

2009-05-28

## Effect of Naphthalene Water Reducer on Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete

Yu-ming TANG

Jie ZHANG

Yu ZUO

---

### Recommended Citation

Yu-ming TANG, Jie ZHANG, Yu ZUO. Effect of Naphthalene Water Reducer on Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 152-156.

DOI: 10.61558/2993-074X.1971

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 萘系减水剂混凝土钢筋的电化学腐蚀

唐聿明, 张 杰, 左 禹\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 腐蚀电位监测、线性极化和交流阻抗测试等方法研究混凝土中添加萘系减水剂对钢筋腐蚀行为的影响。发现添加萘系减水剂的混凝土, 其电阻和极化电阻大幅增加, 其中以添加 0.2% 萘系减水剂的增幅最明显。适量的萘系减水剂有利于改善混凝土的孔隙结构, 增强混凝土的密实性和抗渗透性能, 从而减缓混凝土的钢筋腐蚀。

**关键词:** 萘系减水剂; 混凝土; 钢筋腐蚀; 交流阻抗; 线性极化

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

混凝土外加剂是新型混凝土的重要组成部分, 它具有提高混凝土强度、改善混凝土性能、节省能耗和保护环境等功效<sup>[1]</sup>。现今, 减水剂(外加剂)已被广泛应用, 它主要起分散、塑化和湿润作用, 可加速初期水泥水化, 使易水化的矿物迅速形成水化物, 增厚凝胶膜, 抑制水化过程, 降低后期水化速率, 对水泥浆凝胶体中微晶和晶体的完整生长提供条件, 能提高水泥石的致密性, 减少拌和水, 增加含气量, 延长凝结时间和减缓水化热的释放, 增强硬化混凝土的强度和耐久性。萘系减水剂混凝土对钢筋电化学腐蚀的报道仍很少。本文研究萘系减水剂对钢筋在混凝土中电化学行为的影响, 搞清减水剂掺量与钢筋电化学腐蚀之间的关系, 对减轻钢筋腐蚀具有实用参考价值。

## 1 实 验

### 1.1 材料和试样

Q235 光圆钢筋 ( $\Phi 1 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  的柱体) 成分 (% , by mass 下同): C 0.15, S 0.02, P 0.026, Si 0.17, Mn 0.42, Fe 余量。经酸洗除表面氧化物, 砂纸打磨至光亮。柱体一端(圆柱面)焊铜导线, 留侧面中区 (3 cm) 作工作面, 其余部分环氧树脂涂封。丙酮脱脂, 烘干备用。

混凝土 425 号波特兰水泥, 自来水, 水泥:砂 = 1:2 水灰比 0.5。减水剂成分: 萘磺酸钠甲醛缩合物 (95%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5%)。添加量 (%): 无减水剂、0.2、0.5 和 1。

试样(萘系减水剂混凝土钢筋): 混凝土搅拌(搅拌机) 5 m in 浇入自制模具 (45 mm  $\times$  45 mm  $\times$  45 mm) 中, 埋钢筋于混凝土, 1 d 后拆模, 模件浸泡于  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中室温湿护 7 d。

### 1.2 电化学测试

三电极体系由工作电极(试样), 参比电极(饱和甘汞电极), 辅助电极(铂电极)组成, 定期监测浸泡于氯化钠溶液的萘系减水剂混凝土钢筋试样的腐蚀电位。线性极化扫描使用 CS300 电化学测试系统, 电位区间  $-5 \sim 5 \text{ mV}$  (相对开路电位), 扫描速率  $0.1 \text{ mV/s}$ 。交流阻抗测试使用 Parstat 2273 电化学测试系统, 激励信号 5 mV, 频率范围  $0.01 \sim 10^5 \text{ Hz}$  在室温下实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀电位

图 1 为萘系减水剂混凝土钢筋的自腐蚀电位随时间变化曲线。可以看出浸泡初始 2 周, 钢筋电位相差较大, 尔后电位逐渐接近, 变动也不大。

( $-0.50 \sim -0.55$  V 波动). 文献报导<sup>[2-4]</sup>, 在  $-0.27$  V (SCE) 电位下, 钢筋腐蚀的可能大于 95%, 电位低于  $-0.32$  V (SCE), 腐蚀开始. 因为 NaCl 浓度比较大 ( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 未达到钝化状态.

