

D-葡萄糖酸钠对模拟混凝土孔隙液中钢筋的缓蚀作用*

李建华, 赵冰, 杜荣归, 林昌健

(厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用电化学阻抗谱研究 D-葡萄糖酸钠对含有氯离子的模拟混凝土孔隙液中钢筋的缓蚀作用, 并对其缓蚀机理进行探索。结果表明, 0.01 mol/L D-葡萄糖酸钠对钢筋具有良好的缓蚀效果, 其缓蚀作用主要是通过钢筋表面和氯离子竞争吸附, 最终形成一层吸附膜对钢筋起到保护作用。

关键词: 钢筋; 模拟混凝土孔隙液; D-葡萄糖酸钠; 电化学阻抗谱; 缓蚀剂

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)03-0509-03

1 引言

通常情况下, 混凝土孔隙液呈高碱性, 混凝土中钢筋表面形成一层钝化膜, 使钢筋免受腐蚀。但是, 混凝土碳化引起孔隙液 pH 值的降低和足量的氯离子(主要来源于海水和化冰盐等)侵入到钢筋/混凝土界面, 都会破坏钢筋表面的钝化膜, 使钢筋发生腐蚀^[1-3]。

至今, 已发展了多种技术用于控制混凝土中钢筋的腐蚀^[1], 例如, 在钢筋表面施加覆盖层, 使用阴极保护或电化学处理, 添加缓蚀剂等。其中, 缓蚀剂因其价格低廉和使用简便并且效果较好而备受瞩目, 得到了较为广泛的应用^[1-5]。

根据使用方法不同, 缓蚀剂可分为添加型和迁移型两种, 前者主要用于新拌制的混凝土中, 后者通常用于混凝土的修复工程。添加型缓蚀剂的研究起步较早, 其中亚硝酸盐在上世纪 70 年代就已经商品化, 而迁移型缓蚀剂的研究却只有 15~20 年的历史。现在常用的缓蚀剂主要有^[1-5]: 以亚硝酸盐为基础的无机缓蚀剂; 单氟磷酸钠; 还有含有链烷醇胺、胺、或氨基酸等的有机缓蚀剂。

葡萄糖酸及其盐类广泛应用于冷凝水系统中铁和低碳钢的防腐蚀。这类缓蚀剂高效且环境友好。在接近中性的介质中, 葡萄糖酸盐能成功地阻止锡、铁和低碳钢的腐蚀^[6], 在碱性介质中对钢也有较好的缓蚀作用^[7]。本工作主要应用电化学阻抗谱(EIS)测试技术研究 D-葡萄糖酸钠在含氯离子的模拟混凝土孔隙液中对钢筋的缓蚀效果, 探索其缓蚀机理。

2 实验

试验材料为建筑用 R235 光圆钢筋, 加工成圆柱

型试样。以其中一个端面为工作面, 从另一端面焊接引出包封的铜导线。除工作面外其余表面用环氧树脂包封, 其工作面积约为 1 cm²。试验之前钢筋工作面依次用 400~1500# 的水磨砂纸逐级打磨, 最后用去离子水清洗。以饱和 Ca(OH)₂ 溶液作为模拟混凝土孔隙液^[8], 简称模拟液, 25℃下其 pH ≈ 12.5。本实验中, 添加于模拟液中 NaCl 的浓度为 0.1 mol/L, 外加缓蚀剂 D-葡萄糖酸钠的浓度为 0.01 mol/L。

电化学阻抗谱的测试在 Autolab 电化学工作站进行, 采用三电极系统, 工作电极为 R235 钢筋, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 采用的激励信号为正弦波, 振幅 10 mV, 频率范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz。测试在室温下(23 ± 2)℃进行。

3 结果与讨论

3.1 D-葡萄糖酸钠对钢筋腐蚀电位的影响

图 1 表示钢筋分别浸泡于未加和加入 0.01 mol/L D-葡萄糖酸钠的含 0.1 mol/L NaCl 模拟液中腐蚀电位随时间的变化。在含氯离子的模拟液中, 钢筋腐蚀电位在初期 3h 内急剧下降, 随后缓慢下降。腐蚀电位负移是因为钢筋表面钝化膜受到破坏, 发生局部腐蚀。加入 D-葡萄糖酸钠后, 钢筋腐蚀电位在浸泡初期也是迅速下降, 12h 后变化趋于平缓, 但其数值比不加缓蚀剂时要负。这是因为加入缓蚀剂后, 葡萄糖酸根离子与氯离子在钢筋表面竞争吸附, 增大阴极极化, 使钢筋腐蚀电位迅速降低; 当葡萄糖酸根离子在钢筋表面稳定吸附并形成保护层时, 腐蚀电位变化趋于平缓。

