

环境效应与防护

杂散电流下新型阻锈剂对混凝土中
氯离子扩散的影响

张开宇, 孙齐磊, 种溪, 英鲁军, 南洪友

(山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

摘要: **目的** 探寻混凝土在杂散电流和氯离子耦合作用下的腐蚀规律, 研究新型阻锈剂的阻锈性能。**方法** 运用电通量法和 RCM 法, 对 20 V 杂散电流作用下, 混凝土的抗氯离子渗透性能进行表征, 设置空白组对照实验, 对添加阻锈剂后, 混凝土的抗氯离子渗透性能进行效果评价。**结果** 在杂散电流和氯离子的共同作用下, 混凝土结构腐蚀的倾向将变大, 并且会加速腐蚀反应的进行。混凝土结构在通电 48 h 后, 其电通量高达 5778.67 C。与空白组相比, 添加阻锈剂混凝土试块的氯离子扩散系数下降 45.62%。**结论** 添加 4%阻锈剂的混凝土试块有着较好的抵抗氯离子渗透的能力。

关键词: 杂散电流和氯离子耦合作用; 新型阻锈剂; 电通量法; RCM 法

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.04.015

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)04-0090-06

Effect of New Rust Inhibitor on Chloride Diffusion in Concrete under Stray Current

ZHANG Kai-yu, SUN Qi-lei, CHONG Xi, YING Lu-jun, NAN Hong-you

(School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the corrosion regularity of concrete under the coupling action of stray current and chloride ion and study the rust resistance of the new type of rust inhibitor. The penetration resistance of the chloride ion in concrete under the action of 20V stray current was characterized by electric flux method and RCM method, and a comparative experiment was set up to evaluate the effect of the new type of rust inhibitor on the penetration resistance of concrete chloride ion. Under the coupling action of stray current and chloride ion, the corrosion tendency of concrete structure became larger to accelerate the corrosion reaction. After 48 hours of electrification, the measured electric flux of concrete structure reached 5778.67C. Compared with blank group, the chloride diffusion coefficient of concrete blocks with rust inhibitor decreased by 45.62%. The concrete blocks with 4% rust inhibitor have better resistance to chloride ion penetration.

KEY WORDS: coupling action of stray current and chloride ion; new rust inhibitor; electric flux method; RCM method

收稿日期: 2019-09-12; 修订日期: 2019-10-21

Received: 2019-09-12; Revised: 2019-10-21

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目 (J14LA54)

Fund: Science and Technology Program of Colleges and Universities in Shandong Province (J14LA54)

作者简介: 张开宇 (1993—), 男, 在读研究生, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Kai-yu (1993—), Male, Graduate student, Research focus: corrosion and protection of materials.

通讯作者: 孙齐磊 (1977—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Corresponding author: SUN Qi-lei (1977—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

随着人们生活节奏的加快,对快速城市交通也提出了更高的要求,因此大量轻轨、高铁投入建设。它们大多采用直流电供应系统,而在列车的运行过程中,因为载荷、速度的不同,流经轨道的电流差异有所改变。虽然大部分电流都会经过行走轨回到变电站的负极,但还是有一小部分电流会泄漏到土壤中去,这部分电流被称为杂散电流^[1]。氯离子的存在是造成钢筋腐蚀的重要原因,它会到达钢筋表面,对钢筋造成锈蚀。然而当杂散电流流经的区域存在钢筋混凝土结构的建筑或者设施时,在钢筋混凝土内就会形成一个强电场,它会加速氯离子通过混凝土向钢筋表面传输的速度,破坏钢筋表面保护膜,并加速钢筋的腐蚀过程,使混凝土结构性能受损严重,从而减少混凝土结构的服役年限^[2]。

