

# 阴极型阻锈剂在氯盐混凝土中阻锈效果的研究

林鑫源<sup>1</sup>, 梅侃泽<sup>1</sup>, 李晓珍<sup>2</sup>, 舒海斌<sup>1</sup>, 王建民<sup>1</sup>, 柳俊哲<sup>1</sup>

(1. 宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 金华职业技术学院 建筑工程学院, 浙江 金华 321000)

**摘要:** 以探究含氯盐混凝土内阴极型阻锈剂的阻锈性能为目标, 借助半电池电位法、钢筋失重法、线性极化法、交流阻抗谱法、X-射线光电子能谱(XPS)等方法, 研究了不同阴极型阻锈剂的阻锈性能和掺量之间的关系。结果表明: 在掺入阴极型阻锈剂(苯并三氮唑 BTA, N,N-二甲基乙醇胺 DMEA)的含氯盐混凝土中, 钢筋的锈蚀情况较未掺入阴极型阻锈剂时有较大的改善; 相同阻锈剂掺量下, BTA 阻锈剂的阻锈效果优于 DMEA 阻锈剂; 根据试验结果预测 BTA 阻锈剂阻锈效果在掺量比为  $m(\text{Cl}^-):m(\text{BTA})=1:4$  会更好, DMEA 阻锈剂阻锈效果在掺量比例为 1:2 ~ 1:4 之间最佳。

**关键词:** 钢筋混凝土; 阴极型阻锈剂; 氯离子; X-射线光电子能谱(XPS); 阻锈性能

**中图分类号:** TV42<sup>+</sup>4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1672-643X(2022)02-0165-07

## Corrosion resistance effect of cathodic inhibitors in chloride concrete

LIN Xinyuan<sup>1</sup>, MEI Kanze<sup>1</sup>, LI Xiaozhen<sup>2</sup>, SHU Haibin<sup>1</sup>, WANG Jianmin<sup>1</sup>, LIU Junzhe<sup>1</sup>

(1. School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Architectural Engineering Institute, Jinhua Polytechnic, Jinhua 321000, China)

**Abstract:** In order to investigate the performance of cathodic inhibitors in chloride concrete, the relationship between the performance and dosage of different corrosion inhibitors were studied using the half-cell potential method, steel mass loss method, linear polarization method, AC impedance spectroscopy method and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that in chloride concrete mixed with cathodic corrosion inhibitors (BTA and DMEA), the corrosion of the steel bars were greatly reduced compared to those without cathodic corrosion inhibitors. The effect of BTA was better than that of DMEA at the same dosage. According to the results, the performance of BTA will be better when the dosage ratio of chloridion to BTA is 1:4, whereas that of DMEA is optimal when the dosage ratio of chloridion to DMEA is between 1:4 and 1:2.

**Key words:** reinforced concrete; cathodic corrosion inhibitor; chloridion; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); corrosion resistance performance

## 1 研究背景

混凝土结构中的钢筋锈蚀很大程度上降低了工程对象的结构耐久性<sup>[1]</sup>, 而且还降低了结构承载能力<sup>[2-4]</sup>, 不少建筑甚至需要拆建修复。因此, 延缓混凝土结构中钢筋的锈蚀成为一个亟需解决的问题。在混凝土结构中掺入阻锈剂不仅能够延迟钢筋锈蚀产生的时间, 而且能减缓钢筋锈蚀发展的速度<sup>[5-7]</sup>。工程应用中的阻锈剂以阳极型阻锈剂占绝大多数,

包括亚硝酸钠、钼酸钠、铬酸钠等<sup>[8-11]</sup>。但是, 使用此类阻锈剂会导致局部腐蚀或者加速腐蚀, 被称为“危险”阻锈剂。随着技术的发展, 不断有新型阻锈剂<sup>[12-15]</sup>问世, 其中不乏阴极型阻锈剂, 例如苯并三氮唑(benzotriazole, BTA)、噻苯达唑(thiabendazole, TBZ)、三乙醇胺等, 同时不少外涂迁移型阻锈剂<sup>[16-18]</sup>也相继进入市场。

阴极型阻锈剂无毒无危害, 通过在碳钢表面形成吸附膜<sup>[19-20]</sup>以达到阻锈效果。Ryu 等<sup>[21]</sup>采用半

收稿日期: 2021-04-19; 修回日期: 2021-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51778302); 浙江省自然科学基金项目(LQ20E080011); 浙江省教育厅科研项目(Y202146609)

作者简介: 林鑫源(1998-), 男, 浙江宁波人, 硕士研究生, 主要研究方向为混凝土耐久性。

通讯作者: 柳俊哲(1964-), 男, 黑龙江五常人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为混凝土耐久性。

电池电位法及电化学阻抗谱等方法对 N,N-二甲基乙醇胺(dimethylethanolamine, DMEA)的阻锈性能进行了研究;周霄骋等<sup>[22]</sup>探究了氨基醇有机阻锈剂对应力加载 HRB400 级的钢筋在混凝土模拟孔隙液中锈蚀行为的影响,并采用动电位扫描、电化学阻抗谱等方法分析了阻锈剂抑制应力加载 HRB400 级钢筋锈蚀的作用机制,发现该阻锈剂吸附于钢筋表面,通过增加吸附层的致密性和厚度而延缓钢筋锈蚀。本试验(2018.09-2020.09)选取目前常用的两种阴极型阻锈剂,即苯并三氮唑 BTA 和 N,N-二甲基乙醇胺 DMEA,通过半电池电位法、钢筋失重法、线性极化法、交流阻抗谱法、X-射线光子能谱等方法,研究氯盐混凝土中阴极型阻锈剂的阻锈性能,评价钢筋的锈蚀状况,为阴极型阻锈剂在工程中的应用提供参考。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 试验材料

