

亚硝酸根浓差作用下混凝土中钢筋的腐蚀特征

闫加利, 柳俊哲*, 蒋 义, 戴燕华, 耿俊迪, 姚森元

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过含氯盐与亚硝酸盐钢筋混凝土加速腐蚀试验, 结合腐蚀面积率和失重率综合评价亚硝酸盐掺量均匀以及两侧存在浓差时钢筋的腐蚀情况。结果表明: 亚硝酸盐掺量均匀时, 随着 NO_2^- 浓度增加阻锈效果增强, 且 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值达到 1.2 时完全阻锈; 亚硝酸盐存在浓度差时, 即使 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 为 1.5 也不能完全阻锈; 大阳极 NO_2^- 浓度变化不会影响阻锈性能, 但小阳极上 NO_2^- 浓度变化引起的浓差对阻锈性能有影响, 甚至加速腐蚀; 钢筋两侧 NO_2^- 浓度差保持不变时, 改变阴、阳两极面积比对钢筋的腐蚀影响较小; 高浓度的 NO_2^- 作用时, 钢筋两侧的 NO_2^- 浓度差增大, 导致钢筋加速腐蚀。

关键词: 钢筋混凝土; 亚硝酸盐; 浓差; 钢筋腐蚀

中图分类号: TU528.0

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 02-0095-05

近年来, 混凝土中掺入亚硝酸盐阻锈剂保护钢筋的研究在国内外均有大量文献报道^[1-3], 亚硝酸根离子比其他无机盐的阻锈效果好^[4-5], 当钢筋表面亚硝酸根离子浓度均匀, $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-] > 1.2$ 时可完全抑制钢筋腐蚀^[6]。正在腐蚀或处于腐蚀环境的既有混凝土结构常采用迁移型阻锈剂或利用含有阻锈剂的砂浆对已锈钢筋周围进行处理^[7-10], 由于修复后钢筋表面所处的腐蚀环境不同, 浓度较小的钢筋表面易成为原电池的阳极而加速宏电池腐蚀的发生, 达不到预期效果。考虑到修复后钢筋表面亚硝酸根离子浓度的不均匀性, 本文研究钢筋表面各部位的 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 摩尔比, 以及钢筋表面阴、阳两极面积之比对钢筋腐蚀的影响, 阐明离子浓差对钢筋腐蚀的影响规律, 为提高我国钢筋混凝土结构的耐久性和使用寿命提供理论依据和技术支持。

1 实验

1.1 试件制备

水泥采用强度等级为 42.5 浙江宁波海螺水泥

有限公司生产的普通硅酸盐水泥; 河砂细度模数 2.27; 碎石粒径 5~10 mm; 分析纯氯化钠和亚硝酸钠; 自来水; 2 根 HPB235 光圆钢筋尺寸均为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$, 混凝土保护层厚度选取为 10 mm 和 20 mm。制备混凝土试件尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$, 为消除种类不同的外加剂和掺合料对钢筋锈蚀的影响, 采用如表 1 的基本混凝土配合比。

表 1 混凝土配合比

单位体积用量($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)				配合比参数			
C	S	G	W	W/C	$S_p/\%$	S_L/cm	含气量/ $\%$
300	760	1 080	180	0.6	41	16	4

钢筋埋入混凝土前用砂纸去除表面的氧化皮, 经丙酮处理后固定在试模内, 试模两端装有固定钢筋的木模, 浇注混合料, 脱模后即如图 1(a)和(b)所示长方体试件。氯离子质量浓度含量分别为 1, 2, 3 和 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的试件两侧建立一定 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 的浓度差, 两侧摩尔比分别为 0, 0.5, 1.0 和 1.5 的组合, 同时考虑阴极与阳极面积之比对钢筋腐蚀的影响, 埋入钢筋的阴、阳两极面积之比设计为 2:1。如图 1(c)所示, 其中 S、L 分别表示试块左右两侧

收稿日期: 2016-06-02.

