

水泥浆体内游离态亚硝酸根含量的影响因素研究

舒海斌, 戴燕华, 柳俊哲*, 宋屹林

(宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 混凝土中游离态 NO_2^- 含量是钢筋阻锈的主要因素, 本文通过测定游离态 NO_2^- 含量和水化产物的组成, 评价了水泥浆体内游离态 NO_2^- 含量对钢筋的影响因素。结果表明: 养护龄期越长, 游离态 NO_2^- 含量越低, 早期游离态 NO_2^- 含量下降速率较快, 后期趋于平缓, 且生成 NO_2^- -AFm 化合物; 养护温度越高, 游离态 NO_2^- 含量越低, 离子固化率越高, 对早期离子固化速率的影响尤为明显; 水灰比越大, 游离态 NO_2^- 含量越小, 水泥浆试件内的游离态 NO_2^- 在养护后期仍持续固化, 而水灰比较小的试件在后期固化速率变慢; 随着亚硝酸盐掺量的增加, 水泥浆体中游离态和固化态的 NO_2^- 含量均随之增加, 但固化率却随掺量的增加而减少。

关键词: 水泥浆; 游离态亚硝酸根离子; 影响因素; NO_2^- -AFm

中图分类号: TU528.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 04-0102-07

近年来, 在钢筋混凝土中添加不同类型的阻锈剂被认为是提高混凝土结构耐久性最简单、经济的手段, 各类新型的阻锈剂开始被应用于实际工程, 与其相关的研究在国内外也均有报导^[1-4]。然而在目前国内外钢筋混凝土工程中, 亚硝酸盐阻锈剂仍占有主导地位。Ryu 等^[5]研究发现, 由于亚硝酸盐的强氧化性, 使其在钢筋混凝土结构中具有良好的阻锈性能。曹忠露等^[6-8]研究指出, 亚硝酸盐类阻锈剂具有成本低、阻锈效果好的特点, 但掺量不足时会加重钢筋腐蚀。尽管钝化膜修复过程中与锈蚀物反应会消耗少量亚硝酸根离子, 但只要混凝土中亚硝酸根离子含量达到临界浓度, 足以保证亚硝酸盐的长期阻锈效果^[9-11]。

一般认为, 只有当存在于混凝土内部的游离态 NO_2^- 移动到钢筋表面时, 亚硝酸盐阻锈剂才能起到阻锈作用^[12-14], 所以混凝土内部游离态 NO_2^- 的含量是影响阻锈剂阻锈效果的主要因素。游离态 NO_2^- 在水泥浆内部的固化方式主要有两种: 一种为化学结合, 另一种为物理吸附。前者固化后主要以 NO_2^- -AFm 的形式存在, 已知单硫型水化硫酸铝钙 AFm 是由水泥熟料 $\text{C}_3\text{A}(\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ 和钙矾

石 AFt 反应生成, 通式 $[\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 可以用来表示 AFm 的组成, 其中的 X 表示阴离子, 且浆体水化反应后产生的阴离子均可与 AFm 发生反应^[15]。后者主要由水泥水化产物 C-S-H 凝胶表层吸附所致^[16-18]。

目前, 关于亚硝酸盐的阻锈机理和游离态 NO_2^- 浓度对钢筋锈蚀影响的研究报道较多, 但混凝土和水泥浆内对游离态 NO_2^- 含量的影响因素研究较少。本文基于分光光度法、X 射线衍射物相分析和 SEM 微观测试 3 种方法, 着重研究了在不同龄期、温度、水灰比和亚硝酸盐掺量条件下, 水泥浆体内游离态 NO_2^- 含量的变化规律, 总结了不同因素对其含量的影响, 探讨了在不同条件下游离态 NO_2^- 的固化机理。为亚硝酸盐阻锈剂的有效应用, 提高钢筋混凝土结构耐久性和使用寿命提供理论基础。

1 试验概况

1.1 原材料和试件制备

水泥采用浙江宁波海螺水泥有限公司生产的硅酸盐水泥 P·O42.5; 自来水; 蒸馏水(仅用于检测

收稿日期: 2018-09-11.