试验采用粒径为 5~10 mm 且级配良好的碎石、细度模数为 2.27 的中砂、普通硅酸盐水泥 P·O42.5 以及直径为 8 mm 的 HPB235 级光圆钢筋配制混凝土试块,在进行混凝土拌合时使用自来水。氯盐溶液采用的氯化钠(分析纯)用去离子水配制,阴极型阻锈剂为苯并三氮唑 BTA(分析纯)和 N,N-二甲基乙醇胺 DMEA(分析纯)。试验所用混凝土配合比如表 1 所示。混凝土试件与水泥净浆试件中  $\text{Cl}^-$  质量占水泥质量的 0.5%、1.0%,并设置  $\text{Cl}^-$  掺量与阴极型阻锈剂掺量不同比例的组,分别为 1:1、1:2、1:3、1:4,具体试验配比如表 2 所示,并设置无内掺阴极型阻锈剂的对照组。试验制作水灰比均为 0.4 的混凝土试块和水泥净浆试块,两种试块的尺寸分别为 100 mm × 100 mm × 400 mm 和 50 mm × 50 mm × 50 mm。

### 2.2 试验方法

2.2.1 半电池电位法 在钢筋锈蚀过程中,电化学阳极区与电化学阴极区之间存在电位差,钢筋上会有腐蚀电偶形成。半电池电位法是通过检测钢筋、混凝土和混凝土表层的参比电极之间的电位差值,来确定钢筋的锈蚀情况。钢筋锈蚀可能性的评价如表 3 所示。

kg/m <sup>3</sup>			
水泥	砂	石	水
300	760	1080	120

表 2 试件组次及其  $\text{Cl}^-$  和阻锈剂掺量

组别	编号	$\text{Cl}^-$ 和阻锈剂掺量	
		$\text{Cl}^-$ 掺量/%	阻锈剂掺量/%
对照组	K1-a	0.5	0.0
	K2-a	1.0	0.0
掺 BTA 组	C1-a	0.5	0.5
	C1-b	0.5	1.0
	C1-c	0.5	1.5
	C1-d	0.5	2.0
	C2-a	1.0	1.0
	C2-b	1.0	2.0
	C2-c	1.0	3.0
	C2-d	1.0	4.0
掺 DMEA 组	D1-a	0.5	0.5
	D1-b	0.5	1.0
	D1-c	0.5	1.5
	D1-d	0.5	2.0
	D2-a	1.0	1.0
	D2-b	1.0	2.0
	D2-c	1.0	3.0
	D2-d	1.0	4.0

表 3 钢筋电位与锈蚀概率之间的关系

测量电位 $E/\text{mV}$	钢筋锈蚀可能性
$E > -200$	锈蚀概率小于 10%
$-200 > E > -350$	不确定
$E < -350$	锈蚀概率大于 90%

### 2.2.2 腐蚀面积率和钢筋失重率

(1) 腐蚀面积率是评价钢筋表面锈蚀程度的指标,其测定方法为:测定试验前钢筋表面积  $S$ ,试验后将试件劈裂并取出钢筋,用透明硫酸试纸描出并涂黑腐蚀部分,利用相关分析软件求出腐蚀面积  $S_0$ ,并计算钢筋腐蚀面积率  $P = S_0/S$ 。

(2) 钢筋失重率是评价钢筋锈蚀后质量损失程度的指标,其测定方法为:记录试验前的钢筋质量  $m$ ,试验后劈裂试件取出钢筋,将钢筋浸泡在 10% 浓度的柠檬酸铵溶液中除锈后称质量  $m_0$ ,计算钢筋失重率  $Q = (m - m_0)/m$ 。

2.2.3 线性极化法 线性极化法能够检测出钢筋的锈蚀速率,已较好地应用于混凝土内钢筋锈蚀的检测中。该方法依据腐蚀电化学理论,其基本原理是:在锈蚀电位的附近,锈蚀金属上的外加电极极化

电流与极化电位之间存在着近似线性的关系。

2.2.4 交流阻抗谱法 交流阻抗谱法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是将频率不同、振幅较小的交流电 (小于 10 mV) 通入钢筋, 并以此确定交流阻抗与频率之间的相关关系, 从而定量评价钢筋的锈蚀程度。

2.2.5 X-射线光电子能谱 X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是目前应用最多的表面分析技术之一, 用于分析物质表面的化学成分和元素的化学状态。其测试原理为: 通过 X 射线将试样表面原子中不同能级的电子激发成自由电子, 根据这些电子的能量分布探测物质内部电子的各种能级, 得到关于物质内原子的结合状态 (结合能) 与电荷分布等信息。射线光电子谱线强

度反映了元素含量或浓度, 通过分析结合能的化学位移, 找到元素的价态变化或与电负性不同的原子结合的证据。

### 3 结果与分析

#### 3.1 钢筋的自然电位

混凝土试块于养护室标准养护 (温度  $20 \pm 2$  °C, 湿度 95% 以上) 28 d, 然后在自然条件下养护至试验所需龄期, 再通过半电池电位法测得钢筋的自然电位值。

图 1 为混凝土试块中内掺 BTA 阻锈剂时钢筋的自然电位值随时间的变化曲线, 其反映了不同  $\text{Cl}^-$  掺量和 BTA 阻锈剂掺量下, 混凝土试块中的钢筋第 1 至 12 个月自然电位值的变化。

