

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520101151612

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钢筋混凝土腐蚀控制中探针技术及多功能
钢筋缓蚀剂的研究

Study on Probe Techniques and a Multi-functional Inhibitor
for Corrosion Control of Reinforcing Steel in Concrete

王 静 静

指导教师姓名: 林 昌 健 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2 0 1 3 年 6 月

论文答辩日期: 2 0 1 3 年 6 月

学位授予日期: 2 0 1 3 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2013年6月

**Study on Probe Techniques and a Multi-functional Inhibitor
for Corrosion Control of Reinforcing Steel in Concrete**



A Dissertation Submitted to the Graduate school in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Degree of

Master of Science

By

Jing-Jing Wang

Directed by Prof. Chang-Jian Lin

Department of Chemistry

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 钢筋混凝土的耐久性	1
1.2 混凝土中钢筋的腐蚀	3
1.2.1 钢筋腐蚀的特点	3
1.2.2 钢筋的腐蚀机理	4
1.3 混凝土中钢筋腐蚀的无损检测技术	7
1.3.1 半电池电位法	8
1.3.2 混凝土电阻率检测法	9
1.3.3 线性极化电阻法	10
1.3.4 动电位阳极极化曲线法	10
1.3.5 电化学交流阻抗谱	12
1.3.6 电化学噪音	12
1.3.7 阵列电极技术	13
1.4 混凝土结构中钢筋的保护措施	14
1.4.1 使用耐腐蚀钢筋或耐腐蚀涂层的钢筋	15
1.4.2 混凝土表面处理	15
1.4.3 阴极保护	16
1.4.4 电化学处理	16
1.4.5 添加缓蚀剂	17
1.5 本论文的研究设想	18
参 考 文 献	20
第二章 pH/Cl⁻复合探针技术研究混凝土电化学除氯作用下钢筋腐 蚀行为	29

2.1 引言	29
2.2 实验	30
2.2.1 pH/Cl ⁻ 复合探针的制备	30
2.2.2 混凝土试样的制备	30
2.2.3 电化学除氯	31
2.2.4 电化学测试	32
2.3 结果与讨论	32
2.3.1 pH/Cl ⁻ 复合探针的性能表征	32
2.3.2 混凝土孔隙液中 Cl ⁻ 浓度和 pH 值的变化	37
2.3.3 电化学除氯对混凝土中钢筋腐蚀行为的影响	40
2.4 结论	42
参 考 文 献	44
第三章 一维阵列电极技术研究混凝土中钢筋腐蚀行为	46
3.1 引言	46
3.2 实验	47
3.2.1 Fe-Ag/AgCl 阵列电极的制备	47
3.2.2 模拟混凝土试样的制备	48
3.2.3 阵列电极电位测试	49
3.3 结果与讨论	50
3.3.1 Ag/AgCl 探针的 Cl ⁻ 响应	50
3.3.2 Fe-Ag/AgCl 阵列电极在混凝土中的稳定性	52
3.3.3 混凝土中的 Cl ⁻ 渗透和钢筋腐蚀	53
3.3.3.1 普通混凝土试样	53
3.3.3.2 含 2%NaNO ₂ 缓蚀剂的混凝土	54
3.4 结论	57
参 考 文 献	58
第四章 多功能型缓蚀剂对模拟碳化混凝土孔隙液中钢筋的缓蚀作用研究	60
4.1 引言	60
4.2 实验	61

4.2.1 Zn-Al CLDHs-tar 的制备及表征.....	61
4.2.2 电化学测试.....	62
4.2.3 CLDHs-tar 离子交换性能的测定.....	63
4.3 结果与讨论	63
4.3.1 CLDHs-tar 的表征.....	63
4.3.2 缓蚀剂用量对钢筋缓蚀效果的影响.....	68
4.3.3 浸泡时间对钢筋缓蚀效果的影响.....	72
4.3.4 缓蚀机理讨论.....	74
4.4 结论.....	77
参 考 文 献	78
第五章 结论与展望	80
5.1 结论.....	80
5.2 展望.....	81
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文	82
致谢.....	83