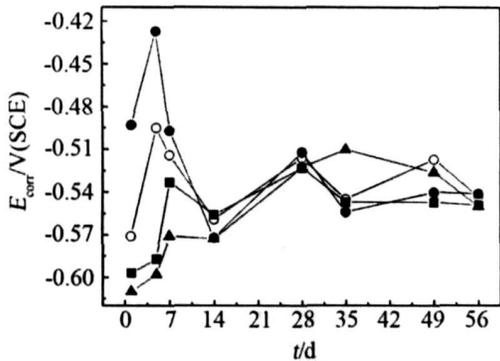


图 1 含萘系减水剂混凝土钢筋的腐蚀电位~时间曲线  
Fig 1 Corrosion potential~time curves of the rebar in concrete containing naphthalene water reducer  
electrolyte:  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl water reducer content/%: ○. without ●. 0.2 ▲. 0.5 ■. 1

## 2.2 极化电阻

图 2 给出根据定期测定的含萘系减水剂混凝土钢筋的线性极化曲线而计算的极化电阻  $R_p$  随测定时间  $t$  变化曲线. 如图可见: 各试样极化电阻都随时间延长呈降低趋势. 很明显, 含减水剂的极化电阻均比不含减水剂的大, 其中以含 0.2% 减水剂的  $R_p$  最大, 为不含减水剂的  $R_p$  之 2~3 倍, 但对含 1% 萘系减水剂的混凝土钢筋的  $R_p$  只有无减水剂的 1.2~1.8 倍. 极化电阻增大, 腐蚀速率减小 ( $I_{\text{corr}} = B / R_p$ <sup>[5]</sup>), 以上表明, 添加适量萘系减水剂可在一定程度上减缓钢筋的腐蚀, 并以添加 0.2% 的缓蚀效果最好.

## 2.3 交流阻抗

图 3 为 4 种萘系减水剂混凝土钢筋试样分别浸泡在  $2.5 \text{ mol/L}$  NaCl 溶液中同一时间的交流阻抗谱图. 可以看出, Nyquist 图谱均出现两个容抗弧, 高频区域的容抗弧 (小弧) 乃外部溶液和混凝土自身产生的; 中低频区域的容抗弧 (大弧) 则是混凝土内孔隙溶液以及钢筋与混凝土界面处的电荷移动产生的. 高频段的弧与实部线相交的电阻  $R_1$  系由外部溶液的电阻  $R_0$  和混凝土电阻  $R_c$  组

成, 外部溶液电阻  $R_0$  一般较小, 与混凝土电阻  $R_c$  相比可以忽略不计, 因此有  $R_1 \cong R_c$ .

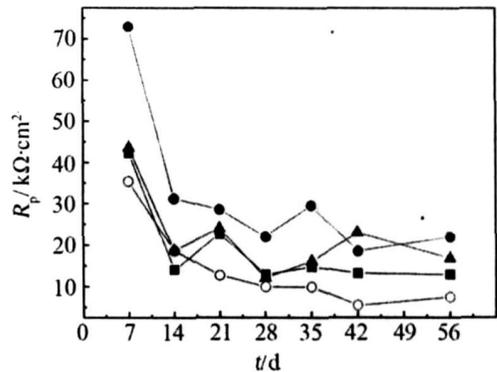


图 2 含萘系减水剂混凝土钢筋的  $R_p$ ~时间曲线  
Fig 2  $R_p$ ~time curves of rebar in concrete containing naphthalene water reducer  
electrolyte:  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl water reducer content/%: ○. without ●. 0.2 ▲. 0.5 ■. 1

