

# 基于亚硝酸盐的复合型阻锈剂性能研究

戴燕华, 蒋 义, 闫加利, 柳俊哲\*

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 基于阴、阳两极阻锈剂阻锈机理, 对市售常用阻锈剂阻锈效果及其混凝土性能进行试验研究, 得到阻锈效果和混凝土性能良好的阴阳两极复合型钢筋阻锈剂. 研究表明: 在多种阴阳极型阻锈剂中单掺苯并三唑和亚硝酸钠的阻锈效果最为明显, 当苯并三唑与亚硝酸钠的质量配比为 1:1 时具有良好的阻锈及协同效应, 且提高了混凝土密实度.

**关键词:** 阻锈剂; 亚硝酸盐; 苯并三唑; 复掺

**中图分类号:** TU528

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-5132 (2016) 04-0096-05

钢筋锈蚀引起混凝土结构过早破坏是目前工程面临的一项重大问题, 它不仅会降低混凝土结构耐久性, 也给国家经济的可持续发展带来巨大挑战, 人们迫切需要采取一些有效措施保护钢筋, 其中使用钢筋阻锈剂是最简单有效的方法<sup>[1-5]</sup>. 亚硝酸盐类是使用最早、效果最好的钢筋阻锈剂, 然而它仅仅只是阳极型阻锈剂, 用量不足反而会引起钢筋严重的局部腐蚀, 需要与其他阻锈剂联合使用. 因此, 复合型钢筋阻锈剂的开发与应用显得尤为重要. 不同阻锈剂可以通过分子或离子之间的协同效应提高钢筋表面吸附层的稳定性, 从而增强复配阻锈剂的缓蚀效果<sup>[6-7]</sup>.

本文基于阴、阳极阻锈剂阻锈机理, 通过大量试验研究了市面上常用阻锈剂的阻锈效果及其对混凝土性能的影响; 同时研究了新型阴阳两极复合型钢筋阻锈剂, 通过抑制钢筋表面的阴、阳两极反应, 增强缓蚀效果, 提高钢筋混凝土耐久性.

## 1 试验概况

### 1.1 实验材料及试件制备

**模拟孔溶液制备:** 将含有 3% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液作为模拟孔溶液; 钢筋采用直径为 10 mm 的 HPB300 钢筋. **混凝土试件制备:** 42.5 普通硅

酸盐水泥, 河砂细度模数 2.7, 碎石最大粒径 20 mm, 试剂 NaCl 2%, 混凝土配合比见表 1. 钢筋: 长 400 mm, 直径 13 mm 光圆钢筋, 将其表面处理后固定在尺寸为 100 mm×100 mm×400 mm 试模内, 浇注后用环氧树脂涂抹钢筋两端以防生锈影响测定结果, 如图 1 所示. 水泥砂浆试件制备: 42.5 普通硅酸盐水泥, 配合比为水泥:砂:水=1:2.5:0.45, 试块尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm, 在标准条件下养护 28 d, 用于测试抗压、抗折强度.

表 1 混凝土配合比

| 单位体积用量/(kg·m <sup>-3</sup> ) |     |       |     | 配合比参数 |      |       |       |
|------------------------------|-----|-------|-----|-------|------|-------|-------|
| C                            | S   | G     | W   | W/C   | SP/% | SL/cm | 含气量/% |
| 300                          | 760 | 1 080 | 180 | 0.6   | 41   | 16    | 4     |

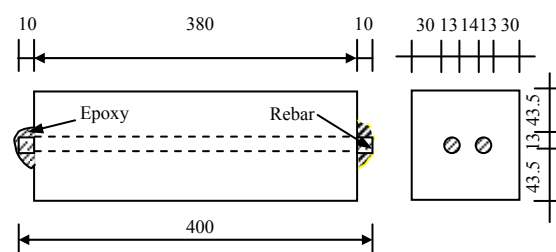


图 1 混凝土试件形状与尺寸(单位为 mm)

### 1.2 阻锈剂种类及掺量

根据盐水浸渍实验规定: 水剂型阻锈剂与 Cl<sup>-</sup>

收稿日期: 2016-01-16.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (51278255, 51478227); 宁波大学研究生科研创新基金 (G16021).