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Durability of Reinforced Concrete	1
1.2 Corrosion of Steel in Concrete	3
1.2.1 Character of Steel Corrosion.....	3
1.2.2 Mechanism of Steel Corrosion.....	4
1.3 Nondestructive testing technology for corrosion of steel in concrete	7
1.3.1 Half Cell Potential Method	8
1.3.2 Concrete Resistivity Test	9
1.3.3 Linear Polarization Resistance Method	10
1.3.4 Potentiodynamic Anodic Polarization Curve Method	10
1.3.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	12
1.3.6 Electrochemical Noise (ECN).....	12
1.3.7 Array Electrodes Technology.....	13
1.4 Protection of Reinforcing Steel in Concrete Structures	14
1.4.1 Corrosion Resistant Steel or Reinforcement of Corrosion Resistant Coating.....	15
1.4.2 Concrete Surface Treatment.....	15
1.4.3 Cathodic Protection.....	16
1.4.4 Electrochemical Treatment	16
1.4.5 Corrosion Inhibitor	17
1.5 Motivation of This Dissertation	18
References	20
Chapter 2 pH/Cl⁻ Multi-sensors Study on Corrosion Control of Steel in Concrete by Electrochemical Chloride Removal	29

2.1 Introduction	29
2.2 Experimental.....	30
2.2.1 Preparation of pH/Cl ⁻ Multi-sensors	30
2.2.2 Preparation of the Concrete Specimens	30
2.2.3 Electrochemical Chloride Removal	31
2.2.4 Electrochemical Measurements	32
2.3 Results and Discussions.....	32
2.3.1 Properties of pH/Cl ⁻ Multi-sensors	32
2.3.2 Change of Cl ⁻ Concentration and pH Value in Concrete Pore Solution ...	37
2.3.3 Corrosion Control of Steel in Concrete by Electrochemical Chloride Removal	40
2.4 Conclusions	42
References	44

Chapter 3 Investigation on Corrosion of Reinforced Concrete Structure by One-dimensional Array Electrodes 46

3.1 Introduction	46
3.2 Experimental.....	47
3.2.1 Preparation of Fe-Ag/AgCl Array Electrodes.....	47
3.2.2 Preparation of the Concrete Specimens	48
3.2.3 Measurement of Array Electrodes	49
3.3 Results and Discussions.....	50
3.3.1 Response of Ag/AgCl Electrodes.....	50
3.3.2 Stability of the Fe-Ag/AgCl Array Electrodes in Concrete	52
3.3.3 Permeation of Cl ⁻ and Corrosion of Steel in Concrete.....	53
3.3.3.1 Common Concrete Specimens	53
3.3.3.2 Concrete Specimens Containing 2%NaNO ₂	54
3.4 Conclusions	57
References	58

Chapter 4 Study on The Corrosion Inhibition of Multifunctional Inhibitor for Steel Rebar in Simulated

Carbonated Concrete Pore Solution	60
4.1 Introduction	60
4.2 Experimental.....	61
4.2.1 Synthesis and Characterizations of Zn-Al CLDHs-tar	61
4.2.2 Electrochemical Measurements	62
4.2.3 Ion-exchange Property of CLDHs-tar	63
4.3 Results and Discussions.....	63
4.3.1 Characterizations of CLDHs-tar	63
4.3.2 Influence of Dosage for Corrosion Inhibition.....	68
4.3.3 Influence of Immersion Time for Corrosion Inhibition	72
4.3.4 Discussion of Inhibition Mechanism	74
4.4 Conclusions	77
References	78
Chapter 5 Conclusions and Future Works	80
4.1 Conclusions	80
4.2 Future Works	81
Selected Publications and Conference Presentations	82
Acknowledgements	83