图 3 示出:  $R_c$  随浸泡时间增加而变化, 1 周后, 无萘减水剂试样的  $R_c$  为  $1667 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 而含 0.2%、0.5% 和 1% 萘系减水剂试样  $R_c$  分别为 3587、3542 和  $2110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 显然后者的  $R_c$  比无减水剂的有大幅度增加. 浸泡时间延长, 试样  $R_c$  继续增大. 8 周后, 无减水剂试样  $R_c$  增至  $2216 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 而含 0.2%、0.5% 和 1% 减水剂试样  $R_c$  分别增至 6385、3829 和  $4298 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 分别达到前者的 2~3 倍. 其中以含 0.2% 减水剂试样的  $R_c$  增加最多. 研究表明<sup>[7-8]</sup>,  $R_c$  与混凝土显微结构密切相关, 并取决于混凝土的孔隙率、平均孔径和孔溶液离子浓度. 随着水化的进行, 高频半圆直径增大实质上反映混凝土结构趋于致密. 由此可知添加减水剂后, 混凝土更密实, 尤其以添加 0.2% 萘系减水剂的混凝土密实性最佳.

钢筋凭借混凝土微孔构成的毛细管与外界介质相连, 当毛细管形成双电层, 钢筋表面发生电荷的转移, 形成电荷转移电阻  $R_{ct}$  和扩散电容  $C_{dl}$ <sup>[5-6, 9]</sup>. 从图 3 低频区域可看出: 萘系减水剂试样的容抗弧明显比无减水剂的大, 说明添加减水剂试样电荷转移电阻  $R_{ct}$  也同时增大. 从腐蚀过程看, 延长浸泡时间, 溶液中氯离子逐步向钢筋表面渗透并使之腐蚀, 因此, 容抗弧变小. 但此处含萘减水剂试样的容抗弧始终大于无萘减水剂的, 并以含 0.2%