第一作者: 戴燕华 (1991-), 女, 浙江绍兴人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土耐久性. E-mail: dai.y.h@foxmail.com

\*通信作者: 柳俊哲 (1964-), 男, 黑龙江五常人, 教授, 主要研究方向: 混凝土耐久性. E-mail: junzheliu@163.com

的重量比  $RI/CI \geq 3$ 。粉剂型阻锈剂与  $CI$  的重量比  $RI/CI \geq 1.2$ <sup>[8-9]</sup>。取水剂型阻锈剂掺量为 5.60%。粉剂型阻锈剂掺量为 2.40%，具体见表 2。根据《钢筋阻锈剂使用技术规程》(YB/T 9231-2009)，混凝土试块中阻锈剂掺量见表 3。

表 2 溶液中阻锈剂掺量

| 编号 | 阳极型阻锈剂 | 掺量/% | 编号 | 阴极型阻锈剂 | 掺量/% |
|----|--------|------|----|--------|------|
| A1 | 亚硝酸钠   | 2.40 | C1 | 单氟磷酸钠  | 2.40 |
| A2 | 铬酸钾    | 2.40 | C2 | 苯并三唑   | 5.60 |
| A3 | 钼酸钠    | 2.40 | C3 | 乙醇胺    | 5.60 |
| A4 | 钨酸钠    | 2.40 | C4 | 二乙醇胺   | 5.60 |
| A5 | 苯甲酸钠   | 2.40 | C5 | 三乙醇胺   | 5.60 |
| A6 | 柠檬酸钠   | 2.40 | C6 | 癸二酸二丁酯 | 5.60 |

表 3 试块中阻锈剂掺量

| 编号 | 阳极型阻锈剂 | 掺量/% | 编号 | 阴极型阻锈剂 | 掺量/% |
|----|--------|------|----|--------|------|
| A1 | 亚硝酸钠   | 2.00 | C1 | 单氟磷酸钠  | 2.00 |
| A2 | 铬酸钾    | 2.00 | C2 | 苯并三唑   | 1.50 |
| A3 | 钼酸钠    | 2.00 | C3 | 乙醇胺    | 1.00 |
| A4 | 钨酸钠    | 2.00 | C4 | 二乙醇胺   | 1.50 |
| A5 | 苯甲酸钠   | 2.00 | C5 | 三乙醇胺   | 0.50 |
| A6 | 柠檬酸钠   | 2.00 | C6 | 癸二酸二丁酯 | 1.50 |

1.3 试验方法

1.3.1 自然电位测定

根据《钢筋阻锈剂应用技术规程》(YB/T9231-2008)，将钢筋一端露出 10 mm 接电压表正端，饱和甘汞电极接负端，测量时间分别为 1、2、3、6、24、72、120、168 h。

1.3.2 钢筋腐蚀程度肉眼评价

每隔 60 d 将养护好混凝土取出一组劈裂，取出钢筋，肉眼观察其表面锈蚀情况，根据日本混凝土协会的钢筋腐蚀等级评价标准进行评价。

1.3.3 钢筋失重率测定

根据日本混凝土工学学会标准 JCI-SC1《混凝土构筑物的钢筋腐蚀、防腐蚀试验方法及规范》的规定测定失重率。孔溶液每周检测 1 次，连续 12 周，混凝土中每隔 60 d 检测 1 次，连续 12 月。

1.3.4 SEM 微观测试

采用日立 TM-3000 台式电子显微镜，对混凝土内部形貌进行微观测试。

2 结果与分析

2.1 混凝土性能

2.1.1 凝结时间

图 2 为掺不同钢筋阻锈剂的水泥净浆试块凝结时间，其中 Y01 代表未掺阻锈剂的基准试件。由图 2 可知，在阳极型阻锈剂中除了 A06，其他水泥试块均有早凝现象，但影响并不大，A05 凝结时间影响最小。在阴极型阻锈剂中 C02、C03、C04 和 C06 起缓凝作用，其中 C03、C04 和 C06 大大延迟了水泥的初凝和终凝时间，对水泥性能影响较大。