摘要

钢筋混凝土是当今世界最普遍使用的建筑材料，广泛应用于各种基础设施。由钢筋腐蚀引起的钢筋混凝土结构过早失效问题，造成巨大经济损失和社会危害。钢筋混凝土的腐蚀与防护已成为世界性的研究热点和难点。混凝土碳化和氯离子侵蚀是引起混凝土中钢筋腐蚀的主要原因。发展混凝土结构中钢筋腐蚀和防护的电化学探针监测技术对预测和判断钢筋混凝土结构耐久性、安全性和使用寿命，对腐蚀防护措施的选择和优化等具有重要理论和实际意义。使用缓蚀剂是一种简单、经济、有效的腐蚀防护措施，目前常用的缓蚀剂主要为亚硝酸盐类及其它有机复合物，缓蚀效果较好，但其毒性会对环境造成污染。针对钢筋混凝土腐蚀监测和防护中存在的问题，本工作发展了阵列电极技术和复合 pH/Cl⁻ 探针技术，考察混凝土腐蚀微环境以及电化学除氯对钢筋腐蚀行为的影响；发展了一种多功能型缓蚀剂，并考察了其对混凝土中钢筋的缓蚀作用，并探索其缓蚀机理。论文主要取得以下研究结果：

(1) 发展了一种 pH/Cl⁻ 复合探针技术，制备的 W/WO₃-pH 探针和 Ag/AgCl-Cl⁻ 探针对混凝土环境中的 pH 值和 Cl⁻ 浓度有良好的响应。利用复合探针技术对电化学除氯过程混凝土腐蚀微环境进行原位监测。结果表明，电化学除氯可明显降低混凝土孔隙液中 Cl⁻ 浓度，短时间内可提高钢筋附近孔隙液的 pH 值。电化学除氯施加的阴极电流使钢筋处于阴极极化状态，除氯完成后混凝土中钢筋的腐蚀电位明显正移，腐蚀电流降低，钢筋发生再钝化，耐蚀性增强。

(2) 发展了一维 Fe-Ag/AgCl 阵列电极技术，原位研究氯离子在钢筋/混凝土界面的 Cl⁻ 浓度分布及其对钢筋的影响。研究发现，在浸泡实验的初期，钢筋/混凝土界面 Cl⁻ 浓度较低，钢筋处于钝化状态，随着浸泡时间的延长，钢筋/混凝土界面的氯离子浓度升高，钢筋的腐蚀电位逐渐负移，腐蚀倾向增大。在本实验条件下钢筋腐蚀的临界氯离子浓度为 0.12 mol/L。在混凝土中添加 2% NaNO₂ 缓蚀剂后，当受到 0.75 mol/L Cl⁻ 侵蚀时，钢筋仍处于钝化状态，说明 NaNO₂ 对钢筋具有优良的缓蚀作用。

(3) 利用混合沉淀、煅烧、离子交换制备了一种复合型缓蚀剂 Zn-Al

CLDHs-tar。在模拟混凝土孔隙液中考察了 Zn-Al CLDHs-tar 对钢筋的缓蚀作用，发现在 pH 9.0、3 mol/L NaCl 的混凝土孔隙液中缓蚀剂添加量为 5 g/L 时，缓蚀效率在浸泡 24 h 后可达 91.33%。研究发现，复合型缓蚀剂 Zn-Al CLDHs-tar 在模拟孔隙液可释放出酒石酸根离子，对钢筋有良好的缓蚀作用；同时还能吸收溶液中的氯离子，并提高溶液的 pH 值，由此改善混凝土腐蚀微环境，有效降低钢筋的腐蚀速度。

关键词：钢筋混凝土 阵列电极 pH/Cl⁻复合探针 多功能型缓蚀剂

Abstract

As a most popular and important building material, reinforcement concrete is widely applied in various infrastructures in the world. The corrosion of steel rebar makes the premature failure of reinforcement concrete structures, which induces immeasurable economic losses and grave social harm. The corrosion and protection of reinforcement concrete has become a research hotspot and challenge in the world. Concrete carbonation and chloride ion erosion are the main causes of corrosion of steel rebar in concrete. Measuring the change of chloride ion concentration and pH value in the pore solution of the steel rebar/concrete interface is the key to monitor the corrosion process of the steel rebar in concrete. It is of great significance not only in forecasting and judging the safety, durability and service life of concrete structure, but also in optimizing corrosion protection measurements. Corrosion inhibitor, as one of most convenient and efficient techniques has been applied in reinforced concrete. Nitrites and its mixtures are common corrosion inhibitors; however, they would pollute the environment due to its toxicity. The array electrodes and pH/Cl⁻ multi-sensor techniques were developed to investigate the influence on the microenvironment of corrosion and electrochemical chloride removal. And a composite inhibitor was developed and the inhibition efficiency was evaluated by electrochemical techniques. The main progress in this thesis is listed as follows.

