性,因而它的应用受到了限制. 所以,采用复合缓蚀剂乃具有实际意义. LD-2复合缓蚀剂用量少,而3种成分的协同缓蚀效应使其对钢筋的阻锈作用更为显著,克服了单独使用NaNO₂的缺点. 比NaNO₂更有实用价值.

3 结 论

1) LD-2复合缓蚀剂可使钢筋表面在海水介质中产生保护膜,阻止钢筋的腐蚀. 使钢筋的腐蚀电流下降到未加缓蚀剂的1%,缓蚀效率达99%,比单独使用NaNO₂缓蚀剂有更显著的阻锈作用.

2) LD-2复合缓蚀剂对钢筋主要起阳极极化作用. 在海水中可使钢筋的腐蚀电位正移约0.220 V,钝化膜击穿电位提高约0.900 V,使钢筋在海水中处于钝化状态.

3) 在pH为10.40,含3.5%NaCl的饱和Ca(OH)₂

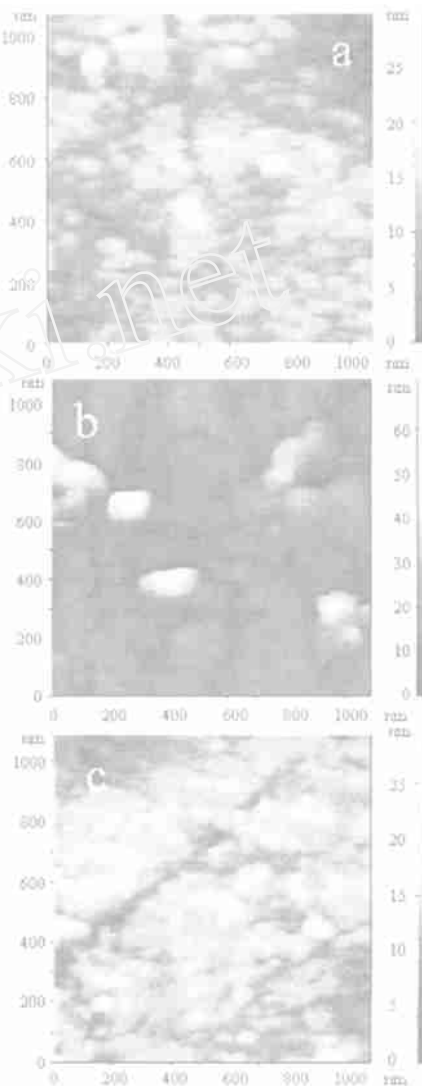


图4 钢筋在不同条件的饱和Ca(OH)₂溶液中的表面AFM图像, a) 纯溶液, b) 3.5% NaCl, pH = 10.40, c) 3.5% NaCl, pH = 10.40, 25 g·L⁻¹ LD-2

Fig. 4 AFM images of the reinforcing steel immersed in the saturated Ca(OH)₂ solution, a) pure solution, b) with 3.5% NaCl and pH = 10.40, c) with 3.5% NaCl, pH = 10.40 and 25 g·L⁻¹ LD-2 compound inhibitor

溶液中,AFM 观测钢筋表面微观形貌表明,LD-2 复合缓蚀剂使钢筋表面生成了与在纯饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中相似的致密保护膜,因而表面变得平整光滑,提高了耐蚀性。

4)海水浸泡试验表明,混凝土中加入占水泥重量 1.0 % ~ 2.5 % 的 LD-2 复合缓蚀剂能有效阻止混凝土中钢筋在海水介质中的腐蚀。LD-2 复合缓蚀剂是混凝土中钢筋在海水及含氯化物环境中的有效缓蚀剂。

5)LD-2 复合缓蚀剂用量少,可以克服单独使用 NaNO_2 的缺点,更适合于实际应用。

Study on the Anticorrosion of LD-2 Compound Inhibitor on Reinforcing Steel in Seawater

DU Rong-gui^{*}, WANG Zhou-cheng, HUANG Ruo-shuang,
HU Rong-gang, ZHAO Bing, TAN Jian-guang, LIN Chang-jian

(Dept. of Chem., Dept. of Materials Sci., Inst. of Phys. Chem.,
State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Sur., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: The effect of LD-2 compound inhibitor developed in our laboratory on its anticorrosion action on the reinforcing steel in concrete immersed in seawater was shown in this paper. The corrosion behavior of the reinforcing steel in seawater was studied using electrochemical techniques and immersion tests. The polarization curve of the reinforcing steel immersed in seawater showed the free corrosion potential of the steel increased by 0.220 V (vs. SCE), and the corrosion current decreased by two orders of magnitude by adding 25 g L^{-1} compound inhibitor to the seawater. The potentiodynamic anodic polarization curve of reinforcing steel in the seawater with compound inhibitor exhibited a passive range and the breakdown potential of the steel increased by 0.900 V as against in the seawater without inhibitor. Being immersed in the seawater over 24 months, the surface of the reinforcing steel in concrete with LD-2 compound inhibitor content of 1.0 % - 1.5 % of the cement mass was intact, while pitting corrosion occurred on the surface of the steel in concrete without inhibitor for 6 months. LD-2 compound inhibitor is an effective corrosion inhibitor for steel in concrete in seawater and in those environments contained chloride ions for the above experimental results.

Key words: Reinforced concrete, Corrosion, Seawater, Inhibitor

References :

- [1] Mehta P K. Concrete durability-fifty years progress. Proc. of 2nd Inter. Conf. on Concrete Durability[C] , ACI SP126 - 1 ,1991 , 1 ~ 31.
- [2] Kitowski C J , Wheat H G. Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions[J] . Corrosion , 1997 , 53(3) :216 ~ 226.
- [3] Syed Ehteshan Hussain , Ahmad s. Al- Gahtani , Rasheeduzzafar. Chloride threshold for corrosion of reinforcement in concrete[J] . ACI Materials Journal , 1996 , 93(6) :534 ~ 538.
- [4] Hausman D A. Steel in Concrete : How does it occur[J] . Materialsprotection , 1967 ,6(11) :19 ~ 23.
- [5] Vinod Kumar. Protection of steel reinforcement for concrete-A review[J] . Corrosion Reviews ,1988 ,16(4) : 317 ~ 358.
- [6] Berke N S , Hicks M C , Tourney P G. Evaluation of concrete corrosion inhibitors. Proc. 12th Inter Corr. Cong. [C]. 5A(Houston , U. S. A. ,1993) ,3 271 ~ 3 286.
- [7] Berke N S , Pfeifer D W , Weil T G. Protection against chloride-induced corrosion-a review of data And economics on microsilica and calcium nitrite[J] . Concrete International ,1988 , 10(12) :4 455.
- [8] Li Shu-ying , Qu yi-jian. Anticorrosion action of NaNO_2 on reinforcement inside concrete containing antifreezing mixture[J] . Corrosion Science and Protection Technology(in Chinese) . 1995 ,7(2) :171 ~ 175.