第 43 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 43，No. 6
2015 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2015
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.2015.06.21

迁移性阻锈剂影响钢筋锈蚀速率的量化模型及应用

杨维斌，于　蕾，刘志勇，王子潇，宋　宁

(烟台大学土木工程学院，山东 烟台 264005)

摘　要：应用电化学方法测试了不同氯盐含量混凝土试件在表面涂覆迁移性阻锈剂(MCI)后不同时刻钢筋的腐蚀电流密度，应用 MCI 渗透模型，计算不同渗透时间钢筋界面区的阻锈剂浓度，利用统计产品与服务解决方案软件 SPSS(Statistical Product and Service Solutions)进行多元非线性统计分析，得到了混凝土中钢筋腐蚀电流密度与界面区 MCI 浓度、水溶性氯离子含量的量化模型，应用该模型并根据 Broomfield 准则，计算出使不同氯盐含量混凝土中锈蚀钢筋腐蚀速率降低到钝化状态所需的临界 MCI 浓度，进而确定在混凝土表面 MCI 的涂覆量。采用 Java 语言进行计算机编程，根据混凝土强度(孔隙率)、混凝土水饱和度、水溶性氯离子含量、钢筋锈蚀程度及保护层厚度等参数，计算并输出使混凝土中锈蚀钢筋腐蚀速率降低到钝化状态所需的 MCI 涂覆量及涂覆工艺。

关键词：迁移性阻锈剂；氯离子含量；腐蚀电流；量化模型；计算机编程
中图分类号：TU 5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2015)06–0839–06
网络出版时间：　　**网络出版地址**：

Quantitative Model for Surface-painting MCI Influencing Corrosion Rate of Corroded Steel Bar in Chloride Contaminated Concrete and Its Application

YANG Weibin, *YU Lei*, *LIU Zhiyong*, *WANG Zixiao*, *SONG Ning*
(School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract: The corrosion current (I_{corr}) of steel bar in chloride-contaminated concrete after painting migrating corrosion inhibitor (MCI) was examined *via* the electrochemical measurements. The inhibitor concentration in steel-concrete interface after painting MCI was calculated by the MCI transport model at different durations. A quantitative model for the relationship among I_{corr} of steel bar, MCI concentration in steel-concrete interface and water-soluble chloride content in concrete was proposed *via* multivariate nonlinear statistical analysis with a software named SPSS. This model can be used to calculate the minimum requirements of MCI concentration in steel-concrete interface in order to reduce the corrosion rate of corroded reinforcement in concrete with different chloride contents to the passivation state, thereby determining the amount of MCI painted on the surface of concrete per unit area. An instructional software was compiled in the Java language, which can give the amount of coated MCI after entering the concrete porosity, humidity, water-soluble chloride content, corrosion content of steel bar, thickness of cover and other parameters as well.

Key words: migrating corrosion inhibitor; water-soluble chloride content; corrosion current; quantitative model; computer program

钢筋锈蚀是氯盐环境下混凝土结构破坏的重要原因，由此造成的经济损失巨大[1–4]。提高氯盐环境下新建混凝土结构耐久性和现役损伤混凝土结构已成为混凝土结构研究的重要方向。在提升现役损伤混凝土结构耐久性的措施中，表面涂覆迁移性阻锈剂(MCI)因其无损、经济、高效的特点而受到各国的重视和人们的青睐[5–10]。但在应用 MCI 过程中，没有一个明确的量化模型和使用标准，造成

收稿日期：2014–12–16。　修订日期：2015–01–11。
基金项目：国家自然科学基金(51278443)；山东省自然科学基金(ZR2011EEM006)；烟台大学研究生创新基金(YJSZ201418)资助项目。
第一作者：杨维斌(1988—)，男，硕士研究生。
通信作者：刘志勇(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2014–12–16.　**Revised date:** 2015–01–11.
First author: YANG Weibin(1988–), male, Master candidate.
E-mail: ywbggg@126.com
Correspondent author: LIU Zhiyong (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lzy1698@163.com