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

基金项目: 国家自然科学基金(51778302)。

第一作者: 舒海斌(1994—), 男, 浙江宁波人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性。E-mail: pualbinbin@163.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: 混凝土结构耐久性。E-mail: liujunzhe@nbu.edu.cn

NO_2^- 含量);工业级 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$,产地天津;共制备14组尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 的长方体水泥浆体试件,其中,组0为对照组,每组12个试件,待24 h后试件成型拆模,根据不同的实验要求对试件进行养护.组0~2的水灰比均为0.4,亚硝酸根离子掺量(占水泥质量)分别为0%,1%,2%,将每组不同试块在标准养护条件下分别养护至3,7,14,28,60,90 d.组3~4的水灰比均为0.4,亚硝酸根离子掺量(占水泥质量)分别为1%、2%,将每组不同试块在标准湿度下分别以20,30,40,50℃的不同温度分别养护至3,7,14,28 d.组5~9的水灰比分别为0.3,0.35,0.4,0.45,0.5,亚硝酸根离子掺量(占水泥质量)均为2%.组10~13的水灰比均为0.4,亚硝酸根离子掺量(占水泥质量)分别为0.5%,1%,1.5%,2%.将组5~13的不同试块在标准养护条件下分别养护至3,7,14,28 d.

根据《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081-2002),标准养护条件为养护温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$,湿度95%以上,养护龄期为28 d.

1.2 试验方法

1.2.1 游离态 NO_2^- 含量的测定

根据《水质亚硝酸盐氮的测定分光光度法》GB/T 7493-1987 VYD,使用仪器为UV-2000型分光光度计,通过分光光度法测定水泥浆体内游离态 NO_2^- 的含量.

分光光度法显色剂:取500 mL烧杯,掺入50 mL H_3PO_4 和250 mL水,以及1 g N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐和20 g 4-氨基苯磺酰基,稀释至标线后摇匀,得到显色剂.

将养护后的试件敲碎、磨粉,放入振筛机中进行振筛,取0.075 mm孔径过滤后的粉末,经干燥箱干燥,得到试件粉末,取1 g不同试件粉末各自放入内置100 mL水的锥形瓶内,用空气振荡器振荡后,放入离心机中离心10 min.提取1 mL分离溶液,并稀释500倍,取不同试件粉末的稀释液倒入试管,达到指定标线,得到提取液.其中,选择最优温度为50℃,震荡时间设置为3 h,转速为 $220\text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$.往50 mL比色管中加入提取液至标准线,加入显色剂1 mL,密塞,摇匀,静置20 min以后,在最大吸光度波长540 nm处,用光程长10 mm的比色皿测量吸光度.

1.2.2 X射线衍射(XRD)物相分析

采用布鲁克AXS公司的D8 ADVANCE X射线衍射仪,对不同水灰比和亚硝酸盐含量的水泥浆体进行常规物相分析和定量分析.

1.2.3 SEM微观测试

采用SU-70型场发射扫描电镜和微观样品喷金设备进行微观测试.主要通过不同扫描倍率,针对水泥浆体试件内部表面进行扫描,从而观察水化反应后产物的形貌和结构内部表面的形貌.

2 结果与分析

2.1 养护龄期对游离 NO_2^- 含量的影响

图1为在标准温度不同龄期的条件下,亚硝酸根离子掺量为1%和2%水泥浆体试件中,游离态 NO_2^- 含量的变化图.由图可见,在标准养护条件下,水泥浆体中游离态 NO_2^- 含量随着龄期的延长而逐渐降低,其中,前7 d的游离态 NO_2^- 含量快速下降,而14 d以后,游离态 NO_2^- 含量的变化基本趋于稳定.这是由于早期水泥水化速度较快,水化期间,水泥浆体中游离态 NO_2^- 与水泥熟料反应发生化学固化,结合生成 $\text{NO}_2\text{-AFm}$,而后期水泥水化速度减慢,导致游离 NO_2^- 离子含量下降速度减缓.