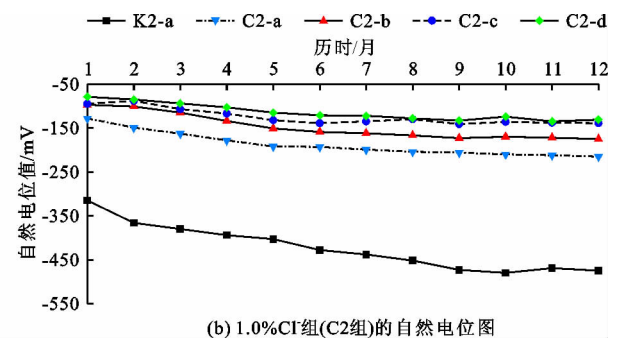
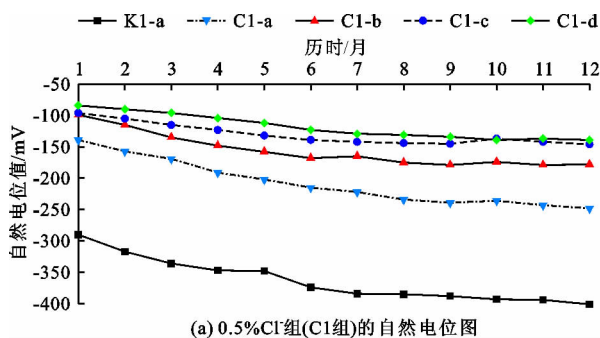


图 1 不同  $\text{Cl}^-$  掺量和 BTA 阻锈剂掺量组次钢筋的自然电位随时间变化曲线

观察图 1(a) 中的对照组 K1-a 发现, 钢筋的自然电位变化趋势非常明显, 在第 6 个月时小于  $-350$  mV, 在第 12 个月时钢筋的自然电位值仍处于减小趋势, 说明钢筋的锈蚀程度随着养护龄期的增长而加大。再观察掺量比  $m(\text{Cl}^-): m(\text{BTA}) = 1$  的 C1-a 组, 钢筋的自然电位值较对照组 K1-a 明显地向正向移动, 且第 12 个月时自然电位值仍未小于  $-250$  mV, 说明 BTA 阻锈剂能够明显提升钢筋的阻锈性能。在  $\text{Cl}^-$  掺量不变的情况下, 随着 BTA 阻锈剂掺量的增加, 钢筋的自然电位值有所提高, 并且 C1-c、C1-d 组的钢筋在 12 个月, 其自然电位值不低于  $-150$  mV, 说明钢筋始终处于完全钝化状态。通过观察图 1(b) 中对照组 K2-a 发现, 仅在第 2 个月时, 钢筋的自然电位值已小于  $-350$  mV, 说明钢筋已经发生锈蚀。随着 BTA 阻锈剂掺量的增加, 钢筋的自然电位值显著提高, 并且 C2-c、C2-d 组的钢筋 12 个月后自然电位值不低于  $-150$  mV, 说明钢筋处于完全钝化状态。对比图 1(a) 与 1(b), 在  $\text{Cl}^-$  和 BTA 掺量比相同的情况下, C1 组的钢筋自然电位值小于 C2 组的钢筋自然电位值, 说明 BTA

的掺量对阻锈起主要作用, 其掺量越高, 阻锈效果越好。前期钢筋月自然电位下降幅度较大, 如 C1-a 组, 前 6 个月的月平均自然电位减小速率为  $14.0$  mV, 而后 6 个月的月平均自然电位减小速率为  $4.3$  mV, 总体上 C1、C2 组钢筋的月自然电位值减小幅度随养护龄期的增长而减小。

图 2 为混凝土试块中内掺 DMEA 阻锈剂时钢筋的自然电位值随时间的变化曲线, 其反映了不同  $\text{Cl}^-$  掺量和 DMEA 阻锈剂掺量下, 混凝土试块中的钢筋第 1 至 12 个月自然电位值的变化。

由图 2 可见, 当混凝土试块掺入 DMEA 阻锈剂后, 钢筋的自然电位值较相应的对照组有所提高, 且随着阻锈剂掺量的增加, 钢筋的自然电位值也相对朝正向移动。但是当掺量比  $m(\text{DMEA}): m(\text{Cl}^-) = 3$  时, 钢筋自然电位的绝对值到达最小, 此时 DMEA 的掺量继续增加后, 自然电位呈负向移动的趋势。对比 D1、D2 组可以发现, 当 DMEA 与  $\text{Cl}^-$  的掺量比相同时, DMEA 掺量的增加对自然电位值的影响并不明显, 说明  $\text{Cl}^-$  掺量增加对 DMEA 阻锈剂阻锈效果的负面影响比对 BTA 阻锈剂大。观察 D1 组, 其

前期的钢筋月自然电位值下降幅度较大,如 D1 - a 组,前 6 个月的月平均自然电位下降速率为 14.0 mV,而后 6 个月的月平均自然电位下降速率为 6.2 mV,总体上 D1、D2 组钢筋的月自然电位值减小幅度随养护龄期的增长而减小。

在两种阻锈剂作用下,钢筋月自然电位下降速率遵循随养护龄期的增长而不断减小的变化规律,说明 BTA 和 DMEA 阻锈剂后期的阻锈效果要优于前期。

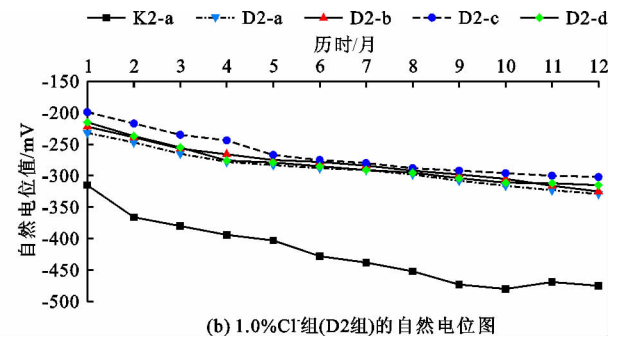
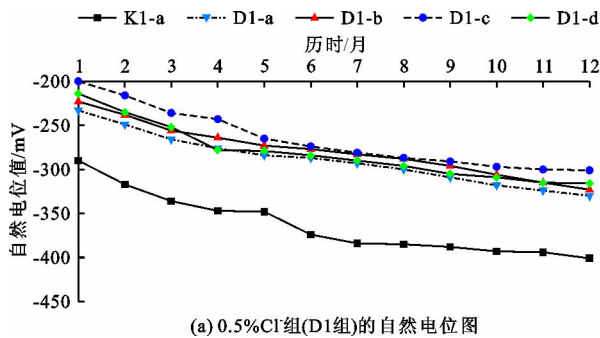
比较两种阴极型阻锈剂,掺 BTA 阻锈剂时钢筋的自然电位值从第 1 个月至第 12 个月均明显高于掺 DMEA 阻锈剂的组次,总自然电位值减小幅度更