MCI 工程应用困难。因此，研究表面涂覆 MCI 对不同氯盐含量混凝土中钢筋腐蚀速度的影响规律，建立渗入到钢筋界面区 MCI 浓度、氯离子含量与钢筋锈蚀速度的关系式，对于确立量化涂覆 MCI 降低损伤混凝土结构中钢筋腐蚀速率具有重要意义。

1 实验

1.1 样品制备

所用工作电极为 HPB235 光圆钢筋加工而成的钢筋电极，尺寸为 ϕ7 mm×40 mm，表面粗糙度低于 3.2 μm，电极工作面为圆柱侧面，辅助电极为 ϕ7 mm×40 mm 不锈钢片。将 2 种电极与导线连接，浇筑前，用酒精擦拭电极，去除表面油脂等杂质。采用三菱 P.I 52.5 硅酸盐水泥，制备 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的砂浆试件，水灰比分别为 0.45、0.55、0.65，每个水灰比均包括含占水泥质量 0.25%、0.5%、0.75%和 1.0% NaCl 的 4 组试件。浇筑时钢筋电极放入砂浆试块中心部位，保护层厚度约为 31.5 mm。试件成型 24 h 后拆模，标准条件下养护 28 d 后用饱和吸水率法测试试件孔隙率。并测试此时混凝土中钢筋腐蚀电流密度，以该值作为腐蚀电流密度初始值。为应用模型计算更精确本次试验用 MCI 为 AMA。试验前用环氧树脂将砂浆试件上下两端面涂封，称重。然后将处理好的砂浆试件浸泡到 MCI 当中，使试件完全浸没，分别测试 1、2、3、4、5 d 后的 MCI 吸入质量及每天的钢筋腐蚀电流值。

1.2 水溶性氯离子测试

测定砂浆样品中的水溶性氯离子浓度方法参照 SL352—2006《水工混凝土试验规程》[11]。将提取的砂浆试样研磨、浸泡、过滤，用硝酸银标准溶液滴定，铬酸钾作指示剂，滴定溶液至生成砖红色沉淀，计算求得水溶性氯离子含量。

1.3 钢筋腐蚀电流密度测试

采用 PARSTAT2273 电化学综合测试系统，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极，砂浆中的钢筋为工作电极。线性极化(LPR)测试时相对自腐蚀电位 ±10 mV。钢筋腐蚀电流密度由 Stern–Geary 公式[12]计算得到：

$$I_{corr}=B/R \quad (1)$$

式中：I_{corr} 为钢筋腐蚀电流密度(μA/cm^2)；R_p 为极化电阻(kΩ·cm^2)；B 为 Stern–Geary 常数(mV)。按照 Broomfield 准则[13]，依据腐蚀电流密度大小可判断钢筋的腐蚀程度，即：I_{corr}<0.1 μA/cm^2 时，钢筋处于钝化状态；I_{corr} 在 0.1~0.5 μA/cm^2 时，钢筋处于低度腐蚀状态；I_{corr} 在 0.5~1 μA/cm^2 时，钢筋处于中度腐蚀；I_{corr}>1 μA/cm^2 时，钢筋处于重度腐蚀状态。

2 结果与讨论

2.1 传输模型在含氯盐混凝土中的适应性

为验证 MCI 传输模型对掺加氯盐混凝土的适应性，将传输过程中 MCI 在混凝土中吸收质量的模型计算值与试验实测值进行对比。MCI 在未掺加氯盐的混凝土中的总扩散系数表达式[14]：

$$D(S)=\frac{1}{\rho_l\phi}\left(\frac{K_l}{g}+D_v\frac{M\rho_v}{\rho_l RT}\right)\frac{2B\gamma}{\left[\ln(1-S)\right]^2(1-S)} \quad (2)$$

式中：S 为液相 MCI 饱和度；ρ_l、ρ_v 分别为液相和气相 MCI 的密度(kg/m^3)；ϕ 为混凝土孔隙率；T 为环境温度(K)；R 为理想气体常数(8.314 J/mol)；M 为 MCI 摩尔质量(kg/mol)；B 为 Rayleigh-Ritz 分布参数[15]；D_v 为气相 MCI 在混凝土中的等效扩散系数(m^2/s)；γ 为液相 MCI 表面张力(mN/m)；K 为液相 MCI 在砼中的渗透系数(m/s)。