混凝土本身是一种多相复合的碱性材料,在混凝土养护过程中,混凝土孔隙中不断发生水化反应,生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液会使混凝土钢筋周围的 pH 值达到 12.5 以上,此时钢筋处于钝化状态。在杂散电流达到一定强度时,定向移动的电流会导致钢筋阴、阳极电位发生偏移,破坏钝化膜,产生腐蚀^[3]。钢筋开始腐蚀时,生成的氢氧化亚铁会在钢筋表面堆积,使得钢筋与混凝土之间产生压应力,长期以往,会造成混凝土内部开裂^[4]。除此之外,杂散电流还会对混凝土内部结构造成严重影响,使得氯离子更加容易通过混凝土孔隙,到达钢筋表面^[5]。近年来,人们对阻锈剂也开展了不少研究。张大利、王元等人^[6]制备了一种迁移型阻锈剂,经研究发现,这种迁移型阻锈剂可以改善混凝土结构性能,提高它的抗渗、抗冻、抗碳化性。王晓彤等^[7]通过研究发现,氨基醇类阻锈剂可以通过在钢筋表面成膜和增加混凝土的密实度来阻止或减缓钢筋的腐蚀,但对碳化的钢筋混凝土的阻锈效果较差。蒋林华等人^[8]利用 X 射线光电子能谱分析了核酸类阻锈剂在钢筋表面的成膜特性,并确定了这种阻锈剂在混凝土模拟液中的最佳掺量。郭星星等人^[9]针对有机型阻锈剂的作用效果进行了探究,研究发现,含氨基酮分子的阻锈剂不仅可以在钢筋表面形成完整而又稳定的保护膜,而且可以提高混凝土结构的耐久性。

目前针对杂散电流的防治,关于阻锈剂方面展开的研究较少,人们大多利用“排流法”疏散土壤中的杂散电流,以起到防止钢筋混凝土结构腐蚀的效果。评价混凝土抗氯离子渗透性的方法有很多,常使用电通量法和 RCM 法来进行试验研究^[10]。文中主要根据现阶段混凝土结构的服役环境,通过设计对照实验,研究杂散电流下新型阻锈剂对混凝土抵抗氯离子渗透扩散性的影响。

1 试验

1.1 材料

混凝土采用 C40 标准设计,混凝土成分配合比见

表 1,混凝土模具采用 $\phi 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 试模。待浇筑、振捣成形 24 h 后拆模,在标准养护箱内养护 28 d 进行试验。为避免浮浆层及试样部分脱落给试验结果带来的影响,混凝土试件在试验前 7 d 加工成标准尺寸的试件。上下分别切割 25 mm 的混凝土,截取长度为 $(50\pm 5)\text{ mm}$ 的圆柱体试样。试验前采用 CABR-BSY 型混凝土智能真空饱水仪进行真空饱水处理,氯离子抗渗性实验采用中国建科院研制生产的 CABR-RCM6 混凝土氯离子扩散系数&电通量联合测定仪。

表 1 混凝土配合比
Tab.1 Mix proportion of concrete

水泥	标准砂	石子	水	减水剂
463	52	509	200	0.83

阻锈剂采用十二烷基磺酸钠、二乙醇胺、四硼酸钠,将三种成分复配后使用,掺量为水泥质量的 4%,具体配比见表 2。

表 2 阻锈剂配合比
Tab.2 Mix proportion of rust inhibitor

A 二乙醇胺/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	B 十二烷基磺酸钠/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C 四硼酸钠/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
30	300	300

杂散电流模拟采用 MS-3010D 直流稳压电源,输出电流范围为 0~10 A,输出电压为 0~30 V。电通量法试验溶液采用质量分数为 3.0%NaCl 溶液和 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液。RCM 法试验阴极溶液采用质量分数为 10%的 NaCl 溶液,阳极溶液为 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液,显色指示剂为 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液。应提前配置好溶液,并在室温下密封保存^[11]。

1.2 方案

混凝土在制作过程中掺入 4%的阻锈剂成分,待 28 d 养护完成后,进行饱水处理,并放置于有机玻璃试验箱内进行杂散电流试验。试验溶液为含有 3%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,杂散电流选用 30 V 的直流电,三组试验通电时间分别为 12、24、48 h,并设置空白组试验进行对比分析。试验结束后,将混凝土试块沿轴向劈开,并喷涂硝酸银溶液,按图 1 所示计算扩散深度。

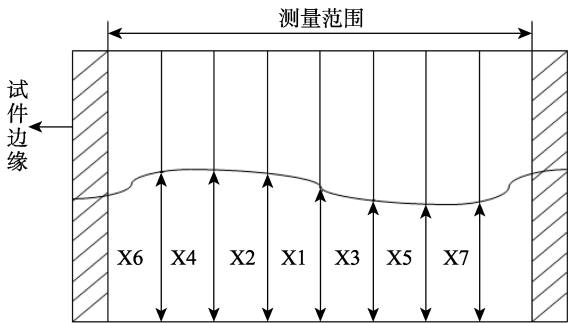


图 1 显色分界线位置编号

Fig.1 Number of color line location

1.3 氯离子渗透性评价指标

依据 JGJ/T 193—2009《混凝土耐久性检验评定标准》，按照表 3 进行渗透性评定。

表 3 混凝土试块氯离子渗透性评价指标
Tab.3 Evaluation index for chloride ion permeability in concrete block