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

基金项目: 国家自然科学基金(51478227); 宁波大学研究生科研创新基金资助项目(G15058)。

第一作者: 闫加利(1993-), 女, 安徽金寨人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土耐久性。E-mail: 963122649@qq.com

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

面积较小和较大部分, A 表示试块内亚硝酸根掺量均匀。试件成型时, 首先浇注面积较小部分的混凝土混合料, 待初凝后浇注面积较大部分的混凝土混合料。脱模后, 钢筋混凝土试件两端用环氧树脂涂抹以防止钢筋端部暴露在空气中产生腐蚀, 再用塑料薄膜进行包裹, 并在标准养护条件下封闭养护 360 d 后, 劈裂混凝土取出内部钢筋, 并测定腐蚀面积率和失重率。

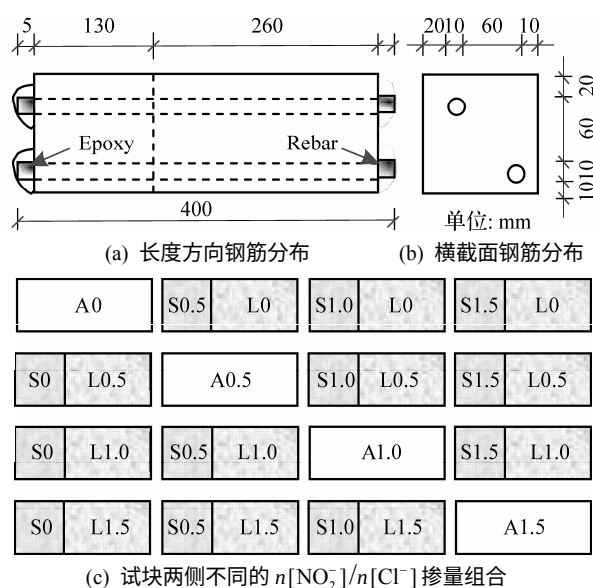


图1 基于亚硝酸盐浓度差的混凝土试件

1.2 试验方法

1.2.1 钢筋腐蚀面积率的测定

腐蚀面积率的测定根据 JCI-SC1 标准^[11]进行。

$$p = S / S_0, \quad (1)$$

式中, p 为腐蚀面积率, %; S 为钢筋腐蚀面积, mm^2 ; S_0 为腐蚀前钢筋表面积, mm^2 。

腐蚀面积测定方法: 劈裂混凝土试件后取出钢筋, 切断钢筋两端各 30 mm, 用透明硫酸纸描写和涂黑腐蚀部分, 然后用图像解析程序求出腐蚀部分的面积, 并通过(1)式计算腐蚀面积率。

1.2.2 钢筋失重率的测定

失重率的测定根据 JCI-SC1 标准^[11]进行。

$$W = (m_0 - m) / m_0, \quad (2)$$

式中, W 为腐蚀质量损失率, %; m 为除锈后钢筋质量, g; m_0 为腐蚀前钢筋质量, g。

除锈后钢筋质量的测定方法: 从温湿箱中取出试件, 将其劈裂后取出钢筋, 将钢筋浸泡在质量浓度为 10% 的柠檬酸铵溶液中除锈, 然后切去钢

筋的两端各 2 cm 后称量, 并由(2)式计算 W , 此时假设腐蚀前的钢筋密度及直径是均匀的。

2 实验结果与分析

2.1 亚硝酸根离子浓度均匀时阻锈效果

混凝土中氯离子质量浓度含量分别为 1, 2, 3 和 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 且混凝土中亚硝酸根离子掺量均匀时, $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 值分别为 0, 0.5, 1.0 和 1.5 的钢筋混凝土试件养护 360 d 后, 钢筋腐蚀面积率和失重率如图 2 和图 3 所示。