图 1 为含氯盐混凝土试件在不同时间 MCI 的吸收质量试验值与模型计算值对比，试件编号见表 1。由图 1 可以看出，二者基本吻合。模型计算结果显示，随水灰比变大，MCI 吸收质量越大，且 MCI 吸收速率随时间延长越来越慢，48 h 内吸收质量占总吸收量的 80%以上。5 d 后 MCI 吸收质量增加很少，这是由于前期 MCI 主要依靠液相渗透，后期主要依靠气相扩散，短期的气相扩散速度远远小于液相渗透速率。试验测试结果与模型计算曲线基本一致，表明该模型可以用于模拟 MCI 在含氯盐混凝土中的传质过程。根据式(2)，可计算出不同水灰比(孔隙率)的混凝土在不同渗透时间钢筋界面区的 MCI 浓度，计算结果见表 1。

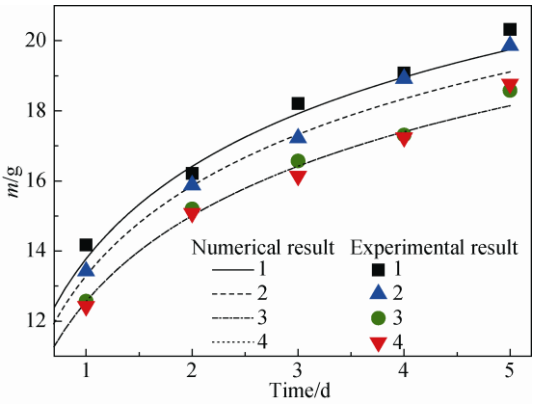
2.2 水溶性氯离子含量

表 2 为水溶性氯离子含量(占砂浆质量分数)试验结果和氯离子结合率计算结果。从表 2 可以看出，水灰比越低，水溶性氯离子含量越低，结合氯离子能力越强，这是由于水灰比越小，水泥量较多，水化产物相对增多，毛细孔少且孔径分布小[16]，对氯离子的结合作用增强。

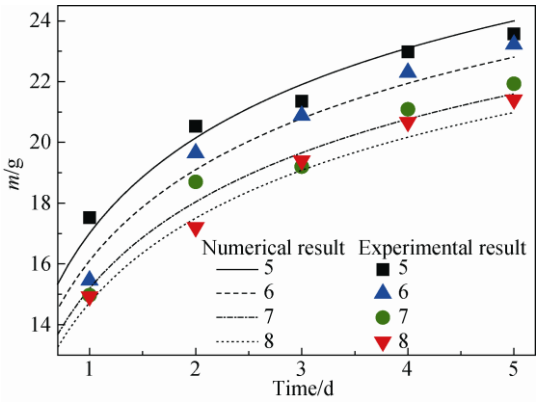
2.3 钢筋腐蚀电流密度

图 2 为不同氯盐掺量条件下试件在吸收 MCI 1~5 d 后钢筋的腐蚀电流密度的测试结果。图 2a 和

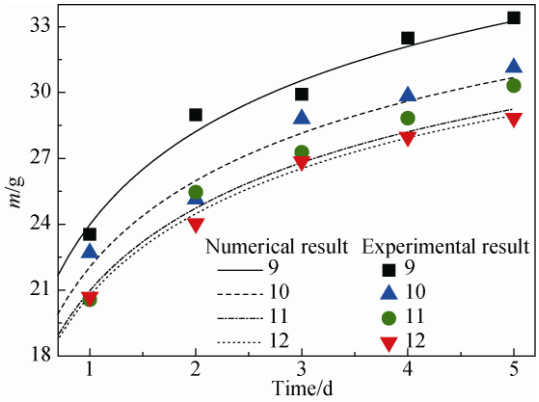
图 2b 的掺盐量分别为 0.25%和 0.50%，可以看出氯盐含量较低时钢筋初始腐蚀电流密度也较低，随着 MCI 不断渗入，钢筋腐蚀电流密度不断减小，并使钢筋达钝化状态，表明 AMA 在氯盐含量较低时，随着钢筋界面区浓度增加，可以使腐蚀过程受到抑制，这与 AMA 在钢筋表面上吸附形成单分子膜有关[17–19]。图 2c 和图 2d 的掺盐量分别为 0.75%和 1.00%，即当水溶性氯离子含量较高时，钢筋的初始腐蚀电流密度较大，钢筋锈蚀程度较大，吸收 MCI 一定时间后，腐蚀电流密度明显下降，但当氯盐含量过高时，AMA 不能使其达到钝化状态，说明需要开发性能更加优越的 MCI。