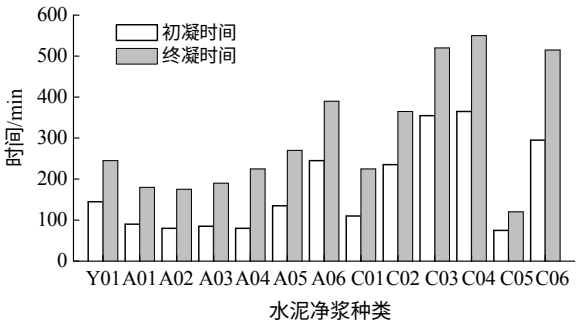


图 2 掺阻锈剂对水泥净浆凝结时间的影响

2.1.2 抗折、抗压强度测试

表 4 为掺有不同钢筋阻锈剂的砂浆抗折、抗压强度比。根据《钢筋阻锈剂应用技术规程》(YB/T9231-2009)，掺加阻锈剂后，水泥砂浆试块 28 d 的抗折、抗压强度比均应在 90% 以上。由表 4 分析

表 4 抗折、抗压强度比

| 编号  | 抗折强度比/% |     |      | 抗压强度比/% |     |      |
|-----|---------|-----|------|---------|-----|------|
|     | 3 d     | 7 d | 28 d | 3 d     | 7 d | 28 d |
| Y01 | 100     | 100 | 100  | 100     | 100 | 100  |
| A01 | 113     | 100 | 100  | 129     | 118 | 104  |
| A02 | 121     | 106 | 100  | 135     | 121 | 111  |
| A03 | 117     | 102 | 97   | 132     | 118 | 108  |
| A04 | 115     | 104 | 103  | 131     | 108 | 102  |
| A05 | 90      | 105 | 99   | 104     | 102 | 103  |
| A06 | 75      | 77  | 98   | 72      | 72  | 100  |
| C01 | 108     | 93  | 95   | 104     | 102 | 97   |
| C02 | 86      | 76  | 103  | 76      | 71  | 104  |
| C03 | 0       | 29  | 82   | 0       | 29  | 88   |
| C04 | 0       | 31  | 81   | 0       | 28  | 80   |
| C05 | 138     | 108 | 101  | 140     | 131 | 101  |
| C06 | 41      | 46  | 87   | 31      | 57  | 93   |

可知,添加阳极型阻锈剂的水泥砂浆试块强度均满足规范要求;在阴极型阻锈剂中,C03、C04、C06对混凝土强度有不利影响,C01对混凝土强度影响最小,C02虽然早期强度较低,但后期增长较快,而C05早期强度较大,后期增长有所减缓,但28d抗折、抗压强度比均达到了100%以上。

## 2.2 阻锈效果

### 2.2.1 模拟孔溶液中阻锈效果

(1)自然电位值.图3为单掺阳极型阻锈剂和阴极型阻锈剂下的钢筋自然电位值.从图3可知,基准钢筋自然电位绝对值很高,加入阻锈剂后自然电位有所下降.对比两图可知, $\text{NaNO}_2$ 阻锈效果仍最明显,7d后自然电位值依然保持在 $0\sim-250\text{ mV}$ 之间.阻锈效果总体上阳极型阻锈剂优于阴极型阻锈剂,但后期效果不稳定,有下降趋势,阴极型阻锈剂前期阻锈慢,后期比较稳定.这是因为阳极型阻锈剂在溶液中溶解性较好,阻锈效果前期比较明显,后期由于有所消耗,故有下降趋势.而阴极型阻锈剂除单氟磷酸钠外均为有机阻锈剂,有机阻锈剂在溶液中溶解度较低,部分具有挥发

性,在溶液中的分散性也会大大影响阻锈效果,但阴极型阻锈剂一旦在钢筋表面形成保护膜就能隔离有害离子使之不与钢筋接触而达到防腐蚀目的而又不被消耗,故后期阻锈效果基本稳定<sup>[10-11]</sup>.

基于单掺时亚硝酸钠与苯并三唑良好的物理力学性能与阻锈效果,将两者进行复配(图4).图4中F1表示1.2%A1和2.8%C2的复合型阻锈剂.由图4可知,F1的自然电位值高于平衡电位,钢筋处于钝化状态,可以初步确定,复掺后的这种物质具有较好的阻锈效果,比亚硝酸钠和苯并三唑单独作用下后期阻锈效果更稳定,更好.