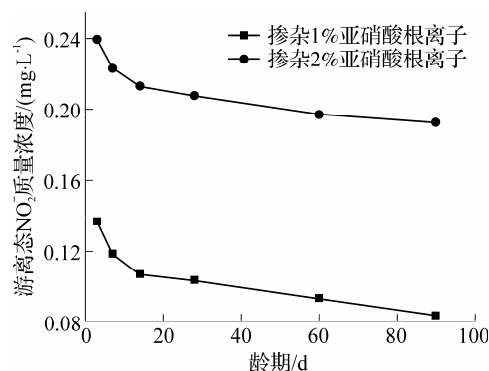
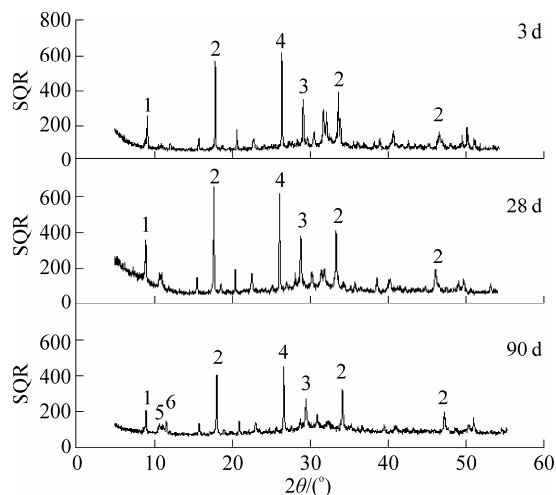


图1 龄期对游离 NO_2^- 离子的影响

图2为在不同龄期下(3, 28, 90 d),内掺2%亚硝酸根离子水泥浆体试件的XRD图谱,其中XRD图纵坐标代表X射线衍射线的强度,横坐标中的 θ 代表X射线的入射角度.从图2可见,龄期为3 d的试块中并无 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 衍射峰,而随着龄期增长,试块中逐渐产生了 $\text{NO}_2\text{-AFm}$.龄期达到90 d的试件中, $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 衍射峰峰值低于龄期28 d的峰值,这是因为与其他阴离子相比, NO_2^- 会优先和 C_3A 及其他水化产物(AFT)发生反应生成 $\text{NO}_2\text{-AFm}$.

晶体. 随时间增长, $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 晶体由于不稳定, 发生分解, 溶液中大量存在的 OH^- 取代了 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 中的亚硝酸根离子, 导致较多 CAH 晶体的生成, 因而能在龄期 90 d 的水泥浆体试件 XRD 图谱中看到较为明显的 CAH 衍射峰.



1: Ettringite; 2: CH; 3: CSH; 4: Quartz; 5: $\text{NO}_2\text{-AFm}$; 6: CAH.

图2 不同龄期内掺亚硝酸根离子浆体的 XRD 图谱

图3为龄期达到90 d时, 不掺亚硝酸根离子水泥浆体试件内部水化产物形貌图. 图中显示内部结构较为密实, 并可以观察到大量针状的钙矾石晶体及形状不统一的板状晶体.

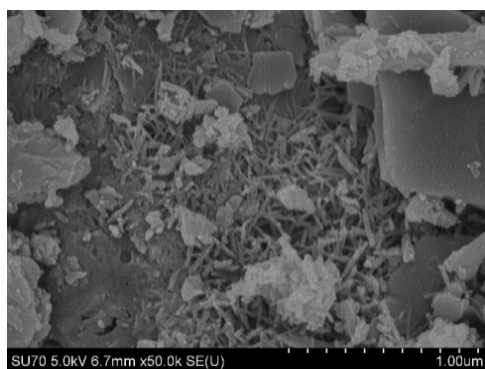
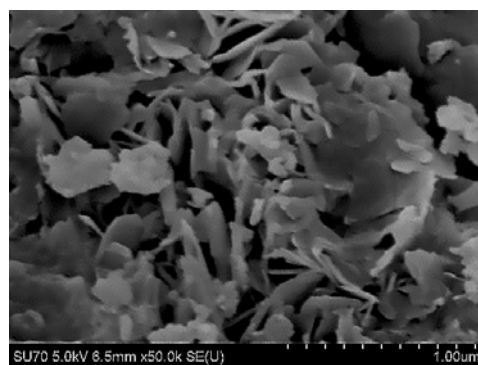


图3 纯水泥浆体试件的 SEM 图

图4(a)和(b)分别为龄期达到28 d和90 d的掺2%亚硝酸根离子水泥浆体内部水化产物形貌, 与图3对比能够发现, 水化产物生成大量花瓣状晶体, 且晶体之间比较疏松, 存在较多孔隙. 且图4(a)中龄期为28 d的试件花瓣状晶体数量相对最多, 结合XRD可推测出该晶体为 $\text{NO}_2\text{-AFm}$.