氯离子渗透 扩散性	通过电量/C	扩散系数/ ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
高	>4000	>4.5
中	2000~4000	3.5~4.5
低	1000~2000	2.5~3.5
很低	500~1000	1.5~2.5
可忽略	<500	<1.5

2 结果与分析

2.1 电通量法测定氯离子渗透试验

添加和未添加阻锈剂的混凝土试块在不同通电时间的实时电流如图 2 所示。

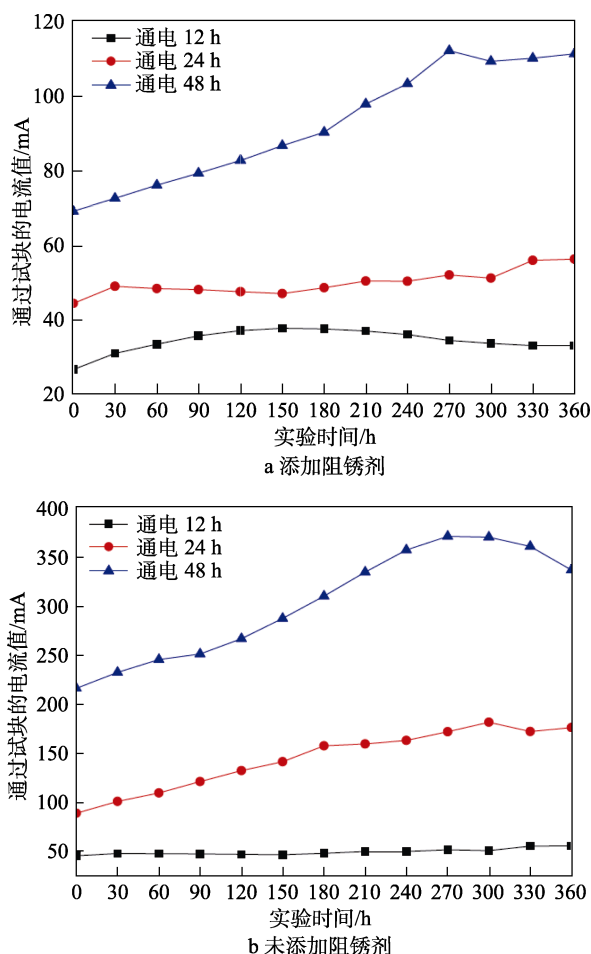


图 2 添加和未添加阻锈剂混凝土试块的电流值
Fig.2 Current of concrete block with (a) and without (b) rust inhibitor

混凝土试件的总库伦电通量计算公式为：

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \cdots + 2I_t + 2I_{300} + 2I_{330} + I_{360}) \quad (1)$$

式(1)中： Q 为通过混凝土试件的总库伦值，C； I_0 为初始电流，精确到 0.001A； I_t 为在 t 时间的电流，精确到 0.001A。

计算所得的总库伦值应换算为通过试件直径为 95 mm 的电通量值，换算公式为：

$$Q_s = Q_x \times \left(\frac{95}{x}\right)^2 \quad (2)$$

式(2)中： Q_s 为通过直径为 95 mm 试件的电通量，C； Q_x 为通过直径为 x mm 试件的电通量，C。

从图 4 可以看出，在通电 12、24、48 h 后，与未添加阻锈剂的混凝土试块相比，添加阻锈剂混凝土试块的电通量比分别减小了 30.1%、62%、68.77%。随着通电时间的增长，阻锈剂作用效果更加明显，说明添加 4%阻锈剂的混凝土试块抵抗氯离子渗透的能力较好。对照氯离子渗透判定指标来看，添加了阻锈剂的混凝土试块在通电 12、24 h 时，电通量分别为 677.84、1078.80 C。对照表 3 可以看出，此时混凝土中氯离子的渗透扩散性一直处于较低的状态。未添加阻锈剂的混凝土试块在通电 24 h 后，其氯离子的渗透性已经达到中等程度。在通电 48 h 后，电通量已经达到 5778.67 C。此时氯离子可以迅速通过混凝土孔隙，到达钢筋表面，使钢筋混凝土结构产生严重的腐蚀。由于氯离子具有离子电导性，导致混凝土试块的电阻率大大下降，加速了腐蚀反应的进行^[12]。