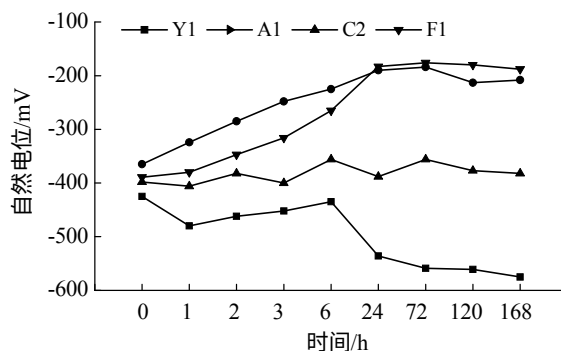


图4 复掺阻锈剂时的钢筋自然电位值

(2)钢筋失重率.图5为钢筋在模拟孔溶液中放置12周后的失重率.由图5可知,与基准钢筋相比,阻锈剂在溶液中明显起到了缓蚀作用,在阳极型阻锈剂中,A1的阻锈效果最明显,A1~A6钢筋平均失重率小于C1~C6,即阳极型阻锈剂阻锈效果优于阴极型阻锈剂,与上述所得结论相一致.基于阳极型阻锈剂中亚硝酸钠具有显著阻锈效果及良好混凝土性能,将其视为理想复配剂.

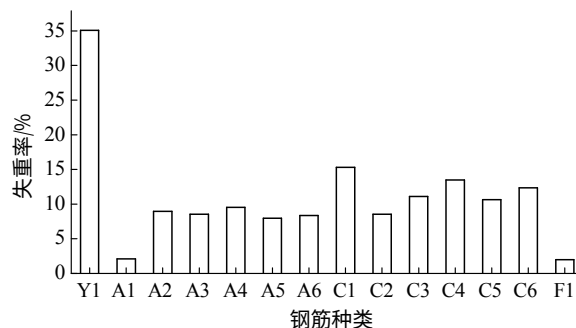
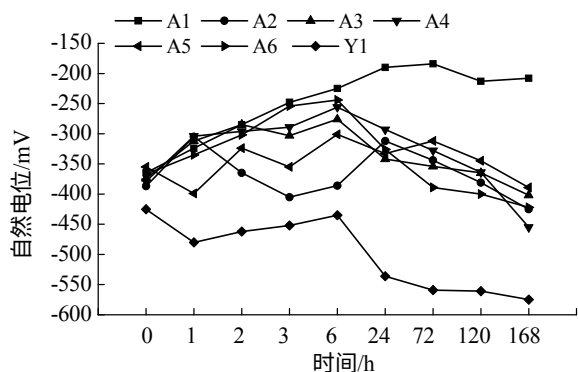
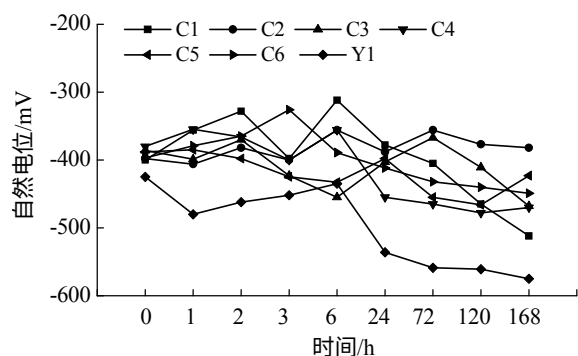