2.2 养护温度对游离 NO_2^- 含量的影响

考虑到养护温度在实际工程方面的应用, 本



(a) 养护 28 d



(b) 养护 90 d

图4 内掺亚硝酸盐的水泥浆体试件 SEM 图

次试验选用的养护温度范围为 $20\sim 50^\circ\text{C}$. 将2组水泥浆体试件在 $20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$ 的温度下各自养护3, 7, 14, 28 d, 分别取样测定游离态 NO_2^- 含量. 图5和图6为不同养护温度作用下, 水泥浆体试件中游离态 NO_2^- 的含量变化图. 由图可见, 水泥浆体中游离态 NO_2^- 含量会随着龄期延长呈下降趋势, 养护温度越高, 游离态 NO_2^- 含量越低. 这是因为在一定温度范围内, 养护温度越高, 水泥水化程度越完全, 试块中化学固化游离态离子的能力也越强, 同时生

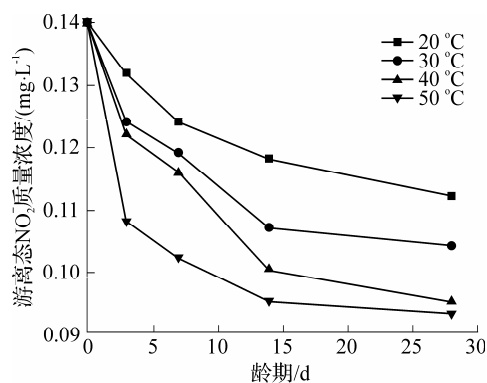


图5 掺1%亚硝酸根离子水泥浆内游离态离子质量浓度变化情况

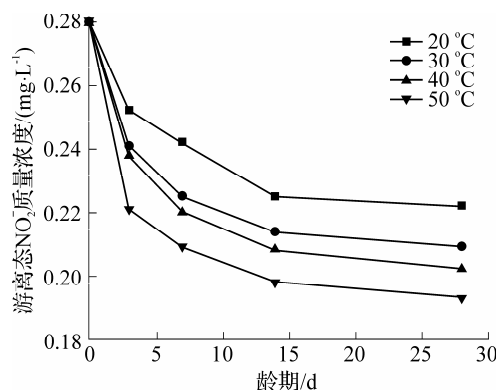


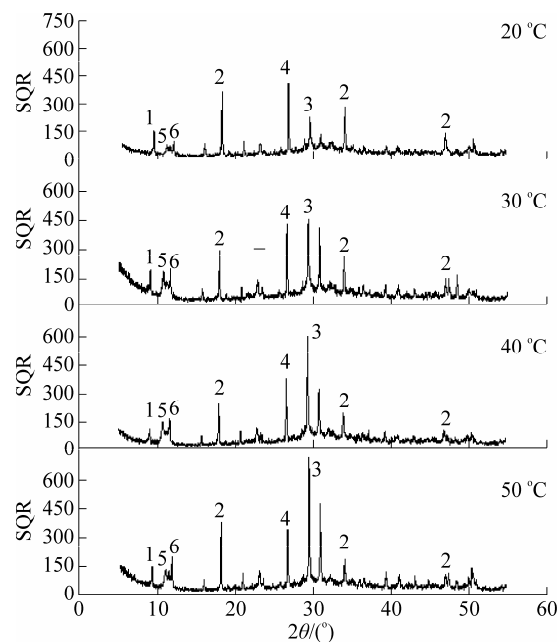
图6 掺2%亚硝酸根离子水泥浆游离态离子质量浓度变化情况

成的水泥水化产物C-S-H凝胶越多, 物理吸附所固化的游离态 NO_2^- 数量也越多。

结合图5和图6可知, 水泥浆体中游离态 NO_2^- 含量下降速率在早期与养护温度有关。在一定养护温度范围内, 养护温度越高, 早期亚硝酸根离子的含量下降得尤为明显, 但后期各温度下的离子含量曲线趋于平行, 可知在养护后期, 浆体中游离态 NO_2^- 含量下降速率与养护温度并无明显关联。这是因为早期水泥水化速率受养护温度的影响较大, 养护温度越高, 水泥早期水化速率越快, 早期水化程度越高, 从而能够生成更多的水化产物AFm和C-S-H凝胶, 因此被化学固化和物理吸附的游离态 NO_2^- 越多。而养护温度对水泥后期水化影响较小, 所以养护后期水泥浆体中亚硝酸根离子的固化速率基本不受影响。

为进一步探究不同温度对水泥浆体中游离态 NO_2^- 含量的影响机理, 对其进行XRD测试和SEM测试。图7为28d时不同养护温度下的水泥浆体XRD图谱, 由图可知, 一定养护温度范围内, 水泥浆体中C-S-H衍射峰峰值随养护温度上升而增加, 养护温度越高, 生成C-S-H凝胶也越多。而 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 的衍射峰峰值呈先上升后下降趋势, 其中养护温度为50 °C试件中 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 衍射峰峰值低于温度为30 °C和40 °C的峰值, 说明随着温度的上升, $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 晶体由于其不稳定性发生分解, NO_2^- 被溶液中大量的OH取代, 生成CAH晶体, 因而能在XRD图谱中发现CAH衍射峰峰值上升。