萘系减水剂效果最显著. 虽混凝土钢筋表面的腐蚀逐

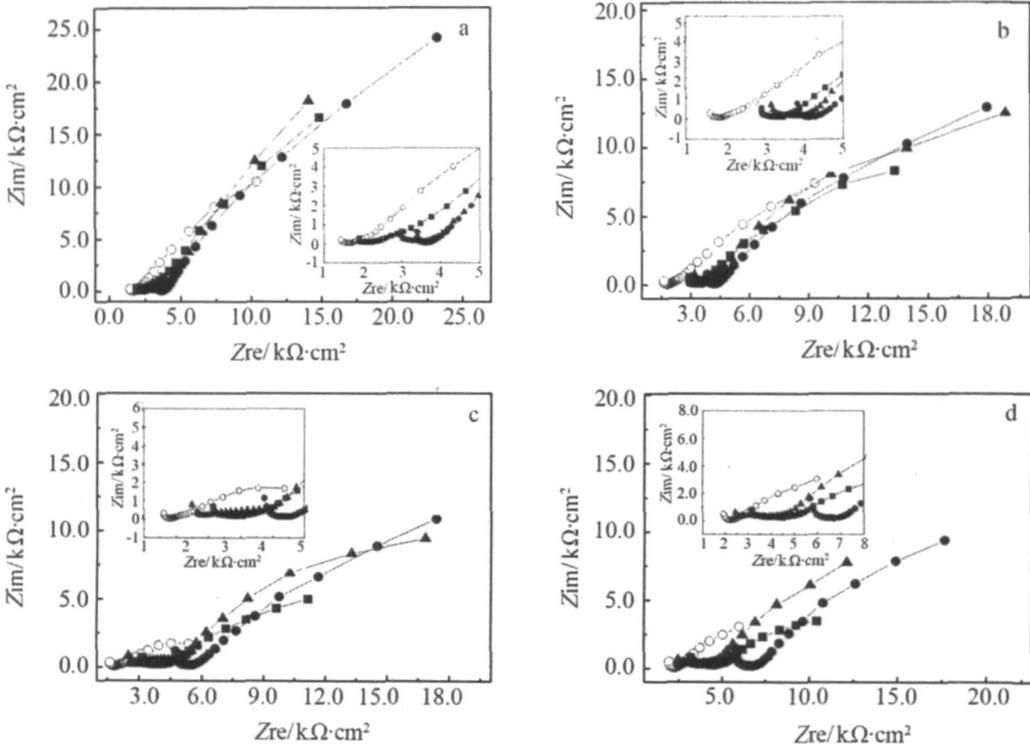


图3 含萘系减水剂混凝土试样的 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist diagrams of reinforced concrete samples containing naphthalene water reducer electrolyte; 2.5 mol · L<sup>-1</sup> NaCl, immersion time/week: a. 1; b. 2; c. 5; d. 8, water reducer content/% : ○. without, ●. 0.2, ▲. 0.5, ■. 1

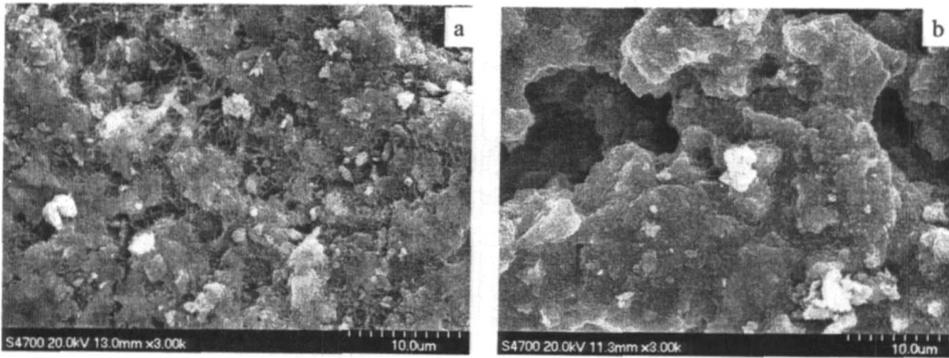


图4 含萘系减水剂 0.2% (a) 和 0.5% (b) 混凝土试样 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of concrete samples containing naphthalene water reducer water reducer content/% : a. 0.2, b. 0.5

渐加剧, 但萘系减水剂的加入确实对混凝土试样钢筋腐蚀起着减缓作用, 与线性极化法  $R_p$  测试结果一致.

萘系减水剂对混凝土钢筋的缓蚀作用, 主要是它可提高混凝土的内部致密性<sup>[10-11]</sup>; 显著增强抗渗性. 如使混凝土的大孔 ( $> 0.1\mu\text{m}$ ) 数量增加, 小

孔 ( $< 0.1\mu\text{m}$ )<sup>[12]</sup> 减少, 从而减少了混凝土内毛细管通道, 抑制外界  $\text{Cl}^-$  和氧扩散到钢筋的表面, 减缓混凝土钢筋的腐蚀. 即如图 4 所见: 含 0.5% 萘系减水剂的混凝土内部形成大孔, 微孔较少, 毛细管通道减少, 但表面产生微裂纹, 不利混凝土的抗渗性. 高效减水剂通常有饱和掺量, 超过此量混凝

土减水率不再增加,而其泌水率和自收缩率<sup>[13]</sup>则随之增大<sup>[14]</sup>。泌水部位的混凝土产生缺陷,导致该部位强度降低。混凝土自收缩率增大也将导致混凝土内部形成微裂纹。这些都将降低混凝土的抗渗性,使溶液中的侵蚀性离子易渗入混凝土而到达钢筋表面,造成腐蚀。因此,只有适当的减水剂才能起到最佳的缓蚀效果。在本文实验条件下,以添加 0.2%萘系减水剂最为适宜。