图5 溶液中钢筋失重率



(a) 阳极型阻锈剂



(b) 阴极型阻锈剂

图3 单掺阻锈剂时的钢筋自然电位值

### 2.2.2 混凝土中阻锈效果

图6为掺有不同阻锈剂的混凝土试块在干湿循环作用下12个月后钢筋失重率.将亚硝酸钠与

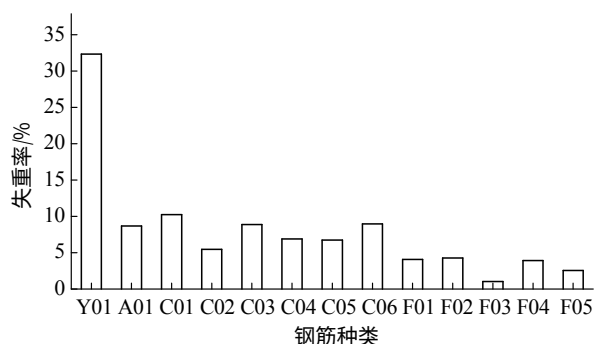


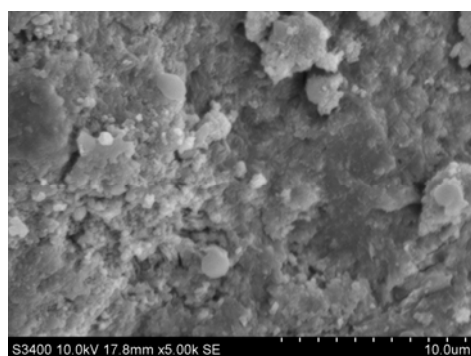
图6 混凝土中钢筋失重率

苯并三唑按不同比例复配,阻锈剂含量均为2%,F01、F02、F03、F04、F05分别代表亚硝酸钠与苯并三唑质量配合比为1:3、1:2、1:1、2:1、3:1。由图6可知,阻锈剂能够延缓混凝土中钢筋锈蚀,其中C02效果最明显。与盐水浸渍法不同,阴极型钢筋阻锈剂在混凝土中表现了较好的阻锈性能,在相同掺量下部分阴极型阻锈剂甚至优于阳极型阻锈剂。阻锈剂复掺后具有良好的阻锈效果,明显比亚硝酸钠和苯并三唑单掺效果好。这是因为在钢筋阳极区,亚硝酸根离子在钢筋表面氧化成膜,阻碍铁阳极溶解,降低体系自由能。在阴极区,苯并三唑在钢筋表面生成致密的多层有机保护膜,从

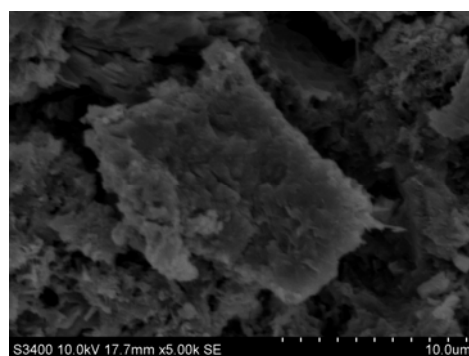
而阻止氯离子侵蚀。两种阻锈剂在阻锈过程中各自成分互不影响彼此效果的发挥,协同作用下同时为钢筋提供阳极和阴极保护,从而有效地保护了钢筋,且可以长期阻锈。对比5种复合型阻锈剂,钢筋失重率  $F02 > F01 > F04 > F05 > F03$ ,失重率越小,阻锈剂性能越好,阻锈剂中亚硝酸钠与苯并三唑宜按1:1进行配比。

### 2.3 微观形貌测试

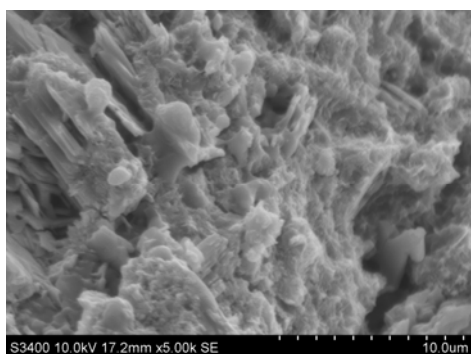
图7分别为不掺阻锈剂Y01、掺A01、C02以及F03混凝土内部微观形貌图像。从图7可知,不掺阻锈剂时混凝土内部较致密,但表面存在一些松散的不规则板状晶体。掺入A01后混凝土内部出现了较多的孔洞结构及针状晶体。相比前两者C02能够改善混凝土内部结构,减少孔隙率,但表面存在一些针状及不规则晶体。F03混凝土内部最为密实,大部分面积表面均匀、平滑,且无孔洞结构。对比图7各图可知,该复合型阻锈剂对混凝土结构有较好的物理化学作用,能减少结构内部孔隙率和有害孔数量,提高混凝土密实度,从而有效地抑制有害离子向钢筋表面迁移的速率<sup>[12]</sup>,进一步说明亚硝酸钠与苯并三唑按质量比1:1复配具有