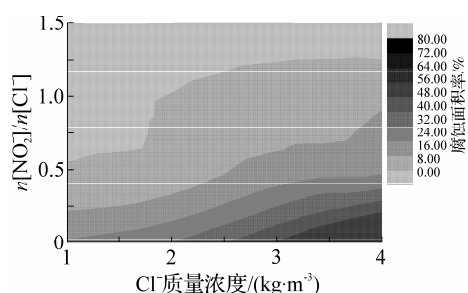


图2 NO_2^- 均匀时腐蚀面积率

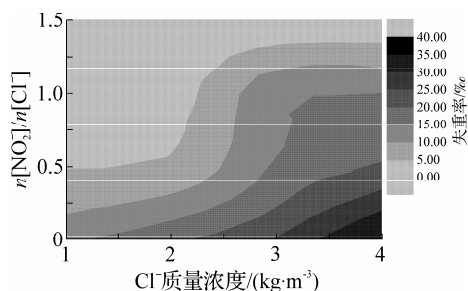


图3 NO_2^- 均匀时失重率

由图 2 和图 3 可见, 氯离子含量一定时, 随着 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值的增大, 钢筋腐蚀率减小, 当 Cl^- 的添加量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]=1$ 时, 钢筋腐蚀面积率仅为 7.28%, 失重率为 1.12‰, 钢筋基本不锈蚀; 当 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]=1.5$ 时, Cl^- 质量浓度小于 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内完全阻锈。当 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值小于 1.5 时, 可看出随着氯离子含量的增大, 钢筋腐蚀程度也随之增大, 即从氯离子含量为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时钢筋未被腐蚀, 到 $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时有较多腐蚀生成物存在。说明随着氯离子含量的增加, 抑制钢筋腐蚀所需临界 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 越大; 当氯离子含量大于 $3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 钢筋表面会产生坑腐蚀, 氯离子含量越大, $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 越小, 产生坑腐蚀的可能性越大。另外, 从图中还可看出, 质量损失率与腐蚀面积率之比能很好地评价坑蚀的大小。

图4和图5分别为 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]=0.5$ 和1.0时, 不同氯离子浓度下钢筋的腐蚀情况. 由图可见, $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值一定时, 随着氯离子浓度的增大钢筋腐蚀越严重, 这与图2和图3结论一致; 当 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]=0.5$ (或1.0)时, 钢筋有锈蚀, 且上表面比下表面腐蚀更严重, 这是由于泌水作用下离子上浮导致. 一般来说, 掺氯盐混凝土内钢筋在泌水作用下, 钢筋下部积聚大量氯离子导致下部钢筋腐蚀更为严重, 但从图4和图5发现加入亚硝酸盐后, 钢筋下部的腐蚀程度较上部轻微, 说明同样在泌水作用下, 亚硝酸根离子随毛细孔水上浮,