图8为养护龄期28d, 养护温度50 °C的试件内部水化产物形貌图。对比图4, 可以发现试块的内



1: Ettringite; 2: CH; 3: CSH; 4: Quartz; 5: $\text{NO}_2\text{-AFm}$; 6: CAH.

图7 不同温度下内掺亚硝酸根离子浆体的XRD图谱

部结构更为密实, 其水泥石表面被相互交织的水化产物所包裹, 将内部的孔洞严密填充。再结合XRD图谱推测, 原因可能是随着养护温度的提高, 内部C-S-H凝胶大量生成, 使得浆体结构更为密实。同时, 结构越密实, 被固化的游离态 NO_2^- 也越多。

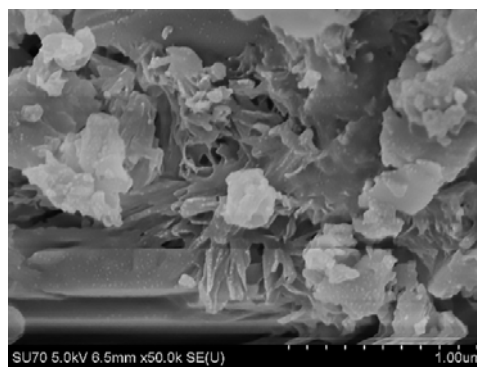


图8 养护温度50 °C的水泥浆体SEM照片

2.3 水灰比对游离 NO_2^- 含量的影响

水泥浆体在不同水灰比下的游离态 NO_2^- 质量浓度随龄期变化如图9所示, 从图9可见, 水灰比的改变会影响水泥浆体内游离态 NO_2^- 含量。水灰比越大, 水泥浆体内游离态 NO_2^- 含量越低。原因可能是水灰比会对水泥的水化程度产生影响, 而化学固化主要发生在水泥水化反应期间, 水泥熟料

和水化产物会与游离态 NO_2^- 发生化学反应, 生成 $\text{NO}_2\text{-AFm}$, 而水泥能否完全水化, 取决于水分在浆体中能否得到充分的扩散^[19-20]. 水灰比越低, 孔隙率和孔径相对较小, 水分不易扩散, 水化程度越不完全. 所以水灰比越大, 在同一时间内的水泥水化程度越高^[21], 浆体内游离态 NO_2^- 被化学固化的量越大. 此外, 对于纯硅酸盐水泥来说, C-S-H 凝胶主要产生于 C_3S 和 C_2S 的水化反应^[22], 水灰比的增加使水泥水化更加完全, C-S-H 凝胶的生成量也相应增加, 则被 C-S-H 物理吸附的亚硝酸根离子也就相对更多. 图 9 中还可以发现, 水灰比较小的试件在水化反应后期, 固化游离态 NO_2^- 的速率大幅度减小趋近于 0, 而水灰比较大的试件内部的游离态 NO_2^- 在水化后期仍在持续固化. 这是因为水灰比越大, 试件的水化程度越完全, 持续时间越久, 所以后期游离态 NO_2^- 固化的相对速率较大. 但对于水灰比超过 0.35 的水泥浆体来说, 其水化程度相差并不大, 造成离子浓度差过大的原因可能是由高水灰比浆体中的离析现象所造成.