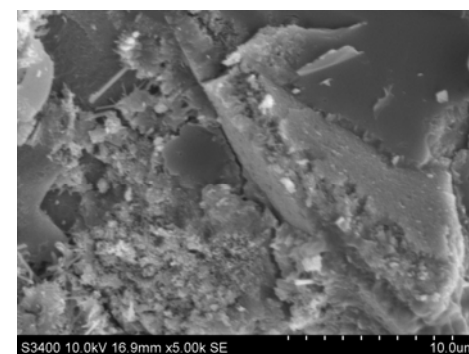
(a) 掺Y01混凝土



(b) 掺A01混凝土



(c) 掺C02混凝土



(d) 掺F03混凝土

图7 混凝土内部SEM电镜图

良好的混凝土性能。

### 3 结论

(1)阳极型阻锈剂前期阻锈效果优于阴极型阻锈剂,但后期阻锈效果不稳定;阴极型阻锈剂则相反,一旦在钢筋表面吸附成膜能持续保护钢筋,后期阻锈效果稳定。

(2)亚硝酸钠与苯并三唑复掺后的复合型阻锈剂具有良好的阻锈及协同效应,能同时为钢筋提供阳极和阴极保护,其质量配合比为 1:1 时效果最佳。两种阴阳阻锈剂价格适中,是理想的复配剂。

(3)苯并三唑与亚硝酸钠复掺可降低单掺亚硝酸钠对混凝土性能的影响,有利于提高混凝土结构密实度,进而有效地保护钢筋。

#### 参考文献:

- [1] 洪乃丰. 钢筋阻锈剂的发展与应用[J]. 工业建筑, 2005, 35(6):68-70.
- [2] 王嵬, 张大全, 张万友, 等. 国内外混凝土钢筋阻锈剂研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2006(7):369-373.
- [3] 刘洋, 付玉彬, 李伟华. 阻锈剂在钢筋混凝土结构中的研究与应用[J]. 混凝土, 2011(11):126-128.
- [4] LI Y S, SHEN H Y, SHAN W, et al. Flexural behavior of lightweight bamboo-steel composite slabs[J]. Thin-walled Structures, 2012, 53:83-90.
- [5] ZHANG Z W, LI Y S, LIU R. An analytical model of stresses in adhesive bonded interface between steel and bamboo plywood[J]. International Journal of Solids and Structures, 2015, 52:103-113.
- [6] 杨维斌, 于蕾, 刘志勇, 等. 迁移性阻锈剂影响钢筋锈蚀速率的量化模型及应用[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 839-844.
- [7] 柳俊哲, 邢锋, 贺智敏, 等. 钢筋混凝土中亚硝酸根与氯离子临界摩尔比的研究[J]. 硅酸盐学报. 2010, 38(4): 68-73.
- [8] TAN K W, KASSIM M J. A correlation study on the phenolic profiles and corrosion inhibition properties of mangrove tannins (*Rhizophora apiculata*) as affected by extraction solvents[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 569-574.
- [9] MECHMECHE L B, DHOUIBI L, BEN OUEZDOU M, et al. Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens[J]. Cement & Concrete Composites, 2008, 30(3):167-173.
- [10] 孙启华. 钢筋混凝土阻锈剂的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [11] 柳俊哲, 袁伟静, 贺智敏, 等. 碳化与氯盐复合作用下水泥浆体微结构演变[J]. 复合材料学报. 2015, 32(5): 1536-1545.
- [12] 施锦杰, 孙伟. 苯并三唑对水泥砂浆中钢筋的阻锈作用[J]. 物理化学学报, 2011(6):1457-1466.

## Study on the Behavior of a Nitrite-based Composite Corrosion Inhibitor

DAI Yan-hua, JIANG Yi, YAN Jia-li, LIU Jun-zhe\*

( Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:** The anodic-cathodic composite corrosion inhibitor with great inhibiting effect has been compounded in experimental research on the effectiveness of the commonly-used corrosion inhibitors, which is based on the corrosion inhibiting mechanisms of anodic and cathodic corrosion inhibitors. The results show that the effectiveness of 1H-Benzotriazole is the best among all of anodic corrosion inhibitors, and sodium nitrite is the best among cathodic corrosion inhibitors. In the case that the mass ratio of 1H-Benzotriazole over sodium nitrite is 1:1, the new composite corrosion inhibitor has great inhibiting and synergistic effect, and the concrete density is also increased.

**Key words:** corrosion inhibitor; nitrite; 1H-Benzotriazole; compound

(责任编辑 史小丽)