(a) 0.45



(b) 0.55



(c) 0.65

图 1　MCI 在含氯盐混凝土中吸入质量 *m* 实验与计算值对比

Fig. 1　Comparison between experimental and numerical calculation results of migrating corrosion inhibitor (MCI) mass *m* in chloride-contaminated concrete

表 1　不同氯盐含量混凝土中钢筋界面区 MCI 浓度数值计算结果

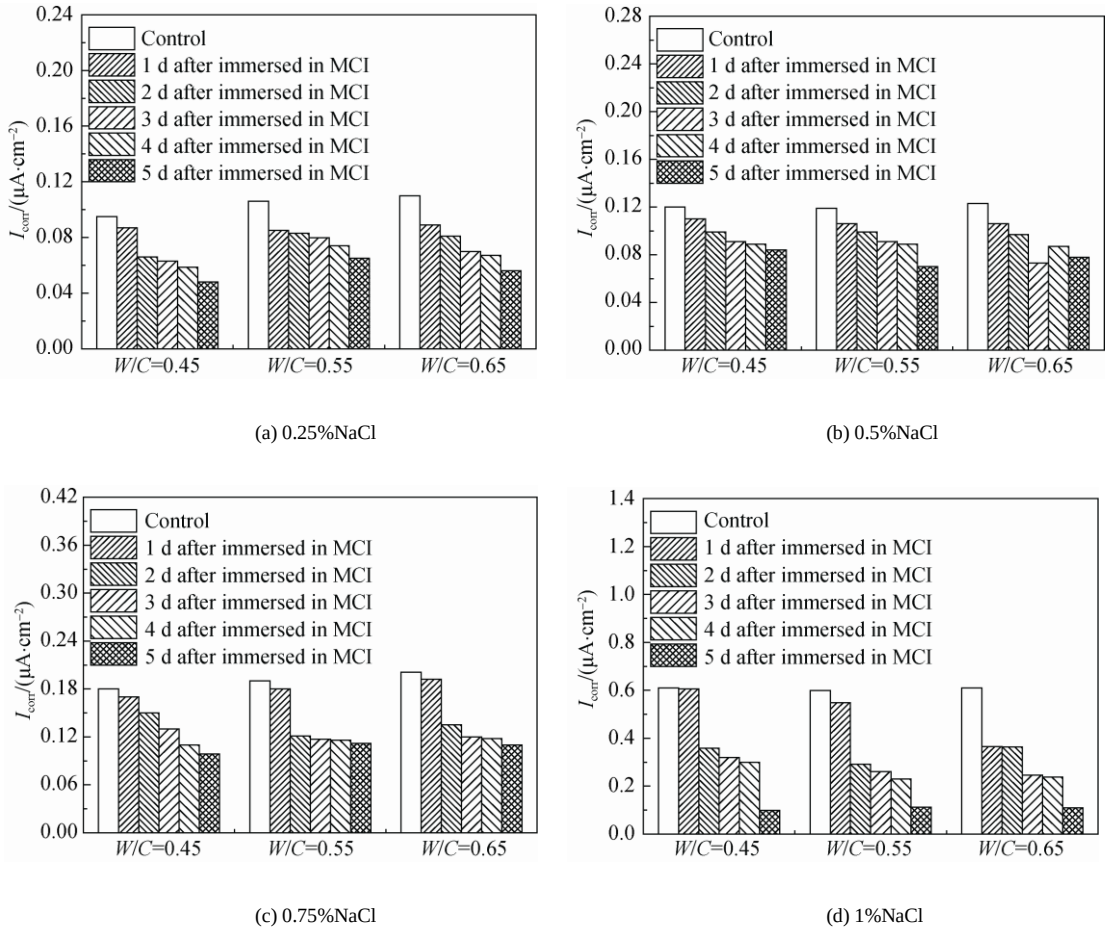
Table 1　Numerical results of MCI concentration at inter-facial zone in concrete with different chloride content