小,且第 12 个月时普遍大于  $-150$  mV,而所有掺 DMEA 阻锈剂的组次在第 12 个月时钢筋的自然电位值均小于  $-300$  mV。据此初步判定 BTA 阻锈剂比 DMEA 阻锈剂的阻锈效果更好。

### 3.2 钢筋的腐蚀面积率和失重率

混凝土试件于养护室标准养护(温度  $20 \pm 2$  °C,湿度 95% 以上)28 d,而后在自然条件下养护至 12 个月,劈裂试件,取出钢筋,并测得钢筋的腐蚀面积率和失重率。

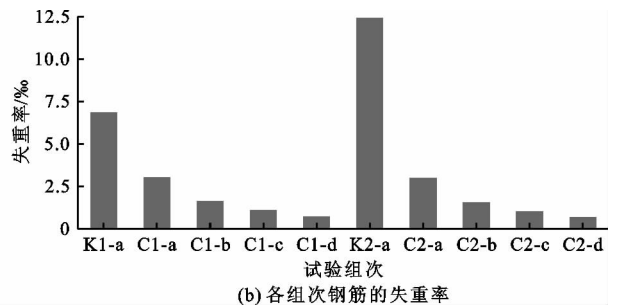
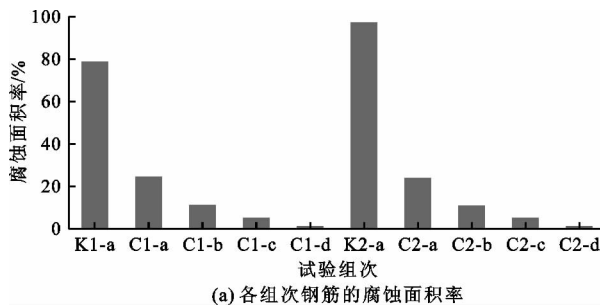
图 3 为 BTA 阻锈剂作用下各组次混凝土试件内钢筋的表面腐蚀面积率和失重率。



(a) 0.5%Cl<sup>-</sup>组(D1组)的自然电位图

(b) 1.0%Cl<sup>-</sup>组(D2组)的自然电位图

图 2 不同 Cl<sup>-</sup> 掺量和 DMEA 阻锈剂掺量组次钢筋的自然电位随时间变化曲线



(a) 各组次钢筋的腐蚀面积率

(b) 各组次钢筋的失重率

图 3 BTA 阻锈剂作用下各组次钢筋的腐蚀面积率与失重率

由图 3(a)可知,当  $\text{Cl}^-$  掺量不变时,钢筋的腐蚀面积率随阻锈剂掺量的增加而减小。观察 C1 组,当掺量比  $m(\text{BTA}):m(\text{Cl}^-) = 1$  时,钢筋的表面腐蚀面积率为 24.27%;而当  $m(\text{BTA}):m(\text{Cl}^-) = 4$  时,钢筋的表面腐蚀面积率为 1.12%,钢筋抗腐蚀能力均比对照组 K1 - a 组有了明显的改善。观察 C2 组,掺量比  $m(\text{BTA}):m(\text{Cl}^-) = 1$  时,钢筋腐蚀面积率为 23.92%,但当  $m(\text{BTA}):m(\text{Cl}^-) = 4$  时,腐蚀面积率仅为 1.02%。再比较 C1 组与 C2 组的腐蚀面积率,在相同的  $m(\text{BTA})$  与  $m(\text{Cl}^-)$  比值下,C2 组的腐蚀面积率均小于 C1 组,这说明当  $m(\text{BTA})$  与  $m(\text{Cl}^-)$  比值不变时,BTA 掺量的增加对阻锈效果有促进作用,且其掺量增加越多,阻锈效果越好。由图 3(b)可知,未掺入 BTA 阻锈剂的 K1 - a

组与 K2 - a 组钢筋失重率分别达到 6.83‰和 12.41‰,在掺入 BTA 阻锈剂后,钢筋抗锈蚀能力有了较大的提高,C1 - a 组和 C2 - a 组的钢筋失重率分别为 3.01‰和 2.98‰,且钢筋的失重率随着 BTA 阻锈剂掺量的增加而减小,说明阻锈效果逐渐提升。

图 4 为 DMEA 阻锈剂作用下各组次混凝土试件内钢筋的表面腐蚀面积率和失重率。

由图 4(a)可以看出,未掺入 DMEA 的 K1 - a 和 K2 - b 对照组的钢筋表面绝大部分被腐蚀。在两种  $\text{Cl}^-$  掺量下,钢筋的腐蚀面积率均在  $m(\text{DMEA}):m(\text{Cl}^-) = 3$  时到达最小,D1 - c 组的腐蚀面积率为 42.85%,D2 - c 组的腐蚀面积率为 42.78%。总体上看,所有组次的钢筋腐蚀面积率均超过了 40%,说明钢筋表面腐蚀程度较严重,DMEA