(1) A combination of a Ag /AgCl microelectrode and a W/WO₃ microelectrode prepared by electrochemical oxidations was developed as a pH/Cl⁻ sensor, which had a good response to chloride concentration and pH value respectively, and was suitable to in situ monitor the change of chloride concentration and pH value in the process of electrochemical chloride removal. It was showed that the Cl⁻ was extracted by electrochemical chloride removal. The chloride concentration in the concrete pore solution decreased with time, and the pH value around rebar steel increased at early stage, while then decreased in a certain extent. From the measurements of

electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization curve, it indicated that the steel rebar in concrete was cathodic polarized by the applied cathodic current. After depolarization, the corrosion potential of steel rebar shifted positive obviously, the corrosion current decreased and the corrosion resistance increased, implying that the treatment of electrochemical removal chloride was able to significantly improved the corrosive environment in concrete.

(2) One dimensional Fe-Ag/AgCl array electrodes were developed to measure the concentration distribution of chloride ion at the interface of steel rebar/concrete and to study its influence on the corrosion of reinforcing steel. It was found that in the beginning of the immersion experiments, the Fe electrodes were in passive state in concrete. With the extension of immersion time, the chloride ion concentration at the interface increased and the corrosion potential shifted negative gradually. The critical chloride concentration was 0.12 mol/L sensed by array electrodes in this experiment condition. When 2% NaNO₂ based on the weight of cement was added into a mortar even with a 0.75 mol/L Cl⁻ contamination, the corrosion of Fe electrodes was inhibited efficiently.

(3) Zn-Al layered double hydroxide roasting derivatives loaded with tartrate anion (Zn-Al CLDHs-tar) was prepared by coprecipitation, calcinations and ion-exchange process. The inhibition for steel in simulated carbonated concrete pore solution (SCCPS) was evaluated by electrochemical techniques. When adding 5 g/L of Zn-Al CLDHs-tar in SCCPS, the inhibition efficiency was highest, and when the immersion time lasted to 24 h, the efficiency was 91.33%. The Zn-Al CLDHs-tar as a multifunctional inhibitor had a good sustained release function, the concentration of tartrate ion in SCCPS solution increased along with the immersed time. The inhibition of Zn-Al CLDHs-tar in SCCPS solution was contributed from not only the release and protection of tartrate anion, but also the trap of Cl⁻ into and release of OH⁻ from Zn-Al CLDHs-tar, consequently improving the corrosion environment in concrete.

Keywords: Reinforced concrete; Array electrode; pH/Cl⁻ sensor; Multifunctional inhibitor; Corrosion control

第一章 绪论

1.1 钢筋混凝土的耐久性

混凝土由水泥（常见为波兰特水泥，即普通硅酸盐水泥）、砂子、掺合材料、外加剂和水按照一定比例搅拌而成。混凝土凝固后坚硬，抗压能力强，但抗拉和抗弯能力差，因而需配筋以获得充分的抗压抗拉强度。常用的配筋是钢筋，即形成钢筋混凝土结构。

钢筋混凝土是当今用量最大、使用最广泛的建筑材料，在国民经济建设中发挥着重要作用。钢筋混凝土结构在设计时要考虑强度、硬度等力学性能指标，还要考虑耐久性和经济性。随着环境污染等的加剧，因钢筋腐蚀引起的混凝土结构的耐久性问题日益突出。钢筋混凝土的腐蚀破坏不仅带来巨大地直接经济损失，还可能酿成重大的灾难性事故。美国在 1975 年由于腐蚀引起的损失达 700 亿美元，1985 年达 1680 亿美元，目前每年用于维修或重建的费用预计高达 3000 亿美元^[1]。英国的路桥维修和重建费用每年也高达 6 亿英镑。据 2002 年统计，我国每年由腐蚀引起的总损失可达 4979 亿元以上，约占国民生产总值的 5%^[2]。