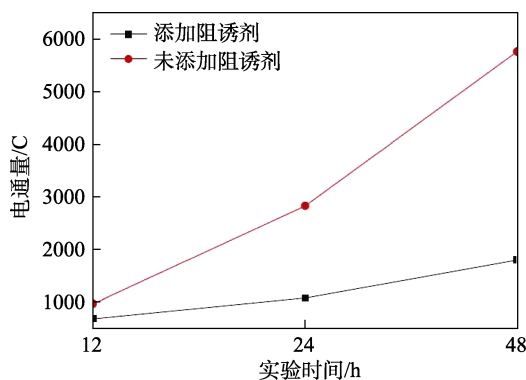


图 4 电通量试验结果
Fig.4 Electric flux test results

由图 5 可以看出，在杂散电流作用下，未添加阻锈剂的混凝土试块在通电 12 h 后，表面出现部分泛白区域。这是因为在杂散电流电场作用下，会促使混凝土中的 Ca^{2+} 向外迁移，致使水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解。在和空气的接触下，与 H_2O 和 CO_2 生成 CaCO_3 沉淀，并附着在混凝土表面。混凝土内的 pH 值也随着 Ca^{2+} 的流失而下降，造成混凝土内部疏松。随着通电时间的增长，最终导致混凝土结构腐蚀。在通电时间达到 48 h 后，混凝土表面已经出现明显的裂痕。这是因为在杂散电流的作用下，氯离子的渗透能力变得更强，随着氯离子含量的增加，会对混凝土材料造成

严重的腐蚀。除此之外，腐蚀产物在混凝土内产生内应力，随着时间的增长，混凝土试块表面脱落严重，最终导致混凝土开裂^[13]。添加阻锈剂的混凝土试块，在 0~24 h 内无腐蚀情况发生。这是因为阻锈

剂中的氨基醇类物质会与 Ca^{2+} 反应，生成胶状物质，填充混凝土孔隙，使得氯离子难以通过渗透或毛细吸收作用渗透到混凝土内部，阻止氯离子对混凝土结构造成腐蚀^[14]。

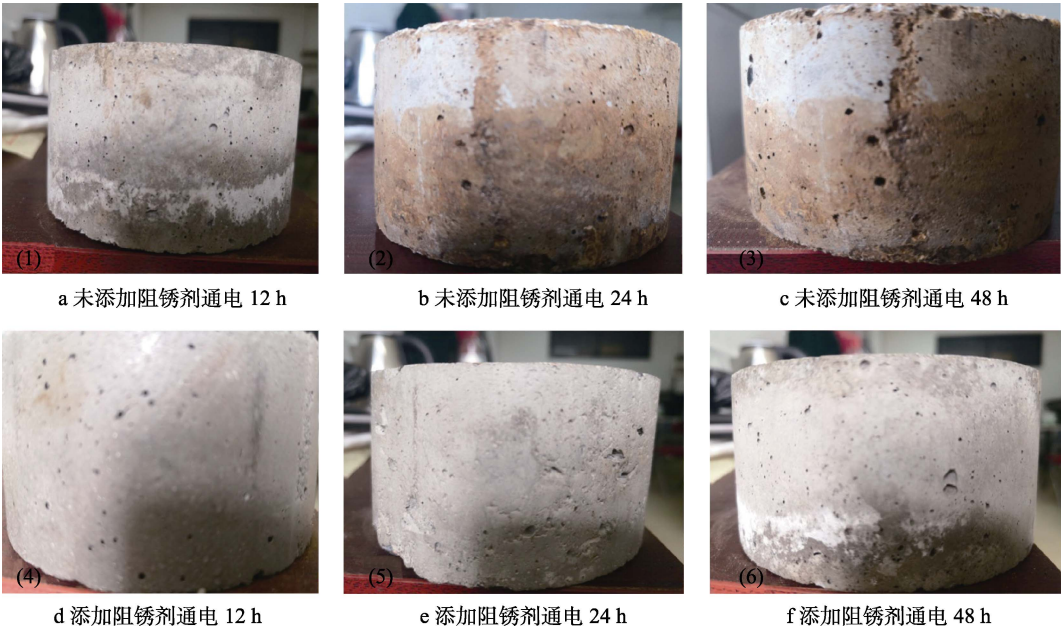


图 5 不同条件下混凝土的腐蚀情况对比

Fig.5 Concrete corrosion in contrast under different conditions: a) without rust inhibitor and electrified for 12 h; b) without rust inhibitor and electrified for 24 h; c) without rust inhibitor and electrified for 48 h; d) with rust inhibitor and electrified for 12 h; e) with rust inhibitor and electrified for 24 h; f) with rust inhibitor and electrified for 48 h