Sample No.	Water-cement ratio	Chloride content/%	Porosity/%	MCI concentration in inter-facial zone /(g kg^{-1})				
				1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
1	0.45	0.25	8.3	4.17	6.27	7.74	8.94	9.97
2	0.45	0.50	8.1	3.88	5.84	7.23	8.35	9.32
3	0.45	0.75	7.8	3.47	5.24	6.49	7.51	8.39
4	0.45	1.00	7.8	3.47	5.24	6.49	7.51	8.39
5	0.55	0.25	9.7	6.55	9.76	11.95	11.69	15.17
6	0.55	0.50	9.3	5.8	8.67	10.63	12.21	13.56
7	0.55	0.75	8.9	5.11	7.65	9.41	10.84	12.05
8	0.55	1.00	8.7	4.78	7.17	8.84	10.18	11.33
9	0.65	0.25	12.9	14.8	21.75	26.27	29.76	32.63
10	0.65	0.5	12.0	12.06	17.76	21.52	24.46	26.91
11	0.65	0.75	11.5	10.68	15.75	19.13	21.78	24.00
12	0.65	1.00	11.4	10.42	15.37	18.67	21.26	23.44

表 2 混凝土中水溶性氯离子含量(占砂浆质量分数)及氯离子结合率

Table 2 Water soluble chloride content (to mortar) in concrete and chloride binding rate

Water-cement ratio	Dosage of chlorine salt/%	Water soluble chloride content/%	Chloride binding rate/%
0.45	0.25	0.016	57.8
0.45	0.50	0.033	56.5
0.45	0.75	0.058	49.0
0.45	1.00	0.068	55.2
0.55	0.25	0.018	52.5
0.55	0.50	0.038	49.9
0.55	0.75	0.067	41.1
0.55	1.00	0.073	51.9
0.65	0.25	0.022	42.0
0.65	0.50	0.039	48.6
0.65	0.75	0.074	35.0
0.65	1.00	0.093	38.7



(a) 0.25%NaCl (b) 0.5%NaCl

(c) 0.75%NaCl (d) 1%NaCl

图 2 不同水灰比试件在吸入 MCI 不同时刻钢筋腐蚀电流密度

Fig. 2 Corrosion current of steel in chloride-contaminated concrete with different water-cement ratio *vs.* absorb MCI time

3 模型建立

将钢筋的腐蚀电流密度 I_{corr} 定义为因变量，水溶性氯离子浓度 C_{Cl} 和钢筋界面区 MCI 浓度 C_{in} 定义为自变量，利用 SPSS 统计分析软件，对三者进行非线性回归分析[20]，得到反映三者关系的状态方程：

$$I_{corr}=0.104\times C_{Cl}^{0.08}+15\,738.373\times C_{Cl}^{5.984}\times C_{in}^{-1.722} \quad (3)$$

方程中的系数由最小二乘估计求出，计算判定系数[21]R^2=0.930。表明钢筋腐蚀电流，水溶性氯离子浓度以及钢筋界面区 MCI 浓度具有高度相关性。根据该方程，运用 MATLAB 绘制的反映三者关系的三维图形如图 3 所示。从图 3 可以看出，在混凝土中氯离子浓度较低时，钢筋腐蚀程度轻微，要求的钢筋与混凝土界面区 MCI 浓度较小；在水溶性氯