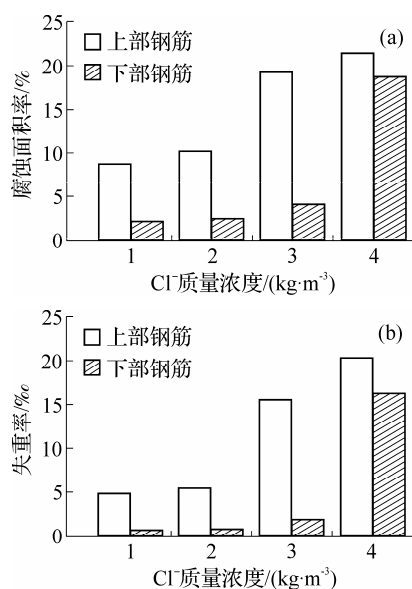


图4 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]=0.5$ 时钢筋腐蚀程度

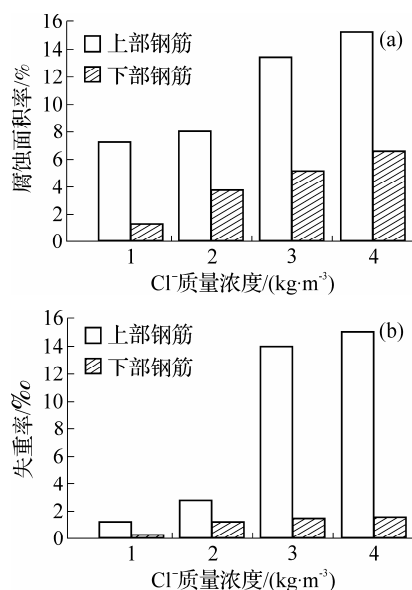


图5 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]=1.0$ 时钢筋腐蚀程度

钢筋底部的亚硝酸根在溶液中迁移速度更快, 易修补氯离子引起的表面钝化膜破坏, 抑制钢筋腐蚀效果更明显^[12].

2.2 亚硝酸根离子浓差对钢筋腐蚀的影响

图6和图7为混凝土试件阳极端S侧没有加入亚硝酸钠, 阴极端L侧加入亚硝酸钠后, 钢筋在不同 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值下的腐蚀情况. 由图可见, 当亚硝酸根离子存在浓度差, 且 Cl^- 质量浓度大于 $2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 彻底抑制钢筋锈蚀所需 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 值大于1.5. 图8为不同亚硝酸根掺量对应的钢筋腐蚀程度(JY为 NO_2^- 掺量均匀; NC为 NO_2^- 掺量不均匀), 可以看出钢筋在亚硝酸根离子浓度均匀和存在浓差时钢筋的腐蚀情况. 结果表明, 如果混凝土试块只有面积较小部分一侧(图1中试块S侧)没有加入亚硝酸根, 导致钢筋形成小阳极, 则钢筋的腐蚀程度会比整个试块都没加亚硝酸根时更为严重, 说明宏电池反应会加速钢筋腐蚀. 然而对于混凝土试块仅面积较大部分一侧(图1中试块L侧)没有加入亚硝酸根离子, 即钢筋形成大阳极时, 并没有观察到钢筋表面形成宏电池腐蚀, 这可能与钢筋钝化膜的形成、氧气供应不足等因素有关.

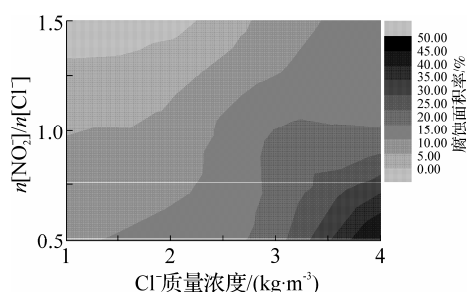


图6 NO_2^- 不均匀时腐蚀面积率

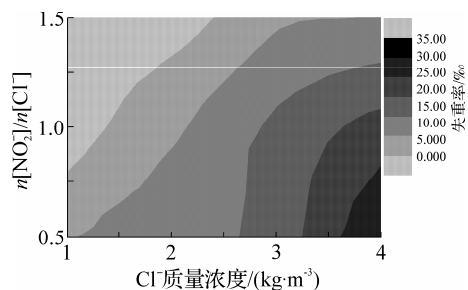
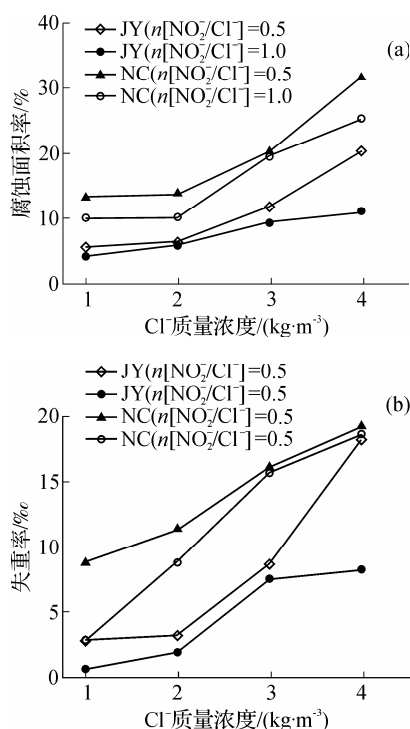
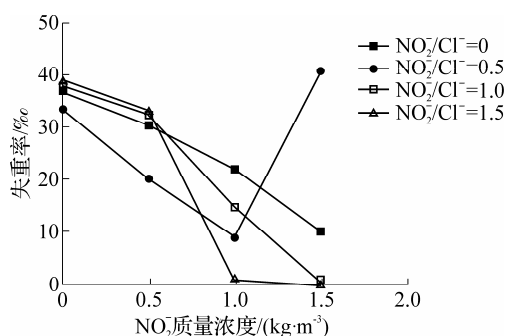
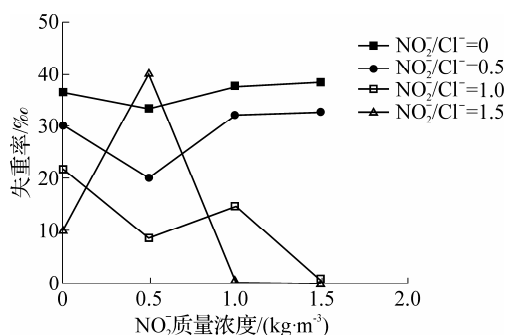