2.2 氯离子电迁移试验

内掺阻锈剂的混凝土试块，养护 28 d 后，在 20 V 杂散电流下作用 24 h，然后进行氯离子电迁移试验，

并设置对照组。依据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》，在同一条件下取 3 个平行试块进行试验，最后取其算术平均值作为测定值，试验参数见表 4。

表 4 RCM 试验参数
Tab.4 RCM test parameters

试验参数	添加阻锈剂			未添加阻锈剂		
	试件①	试件②	试件③	试件①	试件②	试件③
30 V 电压 I_0/mA	10.16	10.94	11.01	13.52	12.77	13.21
组电流初始值/ mA		10.7			13.17	
组试验电压值/ V	60	60	60	60	60	60
组试验持续时间/ h		48			48	
试件厚度/ mm	50.1	51.2	50.8	51.3	50.4	51.6
平均电流/ mA	20.31	20.16	21.39	49.81	52.32	51.99
阳极溶液温度/ $^{\circ}\text{C}$	24.1	23.5	23.7	24.5	23.7	25
试件渗透深度/ mm	22.11	18.2	20.3	37.2	36.7	38
RCM 值/ $(10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.58	2.33	2.52	4.56	4.41	4.72
组 RCM 值/ $(10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		2.48			4.56	

混凝土氯离子迁移系数计算公式为：

$$D_{\text{RCM}} = \frac{0.0239(273 + \theta)L}{(U - 2)t} \left(X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + \theta)LX_d}{U - 2}} \right)$$

(3)

式 (3) 中： D_{RCM} 为混凝土非稳态氯离子扩散系数，精确到 $0.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ； U 为所用电压的绝对值， V ； θ 为阳极溶液的初始温度和结束温度的平均值， $^{\circ}\text{C}$ ； L 为试件厚度，精确到 0.1 mm ； X_d 为氯离子渗透深度的平均值，精确到 0.1 mm ； t 为试验持续时间， h 。

根据 RCM 试验结果, 并对照混凝土试块氯离子渗透性评价指标可以看出, 添加阻锈剂的混凝土试块的氯离子扩散系数为 $2.48 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 未添加阻锈剂的混凝土试块的氯离子扩散系数为 $4.56 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。这说明在杂散电流的作用下, 添加阻锈剂后的混凝土试块抵抗氯离子渗透的性能较好, 其抑制氯离子侵蚀的效率高达 45.62%。这是因为阻锈剂中的有效成分具有疏水性, 并且氨基醇类物质可以进一步促进水化作用, 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 阻塞混凝土内孔隙, 从而使氯离子向混凝土内的扩散受到抑制, 所以新型阻锈剂在一定程度上抑制了氯离子的传输, 降低了氯离子迁移系数。

依据 JGJ/T 193—2009《混凝土耐久性检验评定标准》, 试验测得的添加阻锈剂混凝土试块的氯离子扩散系数 D_{RCM} 在 $1.5 \times 10^{-12} \sim 2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内, 说明此时氯离子在混凝土内的扩散渗透性很弱。

3 结论

1) 杂散电流和氯离子的共同作用会加速腐蚀反应的进行。杂散电流作用 48 h 后, 未添加阻锈剂混凝土试块的电通量高达 5778.67 C, 氯离子扩散系数为 $4.56 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 此时氯离子在混凝土中的渗透扩散性很强。

2) 在杂散电流作用 12、24、48 h 后, 与未添加阻锈剂的试验数据相比, 添加阻锈剂混凝土试块的电通量分别减小了 30.1%、62%、68.77%, 随着通电时间的增长, 阻锈剂作用效果更加明显。在杂散电流作用 24 h 后, 与未添加阻锈剂的试验数据相比, 添加阻锈剂混凝土试块的氯离子扩散系数下降 45.62%, 说明添加 4%阻锈剂的混凝土试块抵抗氯离子渗透的能力较好。这是因为阻锈剂中的氨基醇类物质会与 Ca^{2+} 反应, 生成胶状物质, 填充混凝土孔隙, 使得氯离子难以通过渗透或者毛细吸收作用渗透到混凝土内部, 阻止氯离子对混凝土结构造成腐蚀。

参考文献:

- [1] 宋吟蔚, 王新华, 何仁洋, 等. 埋地钢质管道杂散电流腐蚀研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(8): 515-518.
SONG Yin-wei, WANG Xin-hua, HE Ren-yang, et al. Status in Research on Stray-current Corrosion of Buried Steel Pipelines[J]. Corrosion and Protection, 2009, 30(8): 515-518.
- [2] 杜应吉. 地铁工程混凝土耐久性研究与寿命预测[D]. 南京: 河海大学, 2005.
DU Ying-ji. The Subway Engineering Concrete Durability Research and Life Prediction[D]. Nanjing: Hohai University, 2005.
- [3] 施锦杰, 孙伟. 混凝土中钢筋锈蚀研究现状与热点问题分析[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1753-1764.
SHI Jin-jie, SUN Wei. Recent Research on Steel Corrosion in Concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(9): 1753-1764.
- [4] 杜荣归, 刘玉, 林昌健. 氯离子对钢筋腐蚀机理的影响及其研究进展[J]. 材料保护, 2006, 39(6): 45-50.
DU Rong-gui, LIU Yu, LIN Chang-jian. Effect of Chlorine Ions on the Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete[J]. Materials Protection, 2006, 39(6): 45-50.
- [5] 干伟忠, 高明赞. 杂散电流对钢筋混凝土结构耐久性的影响[J]. 混凝土, 2009(6): 21-24.
GAN Wei-zhong, GAO Ming-zan. Effects of Stray Current on Reinforced Concrete Durability[J]. Concrete, 2009(6): 21-24.
- [6] 张大利, 王元, 吕晶, 等. 新型渗透迁移型阻锈剂对混凝土耐久性影响试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2012(1): 5-8.
ZHANG Da-li, WANG Yuan, LV Jing, et al. Study on New Type of Osmosis Migration Type Rust and Corrosion Inhibitor Experimental the Influence on the Durability of Concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2012(1): 5-8.
- [7] 王晓彤, 孙丛涛, 程火焰. 氨基醇类阻锈剂的阻锈机理[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 84-88.
WANG Xiao-tong, SUN Cong-tao, CHENG Huo-yan. Inhibition Mechanism of Amino Alcohol Corrosion Inhibitors[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2017, 36(1): 84-88.
- [8] 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.
JIANG Lin-hua, JIANG Shao-bo, WANG Zhu-yin, et al. Corrosion Inhibition Effect of Nucleic Acid Corrosion Inhibitor on Rebar in Simulated Concrete Pore Solutions[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 870-875.
- [9] 郭星星, 田砾, 王鹏刚, 等. 有机防护型阻锈剂对混凝土耐久性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 134-138.
GUO Xing-xing, TIAN Li, WANG Peng-gang, et al. Effect of an Organic Protective Corrosion Inhibitor on Durability of Concrete[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2017, 36(1): 134-138.
- [10] 罗立红. 掺和料对混凝土电通量和 RCM 扩散系数相关性的影响[J]. 交通运输研究, 2014, 42(12): 132-135.
LUO Li-hong. Influence of Mineral Admixtures on Correlation of Concrete Dielectric Flux and RCM Diffusion Coefficient[J]. Transportation Standardization, 2014, 42(12): 132-135.
- [11] 何富强, 史才军, 元强, 等. 硝酸银显色法检测混凝土中氯离子的迁移[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1229-1234.

- HE Fu-qiang, SHI Cai-jun, YUAN Qiang, et al. AgNO_3 Colorimetric Method Used for Measuring Chloride Migration in Concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(7): 1229-1234.
- [12] 吴立朋, 阎培渝. 混凝土保护层抗氯离子渗透性现场测试方法影响因素研究[J]. 混凝土, 2010(11): 3-4.
- WU Li-peng, YAN Pei-yu. Factors Affecting the Results of In-situ Chloride Ion Migration Test for Covercrete[J]. Concrete, 2010(11): 3-4.
- [13] 钱琪锦. 浅谈钢筋混凝土结构的腐蚀及预防[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(5): 72-73.
- QIAN Qi-jin. Corrosion and Prevention of Reinforced Concrete Structure[J]. Total Corrosion Control, 2017, 31(5): 72-73.
- [14] 蒙玮, 庄庆平, 汪兴达, 等. 复合氨基醇类钢筋阻锈剂阻锈效果及对混凝土性能影响研究[J]. 建材世界, 2013, 34(3): 5-8.
- MENG Wei, ZHUANG Qing-ping, WANG Xing-da, et al. Anti-corrosion Effects of Corrosion Inhibitor Admixtures Containing the Complexing Amino Alcohols and Influence Researches on Concrete Performances[J]. The World of Building Materials, 2013, 34(3): 5-8.