离子浓度较大时，钢筋-混凝土界面区 MCI 浓度较小时钢筋腐蚀电流较大，即钢筋腐蚀程度越严重，使钢筋达到钝化状态需要的 MCI 浓度也较大。

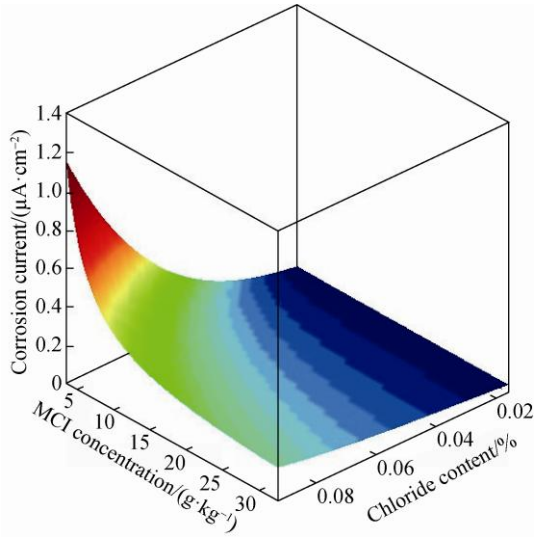


图 3　回归方程三维图形

Fig. 3　Three-dimensional figure of regression equation

4　软件及应用

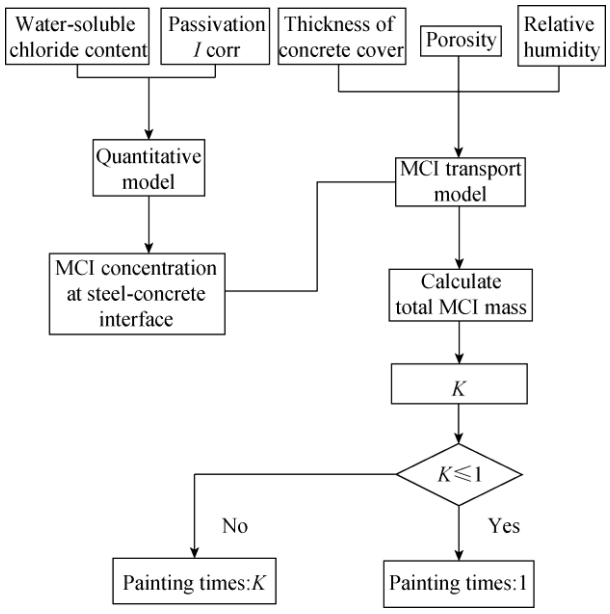
4.1　编制说明

以 Windows X86 为开发环境，采用基于 Java 平台的开发工具 Eclipse(Indigo Service Release 2 版本)和 MATLAB 2012a 为开发工具编写应用软件，软件运行过程基于 Java development kit 开发工具和 MATLAB Compiler Runtime(MCR)共享库完成[22–23]。将分析得到的 I_{corr}，水溶性氯离子浓度以及钢筋界面区 MCI 浓度三者的关系模型，用 Java 语言编译，编译后可实现输入钝化要求的 I_{corr} 及混凝土中水溶性氯离子浓度，即可计算输出钢筋界面区 MCI 浓度值，将该值代入 MCI 传输模型中，方可计算所需 MCI 表面涂覆质量。MCI 传输模型计算程序基于 MATLAB 语言编写，要实现 Java 对 MATLAB 程序的调用，需将 MATLAB 程序重新用 Java 语言编译，编译后的文件即为 Java 调用所需要的接口，通过接口，调用 MATLAB 计算程序，代入钢筋界面区 MCI 浓度值，并交由 MCR 进行计算，得到结果返回给 Java，由 Java 完成数据输出。

图形用户界面(GUI)基于 Java Swing 工具包实现，其占用系统资源少，不依赖本地平台的图形界面，可运行在任一支持 Java 虚拟机的本地平台上，具有出色的跨平台操作性。界面采用 BorderLayout(边界布局)和 GirdLayout(网格布局)。需要用到的组件主要有 JLable、JTextField 和 JButton 等。