阻锈剂的阻锈效果有限。对比图 3(a)和 4(a)可见,在相同条件下,掺 DMEA 阻锈剂组次的钢筋表面腐蚀面积率比掺 BTA 阻锈剂大,如 C1-a 组的钢筋腐蚀面积率仅为 D1-a 组的 39.74%。

由图 4(b)可以看出,混凝土试件内掺入 DMEA 阻锈剂后,钢筋的抗锈蚀能力并没有很显著的提高,当  $m(\text{DMEA}):m(\text{Cl}^-)=3$  时,D1、D2 组的钢筋失重率相对达到最小;在  $\text{Cl}^-$  掺量与 DMEA 阻锈剂掺量比相同的条件下,D2 组的钢筋失重率与 D1 组的钢筋失重率差别不大。通过 D1、D2 组内比较可知,钢筋失重率并不随 DMEA 阻锈剂掺量的增加而明显下降。对比图 3(b)和 4(b)可见,在相同条件下,

DMEA 阻锈剂作用下钢筋的失重率要明显高于 BTA 阻锈剂,表明 DMEA 阻锈剂的阻锈效果并不理想。

### 3.3 线性极化法评价阴极型阻锈剂的效果

0.5%  $\text{Cl}^-$  掺量的水泥净浆试件在养护室标准养护(温度  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,湿度 95% 以上)28 d,而后置于自然条件养护至 3 个月,通过 C-view 软件拟合计算得到 Tafel 极化曲线结果。

图 5 为 0.5%  $\text{Cl}^-$  掺量的水泥净浆试件掺两种不同阴极型阻锈剂时,通过 C-view 软件拟合计算得到 Tafel 极化曲线图,横坐标为腐蚀电流密度  $I(\text{A}/\text{cm}^2)$  的对数,纵坐标为自腐蚀电位,反映了钢筋自腐蚀电位与不同阴极型阻锈剂掺量的关系。

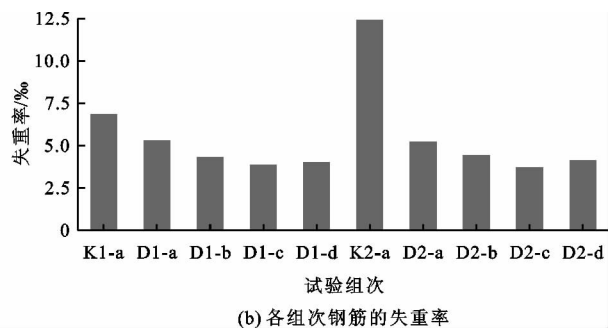
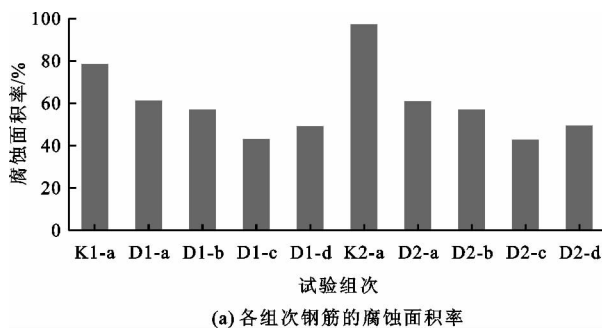


图 4 DMEA 阻锈剂作用下各组次钢筋的腐蚀面积率与失重率

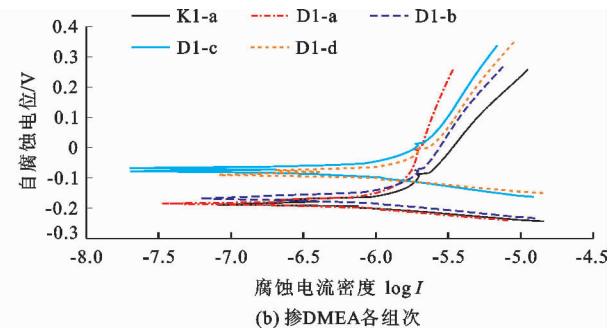
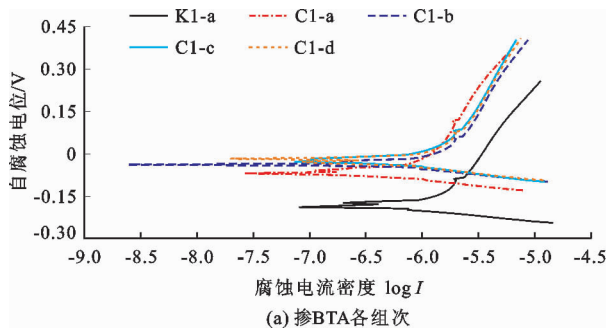


图 5 掺两种不同阴极型阻锈剂各组次钢筋的 Tafel 曲线(0.5%  $\text{Cl}^-$  掺量)

由图 5(a)可以看出,当  $\text{Cl}^-$  掺量为 0.5% 时,随着 BTA 阻锈剂掺量从 0.5% 增加至 2%,钢筋的自腐蚀电位逐渐向正向移动;随着 BTA 阻锈剂掺量与  $\text{Cl}^-$  掺量比例从 1:1 增大至 4:1,钢筋的自腐蚀电流密度逐渐增大,说明钢筋的锈蚀速率逐渐减缓。

由图 5(b)可以发现,当  $\text{Cl}^-$  掺量为 0.5% 时,随着 DMEA 阻锈剂掺量的增加,钢筋的自腐蚀电位逐渐正移,但在  $m(\text{DMEA})$  与  $m(\text{Cl}^-)$  比例从 3:1 增大至 4:1 时,自腐蚀电位向负方向有所移动,这个结果说明在  $m(\text{DMEA}):m(\text{Cl}^-)=3:1$  时,DMEA 阻锈剂的阻锈效果达到最佳,整体来看,在掺入 DMEA 阻锈剂后自腐蚀电位向正向移动的幅度不大。