图7 NO_2^- 不均匀时失重率

当试件一侧亚硝酸根浓度较高, 而另一侧亚硝酸根浓度较低时, 则亚硝酸根浓度低的一侧易形成钢筋锈蚀的阳极区. 当氯离子质量浓度为 $4\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 混凝土试块中钢筋阴阳面积比为2:1时, 钢筋

图8 不同 NO_2^- 掺量时钢筋腐蚀图9 阴极 NO_2^- 浓度变化时钢筋腐蚀情况图10 阳极 NO_2^- 浓度变化时钢筋腐蚀情况

失重率如图9和图10所示。由图9可见, 阳极 NO_2^- 含量一定时, 随着阴极 NO_2^- 含量逐渐增大, 钢筋失重率越来越小。但其中阳极一侧 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 为 0.5, 阴极一侧 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 为 1.5 的混凝土试

块失重率不符合上述规律, 可能是钢筋本身有缺陷更容易引起宏电池腐蚀或混凝土试件浇筑时两侧水分不均匀等因素造成的影响。当阳极的 NO_2^- 含量保持不变, 阴极 NO_2^- 含量逐渐增大, 显然钢筋两侧 NO_2^- 浓差增大或减小均没有出现加速腐蚀的现象, 而且阴极中 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值逐渐增大时阻锈效果越来越好。

从图10可以看出, 阴极 NO_2^- 含量保持不变, 阳极 NO_2^- 含量增加时, 钢筋失重率没有出现严格的规律。并且当阳极 NO_2^- 含量增加时, 钢筋失重率反而增加, 说明由钢筋小阳极上 NO_2^- 浓度变化引起的浓差对亚硝酸盐阻锈性能造成一定影响, 反而加速腐蚀。

图11为氯离子质量浓度 $4\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的混凝土试件, 改变阴阳两极面积和 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值时钢筋的失重率。可以看出, 当钢筋两侧 NO_2^- 浓度差保持不变时, 改变阴、阳两极面积比对钢筋的腐蚀没有太大影响; 但图中 S0.5L1.5 和 S1.5L0 的失重率远大于前两组, 说明钢筋两侧的浓度差越大, 则会加速钢筋腐蚀。因为一侧 NO_2^- 浓度较高抑制了钢筋腐蚀, 而另一侧 NO_2^- 浓度较低处宏电池腐蚀电位很高, 使钢筋发生严重的点腐蚀。