4.2　计算流程图及软件应用图例

图 4 为软件运行流程图。运行软件后，输入测试的混凝土强度(孔隙率)、混凝土水饱和度、保护层厚度、水溶性氯盐含量(占砂浆质量)及要求达到的钢筋腐蚀电流密度，利用关系模型计算出所需的界面区 MCI 浓度值，并结合 MCI 渗透模型计算需要表面涂覆的 MCI 总质量，以 200 g/m^2 为一次涂敷参考值，制定涂覆工艺。软件主界面图如图 5 所示。如输入参数：钢筋保护层厚度为 45 mm，水溶性氯离子含量 2.2×10^{-4}(占砂浆总质量)，混凝土孔隙率 3.65×10^{-2}，混凝土相对湿度 30%，钢筋腐蚀电流密度为 0.1 μA/cm^2。输出结果(图 6)为计算出所需 MCI 的涂覆质量以及涂覆次数。



K means painting time; *K*=(Total MCI mass)/200

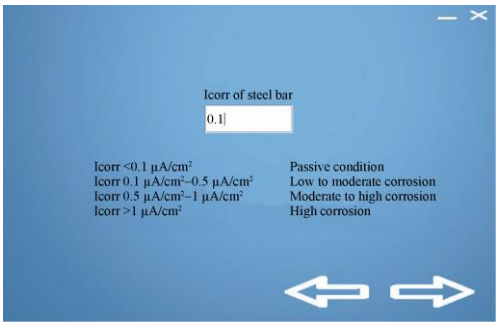
图 4　计算流程图

Fig. 4　Calculation flow diagram

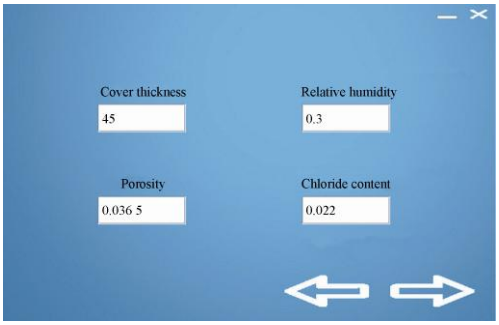
5　结论

通过测试 3 个水胶比不同氯盐含量的混凝土试件在表面涂覆 MCI 后钢筋腐蚀电流密度时变过程，获得表面涂覆 MCI 对混凝土中钢筋锈蚀速度的影响规律，结合 MCI 渗透模型计算，并通过统计学软件分析获得了应用 MCI 降低钢筋锈蚀速率的量化模型，方程判定系数为 0.930，表明钢筋腐蚀电流与氯离子含量、钢筋界面区 MCI 浓度具有高度相关性。在此基础上编制了计算机软件，应用软件可根据实际工程中混凝土强度、氯盐含量以及保护层厚度等参数，计算混凝土中锈蚀钢筋到达钝化状态所需的 MCI 涂覆量及涂覆工艺。研究为量化应用 MCI 提升损伤混凝土结构耐久性提供了技术支持，也为

开发更为高效的 MCI 奠定了基础。



(a) Input parameter of I_{corr} for steel passivation



(b) Input parameters of concrete

图 5 软件主界面

Fig. 5 Main interface of the software

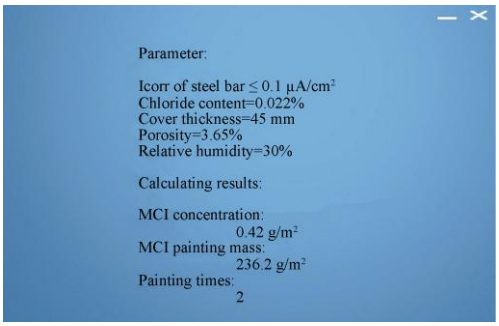


图 6 软件计算结果

Fig. 6 Calculation results of software

参考文献:

[1] HOLLOWAY L, NAIRN K, FORSYTH M. Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(8): 1435–1440.

[2] 金伟良, 吕清芳, 赵羽习, 等. 混凝土结构耐久性设计方法与寿命预测研究进展[J]. 建筑结构学报, 2007, 28(1): 7–13.
JIN Weiliang, LV Qingfang, ZHAO Yuxi, et al. J Build Struct (in Chinese), 2007, 28(1): 7–13.