图 5 表明,两种阴极型阻锈剂在阻锈机理上较为类似,但 BTA 阻锈剂的阻锈效果更好,这可能与其吸附速率以及有机物与钢筋接触时配位键作用力的大小有关。

### 3.4 交流阻抗谱法评价阴极型阻锈剂的效果

图 6 为掺阴极型阻锈剂时水泥净浆试件的电化学阻抗谱拟合采用的等效电路图,图 6(a)、6(b)分别为钢筋锈蚀前、后的等效电路图。图 6 中各符号的含义如下: $R_s$  为混凝土层的电阻; $R_1$  为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉积层的电阻; $R_2$  为钢筋的表面双电层传递电阻; $W$  为与扩散相关的电阻抗(Warburg 阻抗); $Q_1$  为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉积层的电容; $Q_2$  为钢筋表面孔隙液界

面双电层的电容<sup>[23-24]</sup>。

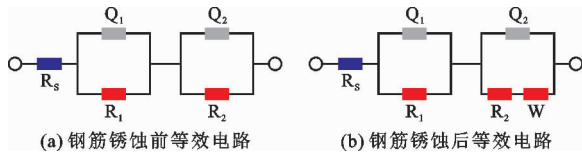


图6 水泥净浆试件掺阴极型阻锈剂时的 EIS 等效电路图

水泥净浆试件于养护室中标准养护(温度 20 ± 2 °C,湿度 95% 以上)28 d,然后在自然条件下养护至 28 d 和 90 d。

图7 为净浆试件自然养护至 28 d 和 90 d 时不同试验组次钢筋的 Nyquist 图。从拟合曲线来看,拟合效果良好,故等效电路图较为合理。

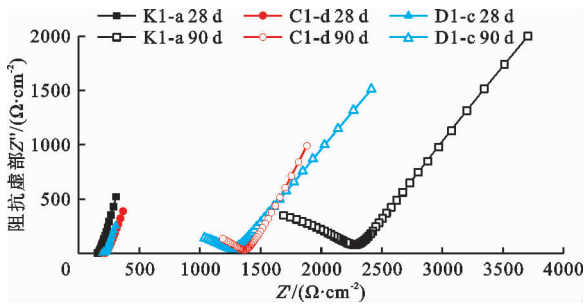


图7 净浆试件 28 d 和 90 d 龄期不同试验组次钢筋的 Nyquist 图

由图7 可见,在养护龄期为 28 d 时,K1 - a、C1 - d和 D1 - c 组次的 Nyquist 图中低频区圆弧接近于直线,说明 28 d 时钢筋处于钝化状态,钢筋还未发生锈蚀,等效电路图为图 6(a),没有 Warburg 扩散元件。在养护龄期为 90 d 时,上述各组低频区出现了倾角约为 45°的直线,等效电路图中出现了 Warburg 扩散元件,说明体系受扩散控制,钢筋发生了锈蚀,电阻值发生了改变。另外,养护 28 d 时,高频区和低频区由两个容抗

弧组成,其中低频区的容抗弧弧度均很小,说明此时钢筋均未被活化,钢筋未锈蚀。

### 3.5 XPS 分析

在 0.5% Cl<sup>-</sup> 掺量、1.5% 阻锈剂掺量的水泥净浆试件中放入钢筋圆片,并于 6 个月后破坏试件取出钢筋圆片,选择未锈蚀的钢筋圆片进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析。

图8 为钢筋钝化物的 XPS 扫描全谱线图,图中显示了钝化物的主要元素,横坐标为结合能,直接反映电子壳层/能级结构,纵坐标为相对光电子流强度,即 cps(counts per second)。

由图8 可知,BTA 阻锈剂作用下的钢筋钝化物主要由铁的氧化物组成,同时 N 峰明显凸起(图 8(a)),突增的 N 元素只可能来自 BTA,说明可能存在含 N 的化合物;DMEA 阻锈剂作用下的钢筋钝化物主要物质也基本是以铁的氧化物为主;而出现 C 元素衍射峰可能是因为碳钢表面自身成分所致(图 8(b)),虽然 DMEA 中含有 N 元素,但全谱中并未探测到 N 元素,说明该阴极型阻锈剂并没有参与钝化膜的组成,排除 C 元素来自 DMEA。另一方面钢筋钝化物表面可能受到空气中的二氧化碳的污染,因而不作为钢筋钝化物的成分进行讨论。由图8 还可以看出,Ca 元素峰值较高且有部分 Si 元素存在,说明钢筋表面可能残留未清理干净的水泥,也有可能是钢筋与水泥水化产物结合生成了复盐。图8 显示,内掺 BTA 时钢筋钝化物表面的 Fe 2p 和 N 1s 的结合能分别为 710.96 和 399.96 eV;内掺 DMEA 时钢筋钝化物表面的 Fe 2p 的结合能为 710.89 eV。

通过对图8(a)的拟合分峰,得到 BTA 阻锈剂作用下的钢筋钝化膜中 Fe 元素与 N 元素的 XPS 分峰图谱,如图9 所示。

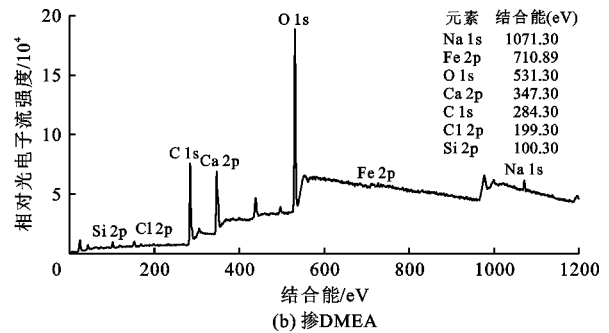
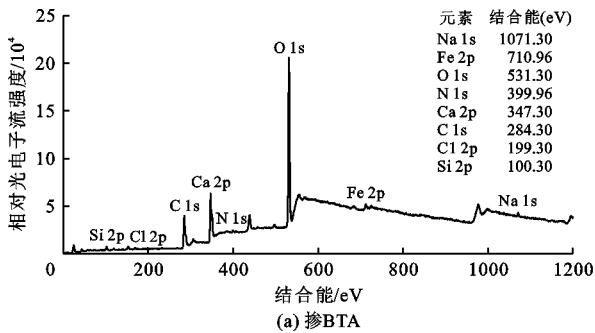