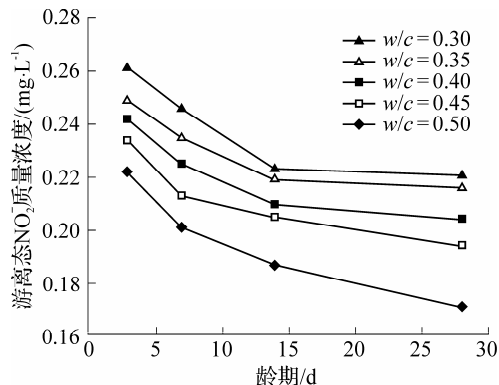
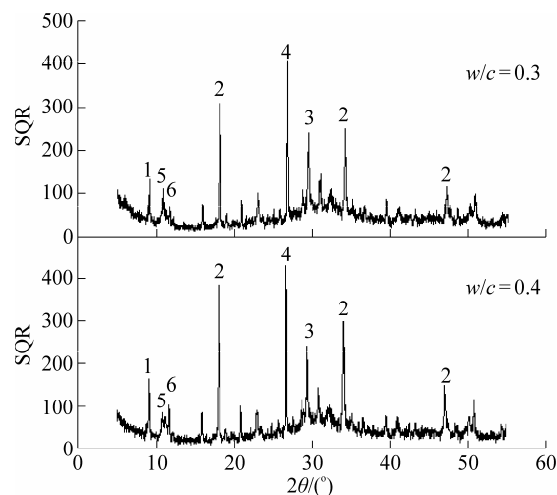


图 9 水灰比对游离态 NO_2^- 质量浓度的影响

图 10 为水灰比 0.3 和 0.4 的水泥浆体试件在标准养护 28 d 后的 XRD 图谱. 图中可见, 在水灰比为 0.3 的 XRD 图谱中生成了 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 衍射峰, 而水灰比增至 0.4 时, $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 峰值有所下降, 同时出现 CAH 衍射峰. 原因是在水泥的水化过程中, 水泥熟料 C_3A 首先会与浆体中竞争力较强的 NO_2^- 发生化学固化, 所以在水泥浆体水灰比为 0.3 时, 主要先生成产物 $\text{NO}_2\text{-AFm}$. 而当水灰比增大至 0.4 时, 水泥的水化程度更完全, 不仅生成 $\text{NO}_2\text{-AFm}$, 而且浆体中的 OH^- 也会与水泥熟料反应生成 CAH. 此外, 因为 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 晶体自身的不稳定性, 其部

分在水化后期发生了分解, 造成水泥浆体中含量较多的 OH^- 取代了 NO_2^- 在 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 中的位置, 从而导致 CAH 生成量的增加以及 $\text{NO}_2\text{-AFm}$ 生成量的减少.



1: Ettringite; 2: CH; 3: CSH; 4: Quartz; 5: $\text{NO}_2\text{-AFm}$; 6: CAH.

图 10 不同水灰比下内掺亚硝酸根离子浆体的 XRD 图谱

2.4 亚硝酸盐掺量对游离 NO_2^- 含量的影响

水泥浆体中亚硝酸根离子掺量分别占水泥质量的 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 且水灰比均为 0.4 时, 在标准养护箱内养护 3, 7, 14, 28 d 后, 水泥浆体试件内的游离态 NO_2^- 状态如图 11 所示, 龄期 28 d 后的亚硝酸根离子固化量和固化率关系如图 12 和图 13 所示. 从图 11 中可发现, 亚硝酸盐掺量越大, 游离态 NO_2^- 质量浓度越大, 且各试件中前期(0~14 d)离子的固化速率较快, 后期(14 d 后)速率趋向平缓. 观察图 12 和图 13 可以发现, NO_2^- 的固化量与掺量近似呈线性关系, 即固化量随着掺量的增大而增大, 但是离子的固化率却随掺量的增大而减小. 原因是水泥浆体中存在以 C-S-H 凝胶为主的物理吸