[3] 黄士元. 混凝土的耐久性与混凝土结构的安全性[J]. 混凝土与水泥制品, 1996, 27(1): 4–9.
HUANG Shiyuan. China Concr Cem Prod (in Chinese), 1996, 27(1): 4–9.

[4] SHI X, XIE N, FORTUNE K, et al. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview[J]. Construct Build Mater, 2012(3): 125–138.

[5] 徐永模. 迁移性阻锈剂—钢筋混凝土阻锈剂的新发展[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 94–101.
XU Yongmo. J Chin Ceram Soc, 2002, 30(1): 94–101.

[6] TRITTHART J. Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete[J]. Cem Concr Res, 2003, 33: 829–34.

[7] SOYLEV T A, MCNALLY C, RICHARDSON M G. The effect of a new generation surface-applied organic inhibitor on concrete properties[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29(5): 357–364.

[8] 刘志勇, 缪昌文, 周伟玲, 等. 迁移性阻锈剂对混凝土结构耐久性的保持和提升作用[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1494–1500.
LIU Zhiyong, MIAO Changwen, ZHOU Weiling, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(10): 1494–1500.

[9] ORMELLESE M, LAZZARI L, GOIDANICH S. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete[J]. Corros Sci, 2009, 51: 2959–2968.

[10] YU L, LIU Z Y, SUN H X. Experimental study on the corrosion rate of rebars in chloride-contaminated concrete with adding or painting inhibitors[J]. Adv Mater Res, 2013, 671: 674–677.

[11] 中华人名共和国水利部. SL352-2006 水工混凝土试验规程[S]. 2006: 182–184.
Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. Test Code for Hydraulic Concrete[S]. 2006: 182–184.

[12] STERN M, GEARY A L. Electrochemical polarization, No.1: theoretical analysis of the shape of polarization curves[J]. J Electrochem Soc, 1957, 104(1): 56–63.

[13] BROOMFIELD, J P. Corrosion of steel in concrete understanding, investigation and repair[M]. London and New York: Taylor & Francis Group, 2007: 75–76.

[14] 于蕾, 刘志勇, 左晓宝. 迁移性阻锈剂在混凝土中的传输模型及试验研究[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1370–1377.
YU Lei, LIU Zhiyong, ZUO Xiaobao. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1370–1377.

[15] MAEKAWA K, ISHIDA T, KISHI T. Multi-scale modeling of concrete performance[J]. J Adv Concr Technol, 2003, 1(2): 91–126.

[16] 施惠生, 郭晓潞, 张贺. 水灰比对水工混凝土中钢筋锈蚀的影响[J]. 水利学报, 2009 (12): 1500–1505.
SHI Huisheng,GUO Xiaolu, ZHANG He, et al. J Hydraulic Eng (in Chinese), 2009 (12): 1500–1505.

[17] 刘志勇, 缪昌文, 孙伟. 迁移性阻锈剂对氯盐污染钢筋混凝土耐久性的影响(Ⅱ)——长期效果, 形貌与机理分析[J]. 硅酸盐学报, 2010(7): 1323–1327.
LIU Zhiyong, MIAO Changwen, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2010 (7): 1323–1327.

[18] 李景虹. 自组装膜电化学[M]. 北京: 高等教育出版社. 2002.

[19] ABBOTT N L, KUMAR A, WHITESIDES G M. Using micromachining, molecular self-assembly, and wet etching to fabricate 0.1-1-. mu. m-scale structures of gold and silicon[J]. Chem Mater, 1994, 6(5): 596–602.

[20] 罗应婷, 杨钰娟. SPSS 统计分析从基础到实践[M]. 北京: 电子工业出版社, 2010: 239–246.

[21] 朱军. 线性模型分析原理[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 103–108.

[22] 殷兆麟, 范宝德, 朱长征. Java 语言程序设计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 201–261.

[23] 王世香. 精通 MATLAB 接口与编程[M]. 北京: 电子工业出版社, 2007: 328–344.