图8 掺两种不同阴极型阻锈剂的含氯盐水泥浆体中钢筋钝化物 XPS 全扫描图

通过对比图9(a)与 Fe 2p 的电子结合能表,可推测出 Fe 元素钝化物的主要成分有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、FeOOH 和 Fe<sup>3+</sup> - Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 其含量占比分别为

21.69%、14.89%、45.77% 和 17.65%。图9 (b) 为钝化膜表面 N 元素 XPS 图谱,通过对比 NIST 数据库中 N 1s 的能级谱,在峰型拟合之后,可知钢筋钝

化物中 N 1s 峰对应的分别为 N - Fe 键与 -NH - 键,相应的 N 1s 结合能分别为 400.79 和 399.08 eV, N - Fe 键与 -NH - 键的占比分别为 38.58%、61.42%,说明 BTA 阻锈剂是通过 N - Fe 键依附在

钢筋表面,形成一层致密的吸附膜从而阻隔  $\text{Cl}^-$ 。

通过对图 8(b)的拟合分峰,得到 DMEA 阻锈剂作用下的钢筋钝化膜中 Fe 元素的 XPS 分峰图谱,如图 10 所示。

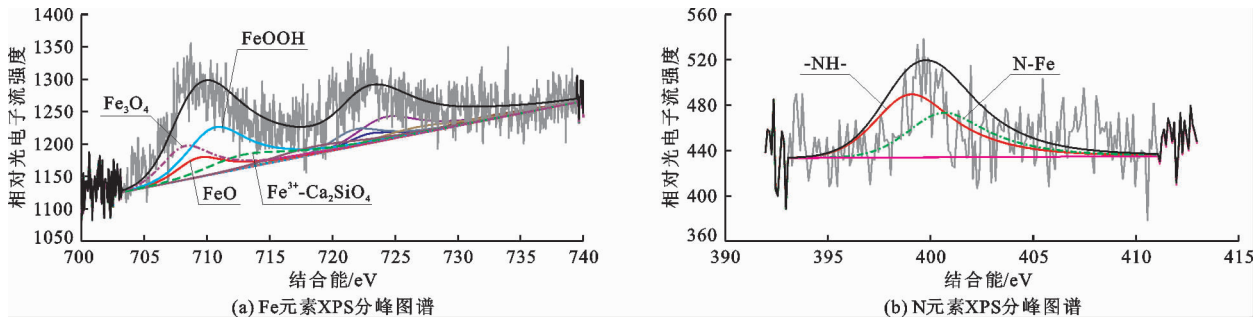


图9 BTA 作用下钢筋钝化膜中 Fe 元素和 N 元素的 XPS 分峰图谱

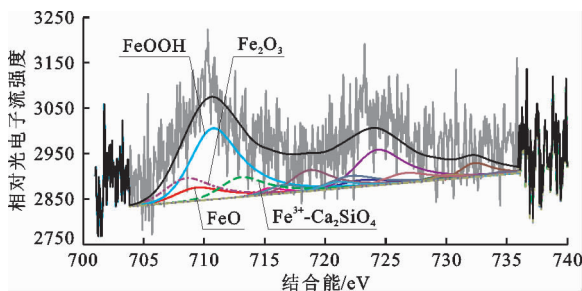


图10 DMEA 作用下钢筋钝化膜中 Fe 元素的 XPS 分峰图谱

通过对比图 10 与 Fe 2p 的电子结合能表,可推测出钢筋钝化膜表面 Fe 元素钝化物的主要成分由 FeO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、FeOOH 和  $\text{Fe}^{3+} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  组成,其含量占比分别为 10.04%、16.50%、59.26%、14.20%。说明 DMEA 作用下钢筋表层 Fe 的钝化膜成分中 FeOOH 最多,相对含量明显高于 BTA,而相比于 FeOOH 而言,Fe 的氧化物的致密程度更高,同时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  虽然稳定,但其致密程度低于同为氧化物的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,说明在 DMEA 作用下钢筋钝化膜的致密程度并不理想,低于同为阴极型阻锈剂的 BTA,这与前文中阻锈性能测试得出的 DMEA 阻锈性能较差的结论相符合。从机理上看,DMEA 阻锈剂也是通过在钢筋表面吸附成膜从而阻止钢筋锈蚀。

## 4 结 论

(1)在含氯盐的钢筋混凝土中,未掺入阴极型阻锈剂的钢筋锈蚀状况较严重,在掺入阴极型阻锈剂后,钢筋的阻锈性能得到明显提高,且基本遵循阻锈剂掺量越大,则阻锈性能越好的规律。