然而长期以来，除了大型水利工程外，混凝土结构的耐久性问题一直未能得到足够的重视。由于许多工程设计只满足荷载作用的要求，混凝土结构物未达到设计使用年限过早腐蚀破坏的实例很多。我国设计使用寿命为 50 年的工业建筑，一般使用 20 ~ 30 年就需大修加固。大量工程实践证明，钢筋的腐蚀是很多混凝土结构过早破坏、耐久性不足的主要原因^[3,4]。

美国学者用“五倍定律”说明耐久性的重要性，特别是设计对耐久性问题的重要性。在设计时，假如对新建项目在钢筋防护方面每节省一美元，就意味着发现钢筋锈蚀时采取措施多追加维修费 5 美元，顺筋开裂时多追加维修费 25 美元，严重破坏时甚至追加维修费至 125 美元，这是一种可怕的放大效应。提高钢筋混凝土结构的耐久性成为腐蚀科学和材料科学的一个研究重点。有关混凝土耐久性国际会议已召开多次，反映了各国科学家和工程师对混凝土结构耐久性问题的愈加重视及最新的研究成果。1991 年，P.K.Meththa 教授在题为《混凝土耐久性-----五十年发展》的报告中指出：“当今世界，混凝土破坏的原因，按重要性递降顺

序排列是：钢筋锈蚀、寒冷气候下的冻害、侵蚀环境的物理化学作用。”^[5] 黄土元教授在 2001 年召开的“土建结构工程的安全性及耐久性”工程科技论坛上指出我国混凝土破坏的主要原因是“南锈北冻”^[6]。

目前，美、英等发达国家对钢筋混凝土结构腐蚀问题的研究已有不少成果，包括进行大量的钢筋腐蚀机理研究，建立和发展用于保护钢筋混凝土的技术。由于起步较晚，我国在腐蚀基础理论研究、腐蚀检测、维修和防护的新技术、新材料、新设备的开发应用研究方面，与发达国家相比还有很大差距。随着经济和社会的发展，人们对建筑和结构的耐久性要求越来越高。发展合适的钢筋混凝土腐蚀研究方法，探索混凝土中钢筋腐蚀机理和防护技术，是我国腐蚀与防护科研工作者的任务。

1.2 混凝土中钢筋的腐蚀

1.2.1 钢筋腐蚀的特点

波兰特水泥的化学组成一般为硅酸三钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 简写 $2\text{C}_3\text{S}$), 硅酸二钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 简写 C_2S), 铝酸三钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{C}_3\text{A}$, 简写 C_3A), 铁铝酸四钙 ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 简写 C_4AF) 等。水泥的水化产物是混凝土的胶凝材料，主要有：水化硅酸钙 ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 简写 CSH), 约占 70% 左右；氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 约占水泥浆固体体积的 20%^[7]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中溶解度较低，在混凝土孔隙液形成过饱和溶液，大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以结晶形式沉积在混凝土孔隙壁上，通常情况下，混凝土孔隙液 pH 值为 12.5~13。水泥中常含有少量强碱 Na_2O 或者 K_2O ，在水泥水化时完全溶解于混凝土孔隙液中，其 pH 值可高达 13.5。如果混凝土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生溶出或反应，沉积于混凝土孔隙壁上的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会自动溶解进入孔隙液，使孔隙液始终保持饱和状态。在此高碱性环境中，钢筋因表面形成一层 2~6 nm 的尖晶石固溶体 $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 组成的非常致密的钝化膜，阻止腐蚀反应的发生^[8]。

混凝土材料是一种复杂的多孔性材料，其内部存在着毛细管、孔隙、气泡等缺陷，具有一定的透气性。空气中的二氧化碳等酸性气体能够渗透到混凝土内部，进入孔隙液与其中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生中和反应，当孔隙壁上的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消耗殆尽时，混凝土孔隙液 pH 值将逐渐降低，导致钢筋表面钝化膜形成和存在的环境条件发

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库