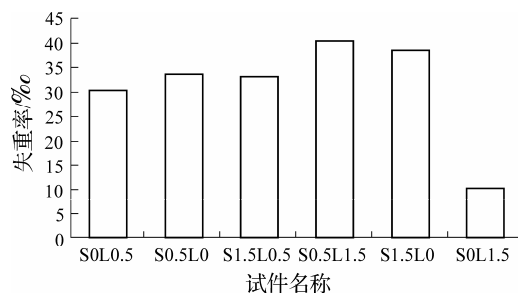


图11 阴、阳面积比不同时钢筋腐蚀情况

3 结论

(1) 亚硝酸钠含量均匀时随着 NO_2^- 浓度的增加阻锈效果增强; 当 $n[\text{NO}_2^-]/n[\text{Cl}^-]$ 比值达到 1.5 时, 完全抑制钢筋锈蚀;

(2) 混凝土泌水过程中 NO_2^- 上浮积聚在钢筋底部能够更好地抑制底部高浓度氯离子造成的钢筋腐蚀。

(3) 大阳极 NO_2^- 浓度变化对亚硝酸盐的阻锈效果影响有限, 但小阳极 NO_2^- 浓度变化引起的浓差会对亚硝酸盐阻锈性能造成一定影响, 甚至加速

腐蚀。

(4)钢筋两侧 NO_2^- 浓差保持不变时, 改变阴、阳两极面积比对钢筋的腐蚀影响不明显; 但钢筋两侧的 NO_2^- 浓度差越大, 钢筋腐蚀越严重。

参考文献:

- [1] SANCHEZ M, ALONSO M C. Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(2):873-878.
- [2] 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
- [3] 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.
- [4] TANG Y M, ZHANG G D, ZUO Y. The inhibition effects of several inhibitors on rebar in acidified concrete pore solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28(1):327-332.
- [5] KRÓLIKOWSKIA A, KUZIĄKB J. Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(23): 7845-7853.
- [6] 柳俊哲, 邢锋, 贺智敏, 等. 钢筋混凝土中亚硝酸根与氯离子的临界摩尔比[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(4):615-620.
- [7] 刘志勇, 缪昌文, 孙伟. 迁移性阻锈剂对氯盐污染钢筋混凝土耐久性的影响(II): 长期效果、形貌与机理分析[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(7):1323-1327.
- [8] 李遵云, 杨林, 屠柳青. 新型迁移型钢筋阻锈剂对混凝土耐久性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(3):9-15.
- [9] PRITZL M D, TABATABAI H, GHORBANPOOR A. Long term chloride profiles in bridge decks treated with penetrating sealer or corrosion inhibitors[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 101:1037-1043.
- [10] 李翔, 韩飞, 吕晓霞, 等. 阻锈剂与矿物掺合料对锈蚀混凝土修复砂浆的性能影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2014(9):15-19.
- [11] 日本コンクリート工学協会. コンクリート構造物の腐食防食に関する試験方法ならびに規準(案)[S]. 1997:7-9.
- [12] 柳俊哲, 冯奇, 李玉顺. 亚硝酸盐在混凝土中的阻锈效果[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(7):854-857.

Corrosion characterization of the steel bar in reinforced concrete under differential nitrite ion concentration

YAN Jia-li, LIU Jun-zhe*, JIANG Yi, DAI Yan-hua, GENG Jun-di, YAO Sen-yuan

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

Abstract: In accelerated steel corrosion experiment of reinforced concrete containing various quantities of calcium chloride and calcium nitrite, the corrosion characterization of steel under uniform and differential nitrite ion concentration was determined by mass loss degree and corrosion area ratio. The results showed that the effect of corrosion prevention enhanced with the increase of nitrite, and the corrosion was inhibited nearly completely at a molar ratio of 1.2 or more in the concrete with uniform molar ratios. However, the corrosion was not inhibited completely at a molar ratio of 1.5 when the nitrite was different. Unlike the anode, however, the content changes of nitrite in cathode sometimes even weaken the anti-corrosion effect of steel. Moreover, the cathode and anode area ratio did not cause much difference about anti-corrosion effect by keeping the nitrite constant. While under high concentration of nitrite, the bipolar nitrite concentration difference turned out to be speeding up the corrosion of the steel.

Key words: reinforced concrete; nitrite; concentration difference; steel corrosion

(责任编辑 章踐立)