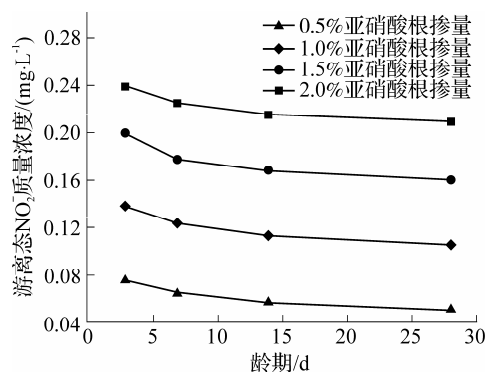
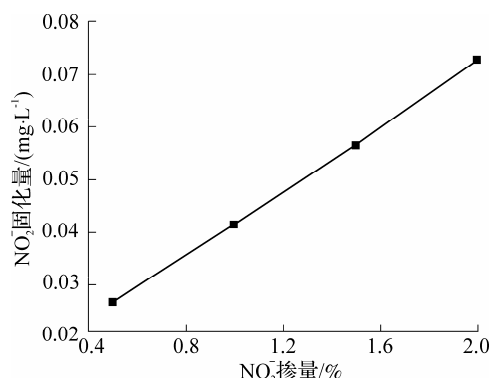
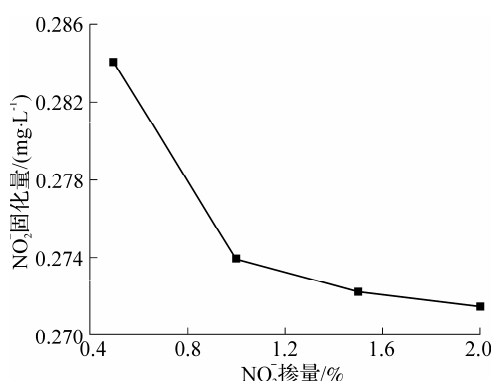


图 11 NO_2^- 掺量对游离态质量浓度的影响

图12 NO₂⁻掺量对固化量的影响图13 NO₂⁻掺量对固化率的影响

附, 以及由 C₃A 等熟料发生水化反应的化学固化, 导致在水泥量及水灰比不变的情况下, 固化量随亚硝酸盐掺量的增大而增大. 而对离子固化率来说, 离子的固化增加量与掺量的增加不成正比关系. 因此, 当亚硝酸盐掺量增加时, NO₂⁻ 的固化率反而降低.

3 结论

(1)水泥浆体中游离态 NO₂⁻含量与养护龄期有关, 养护龄期越长, 游离态 NO₂⁻含量越低, 早龄期游离态 NO₂⁻含量下降速率较快, 后期(14 d 后)趋于平缓.

(2)一定养护温度范围内, 养护温度越高, 水泥浆体中游离态 NO₂⁻含量越低, 离子固化率越高, 早期尤为明显.

(3)水泥浆体中游离态 NO₂⁻含量随水灰比的增大而减少, 离子固化率增大; 水灰比较小的水泥浆试件在水化后期, 游离态 NO₂⁻固化速率减慢, 而水灰比较大的试件内部的游离态 NO₂⁻在后期仍在持续固化.

(4)当亚硝酸盐的掺量增加时, 水泥浆体中游离态和固化态 NO₂⁻含量均随之增加, 但离子固化率却随亚硝酸盐掺量的增加而减少.