(2)在养护龄期与 BTA、DMEA 两种阴极型阻锈剂掺量相同的条件下,BTA 阻锈剂的阻锈性能明

显优于 DMEA 阻锈剂。

(3)阴极型阻锈剂在钢筋表面逐渐形成致密的吸附膜,所以阴极型阻锈剂的后期阻锈效果越来越好。但尚需研究其吸附速率与阻锈剂掺量的关系以及吸附膜成形稳定的临界时间。

## 参考文献:

- [1] 陈思孝,王波涛. 严重腐蚀环境下桥梁混凝土结构耐久性研究[J]. 铁道工程学报,2018,35(12):26-30.
- [2] RECUPERO A, SPINELLA N. Experimental tests on corroded prestressed concrete beams subjected to transverse load[J]. Structural Concrete, 2019, 20(6): 2220-2229.
- [3] 徐立,庞明伟,李潇南,等. 钢筋位置和钢筋排布对钢筋混凝土梁锈胀规律的影响[J]. 材料保护,2020,53(1):106-113.
- [4] 郑新亮,谢毅,高爽. 腐蚀环境对钢筋混凝土桥墩的抗震性能影响分析[J]. 公路工程,2019,44(6):94-97+146.
- [5] 陈梦成,杨超,谢国强,等. 氯盐环境下钢筋混凝土梁的黏结试验研究[J]. 铁道学报,2019,41(8):84-93.
- [6] 陈蓓,李响,张兴师. 防腐阻锈剂对混凝土性能影响试验研究[J]. 硅酸盐通报,2017,36(5):1790-1795.
- [7] PAN Chonggen, JIN Weiliang, MAO Jianghong, et al. Influence of reinforcement mesh configuration for improvement of concrete durability [J]. China Ocean Engineering, 2017, 31(5): 631-638.
- [8] 朱海威,余红发,麻海燕. 阻锈剂对海洋环境下混凝土中钢筋腐蚀影响的电化学研究[J]. 东南大学学报(自然科学版),2020,50(1):109-119.
- [9] 刘梁,徐云泽,王晓娜,等. 碳钢焊缝在混凝土孔隙液中的优先腐蚀行为与亚硝酸盐缓蚀剂作用效果[J]. 材料导报,2017,31(18):119-124+130.

(下转第 178 页)

- [16] 张豪,许四法. 基于经验模态分解和遗传支持向量机的多尺度大巴变形预测[J]. 岩石力学与工程学报, 2011,30(S2):3681-3688.
- [17] 邓冬梅,梁焯,王亮清等. 基于集合经验模态分解与支持向量机回归的位移预测方法:以三峡库区滑坡为例[J]. 岩土力学,2017,38(12):3660-3669.
- [18] HUANG Guangbin, ZHU Quanying, MAO Kezhi, et al. Can threshold networks be trained directly [J]. IEEE Transactions on Circuits & Systems II: Express Briefs, 2006, 53(3): 187-191.
- [19] LEUENBERGER M, KANEVSKI M. Extreme Learning Machines for spatial environmental data[J]. Computers & Geosciences, 2015, 85: 64-73.
- [20] PARPINELLI R S, LOPES H S, FREITAS A A. Data mining with an ant colony optimization algorithm [J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2002, 6(4): 321-332.
- [21] PARGETT D M, ARDEMA M D. Flight path optimization at constant altitude [J]. Journal of Guidance, Control, and Dynamics, 2007, 30(4): 1197-1201.

(上接第 171 页)

- [10] 杭美艳,李响,路兰. 防腐阻锈剂对水泥胶砂性能影响[J]. 硅酸盐通报,2017,36(2):718-722.
- [11] 陈云翔,冯丽娟,蔡建宾,等. 新型复配阻锈剂在混凝土模拟液和试块中对钢筋锈蚀的抑制[J]. 中国腐蚀与防护学报,2018,38(4):343-350.
- [12] 陈逸群,左俊卿,房霆宸,等. 阳离子型混凝土阻锈剂防腐性能研究[J]. 混凝土与水泥制品,2019(11):9-11+16.
- [13] 蒋林华,姜少博,王珠银,等. 核酸阻锈剂在模拟混凝土孔溶液中对钢筋的阻锈作用[J]. 建筑材料学报,2017,20(6):870-875.
- [14] 周霄骋,石亮,蔡景顺,等. 混凝土模拟孔溶液中羧胺阻锈剂对碳钢的阻锈行为研究[J]. 新型建筑材料,2019,46(8):68-72.
- [15] WANG Penggang, WANG yuan, ZHAO Tiejun, et al. Effectiveness protection performance of an internal blending organic corrosion inhibitor for carbon steel in chloride contaminated simulated concrete pore solution [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2020, 18(3): 116-128.
- [16] RYU H S, SHIN S H, LEE H S. An experimental study on the resistance to penetration of harmful ions in surface coatings material containing organic corrosion inhibitor [J]. Journal of the Korea Institute of Building Construction, 2017, 17(2): 157-166.
- [17] 潘崇根,李伊伊,舒咚咚,等. 迁移型阻锈剂在钢筋混凝土中的研究进展[J]. 材料导报,2016,30(13):145-151.
- [18] 宋屹林,姚森元,舒海斌,等. 迁移型阻锈剂在既有混凝土结构中阻锈作用研究[J]. 宁波大学学报(理工版),2020,33(1):95-100.
- [19] 陈明实,孙丛涛,于景飞. 钢筋阻锈剂在混凝土中的阻锈机理[J]. 混凝土,2015(6):80-83.
- [20] 马世豪,李伟华,郑海兵,等. 钢筋阻锈剂的阻锈机理及性能评价的研究进展[J]. 腐蚀与防护,2017,38(12):963-968.
- [21] RYU H S, SINGH J K, YANG H M, et al. Evaluation of corrosion resistance properties of N, N' - Dimethyl lethanolamine corrosion inhibitor in saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution with different concentrations of chloride ions by electrochemical experiments [J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 223-231.
- [22] 周霄骋,石亮,蔡景顺,等. 有机阻锈剂对应力加载 HRB400 钢筋锈蚀行为的影响[J]. 建筑材料学报,2020,23(6):1416-1423.
- [23] 柳俊哲,邢锋,张振文,等. 混凝土中钢筋腐蚀的测定与评价方法[J]. 材料导报,2008(10):80-83.
- [24] 施锦杰,孙伟. 等效电路拟合钢筋锈蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2011,23(5):387-392.