### 3 结 论

1)萘系减水剂混凝土钢筋的极化电阻大于无萘系减水剂混凝土钢筋的,其中 0.2%萘系减水剂试样的  $R_p$  值最大。

2)萘系减水剂可显著增加试样电阻,浸泡时间延长,试样电阻大幅度增加,0.2%萘系减水剂试样电阻增量最大。减水剂的添加也使钢筋表面的电荷转移电阻  $R_c$  增大,与线性极化测试结果相吻合。

3)添加萘系减水剂可以提高混凝土的抗渗性,减缓钢筋的腐蚀,当掺量超过饱和值时混凝土的抗渗性又会有所降低,对钢筋的缓蚀效果又有所下降。

### 参考文献 (References):

[1] Xiong Dayu (熊大玉), Wang Xiaohong (王小虹). Concrete admixtures [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 3-4.

[2] Pech-Canul M A, Castro P. Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 491-498.

[3] Morris W, Vico A, Vazquez M. The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concrete [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33: 1183-1189.

[4] Ali Gurten A, Kadriye Kayakiril Mehmet Erbil. The effect of thiosemicarbazide on corrosion resistance of steel reinforcement in concrete [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 669-676.

[5] Koleva D A, Hu J, Fraaij A L A, et al. Quantitative

characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack [J]. Corrosion Science, 2006, (48): 4001-4019.

[6] Koleva D A, J H W de Wit Breugel K van, et al. Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response [J]. Materials Characterization, 2008, 801-815.

[7] Shi Meilun (史美伦), Zhang Zhenlei (张震雷), He Hongzhu (贺鸿珠). Initial probe into study of fly ash quality by means of alternative current impedance spectrum [J]. Coal Ash China, 2004, (5): 8-9.

[8] Zheng Xiwei (郑伟希), Qiu Furong (邱富荣). The electrochemical behavior of steel in concrete [J]. Corrosion and Protection, 1999, 20 (8): 357-372.

[9] Qiao Guofu, Ou Jinping. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 8008-8019.

[10] Yang Jinzhong (杨进忠), Zhu Fuguang (朱付广), Zhang Liyong (张立勇), et al. Experimental study on permeability of high performance concrete [J]. Concrete, 2006, (9): 75-76.

[11] Wang Guojian (王国建), Wei Jingliang (魏敬亮). Development of study on working mechanisms of high range water-reducers [J]. Journal of Building Materials, 2004, 7(2): 188-193.

[12] Chen Hongyan (陈红岩). Effect of water reducer on hydrating capacity and pore structure of cement paste [J]. Shandong Building Materials, 2007(2): 16-19.

[13] LIN Dong (林东), LIN Yong-quan (林永权), YANG Yong-min (杨永民), et al. Influence on properties of cement system of water reducer dosage [J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2007, 25(1): 74-77.

[14] You Qijun (尤启俊), Wang Mingsheng (王明生). Negative effect of admixtures on concrete [J]. Concrete, 2003, (9): 63-64.

# Effect of Naphthalene Water Reducer on Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete

TANG Yuming ZHANG Jie ZUO Yu\*

(Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,  
Beijing 100029, China)

**Abstract** The influence of naphthalene water reducer on corrosion behavior of reinforcing steel in concrete was studied by the methods of corrosion potential measurement, linear polarization and EIS test. The values of concrete resistance ( $R_c$ ) and polarization resistance ( $R_p$ ) of the samples with naphthalene water reducer were higher than those without naphthalene water reducer, especially in the concrete with 0.2 percent naphthalene water reducer. A suitable amount of water reducer can improve the pore structures of concrete, increase the concrete compactness and impermeability, and decrease corrosion rate of rebars in concrete.

**Key words** naphthalene water reducer; concrete; rebar corrosion; EIS; linear polarization