参考文献:

- [1] Fazayel A S, Khorasani M, Sarabi A A. The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution[J]. Applied Surface Science, 2018, 441:895-913.
- [2] Zhu Y Y, Ma Y W, Yu Q J, et al. Preparation of pH-sensitive core-shell organic corrosion inhibitor and its release behavior in simulated concrete pore solutions[J]. Materials & Design, 2017, 119:254-262.
- [3] 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.
- [4] 于振云. 新型复合阻锈剂对钢筋混凝土阻锈性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [5] Ryu H S, Singh J Kumar S J, Lee H S, et al. An electrochemical study to evaluate the effect of calcium nitrite inhibitor to mitigate the corrosion of reinforcement in sodium chloride contaminated Ca(OH)₂ solution[EB/OL]. [2018-01-12]. <http://downloads.hindawi.com/journals/amse/aip/6265184.pdf>.
- [6] 曹忠露. 亚硝酸离子对钢筋腐蚀的抑制效应研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2011.
- [7] Valcarce M B, Vázquez M. Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115:313-321.
- [8] 唐聿明, 牛犇, 林冰, 等. NO₂⁻及其浓度对混凝土模拟孔隙液中碳钢早期孔蚀的作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(2):123-128.
- [9] 柳俊哲, 孙武, 贺智敏, 等. 亚硝酸盐在混凝土结构中的阻锈作用(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5):607-612.
- [10] Ryu H S, Singh J K, Lee H S, et al. Effect of LiNO₂ inhibitor on corrosion characteristics of steel rebar in saturated Ca(OH)₂ solution containing NaCl: An electrochemical study[J]. Construction and Building Materials, 2017, 133:387-396.
- [11] Kłikowska A, Kuziak J. Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(23):7845-7853.
- [12] 戴燕华, 蒋义, 闫加利, 等. 基于亚硝酸盐的复合型阻

- 锈剂性能研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2016, 29(4): 96-100.
- [13] 柳俊哲, 耿俊迪, 巴明芳, 等. 亚硝酸盐对含氯盐砂浆内钢筋钝化膜组成的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4):134-138.
- [14] Okeniyi J O, Omotosho O A, Ajayi O O, et al. Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media[J]. Construction and Building Materials, 2014, 50:448-456.
- [15] 耿键, 莫利伟. 碳化环境下矿物掺合料对固化态氯离子稳定性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4):500-505.
- [16] Baquerizo L G, Matschei T, Scrivener K L, et al. Hydration states of AFM cement phases[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 73:143-157.
- [17] Paul G, Boccaleri E, Buzzi L, et al. Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and ^{27}Al MAS NMR study[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 67:93-102.
- [18] Ebell G, Burkert A, Fischer J, et al. Investigation of chloride-induced pitting corrosion of steel in concrete with innovative methods[J]. Materials & Corrosion, 2016, 67(6):583-590.
- [19] 张君, 侯东伟. 基于内部湿度试验的早龄期混凝土水分扩散系数求解[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2008, 48(12):2033-2035.
- [20] Zhang Z W, Li Y S, Liu R. Failure behavior of adhesive bonded interface between steel and bamboo plywood[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30(19):2081-2099.
- [21] 施惠生, 黄小亚. 硅酸盐水泥水化热的研究及其进展[J]. 水泥, 2009(12):4-9.
- [22] Wang L, Yang H Q, Zhou S H, et al. Hydration, mechanical property and C-S-H structure of early-strength low-heat cement-based materials[J]. Materials Letters, 2018, 217:151-154.

Influencing factors of free nitrite ion content in cement paste

SHU Haibin, DAI Yanhua, LIU Junzhe^{*}, SONG Yilin

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

Abstract: The free NO_2^- content in concrete is the main factor of steel rust resistance. In this paper, the influence factors of free NO_2^- content in cement paste were evaluated by measuring the content of free NO_2^- and the composition of hydration products. The results showed that the longer the curing age is, the lower the free NO_2^- content becomes. The velocity of decay of NO_2^- content in the early stage is rapid and it tends to be slow in the later stage, and the NO_2 -AFm compounds are also formed. The higher the curing temperature is, the lower the free NO_2^- content becomes, the higher the ion curing rate is, and the more obvious the influence on the early ionic solidification velocity. The larger the W/C is, the smaller the free NO_2^- content becomes. The NO_2^- in cement paste is still solidified in the late stage of hydration, while the ionic solidification velocity of the specimens with relatively small W/C becomes slower. With the increasing of nitrite content, the content of NO_2^- in the free and solid state of the cement paste increases accordingly, but the solidification rate decreases.

Key words: cement paste; free nitrite ion; influence factor; NO_2 -AFm

(责任编辑 章践立)