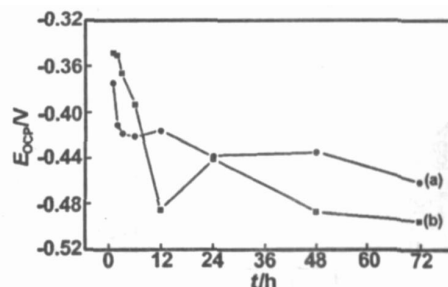


图 1 钢筋在 (a) 未加与 (b) 加 D-葡萄糖酸钠含 NaCl 的模拟液中腐蚀电位随时间变化

Fig 1 The corrosion potential vs. time for the reinforcing steel in the simulated concrete pore solutions with NaCl (a) without inhibitor (b) with D-sodium gluconate

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473066); 国家科技部(973 前期研究专项)资助项目(2005CCA06700)

收到初稿日期: 2006-08-07

收到修改稿日期: 2006-10-08

通讯作者: 杜荣归

作者简介: 李建华 (1980-), 女, 河南鹤壁人, 在读硕士, 师承杜荣归教授, 从事腐蚀电化学研究。

3.2 D-葡萄糖酸钠对钢筋电化学阻抗谱的影响及其缓蚀作用

图2是钢筋在含NaCl的模拟液中不同浸泡时间的电化学阻抗谱。从其Nyquist图可以看出,阻抗谱在高频段表现为一个容抗弧;在低频段明显收缩,并且随时间的延长,低频段的拖尾现象也越明显,出现了明显的扩散控制特征。

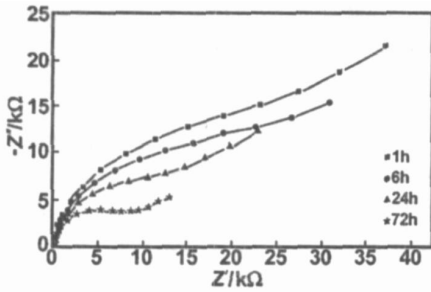


图2 钢筋在含NaCl的模拟液中不同时间的电化学阻抗谱

Fig 2 EIS diagrams of the steel in the simulated solution with NaCl for different time

图3是含NaCl模拟液中加入D-葡萄糖酸钠后,钢筋在不同浸泡时间的电化学阻抗谱。对照图2,加入缓蚀剂后,体系的阻抗谱发生了明显改变。在Nyquist图中表现为一段显著的容抗弧。在Bode图中,总阻抗值随时间增加变化不大,相位角在中低频率呈现较大数值,在80°附近表现为一个平台,且其形状随时间没有显著变化,类似于涂层下金属电极的阻抗行为。表明葡萄糖酸根在钢筋表面吸附成膜。

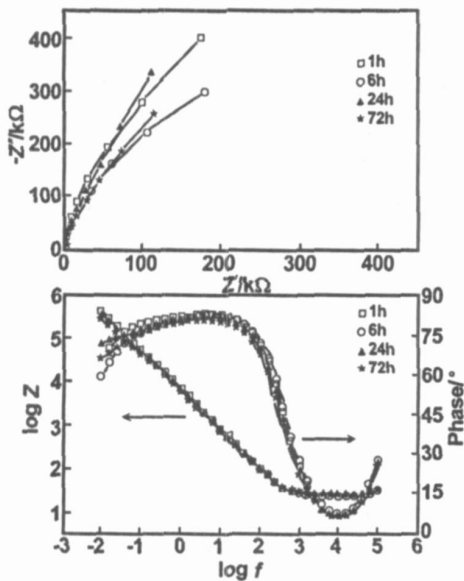


图3 钢筋在含NaCl和D-葡萄糖酸钠的模拟液中经不同浸泡时间的电化学阻抗谱

Fig 3 EIS diagrams of the reinforcing steel in the simulated solution with NaCl and D-sodium gluconate for different immersion time

钢筋在未加和加入D-葡萄糖酸钠的含氯离子模拟液中的阻抗谱可分别用图4(a)和(b)所示等效电路

拟合。其中 R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻。 R_{ct} 数值越大,表示腐蚀反应越难进行,钢筋的耐蚀性越好。CPE表示界面双电层的恒相位角元件, W 表示Warburg阻抗。恒相位角元件CPE的阻抗可表示为:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^{-n}}^{[9]}$$

它表示一个非理想的电容行为,式中 Y_0 称为基本导电,单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$,用来表示钢筋表面的粗糙程度; n 表示固体电极双电层偏离理想电容的程度,取值范围为 $1 > n > 0$ 。当 $n = 1$ 时,代表纯电容行为^[10]。

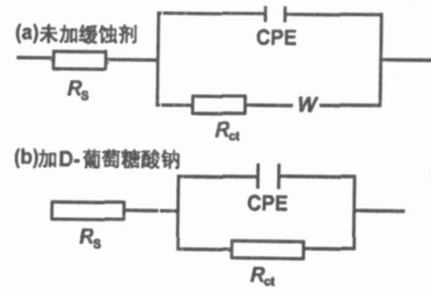


图4 钢筋在含NaCl的模拟液中的等效电功率路图
Fig 4 Equivalent circuit of the steel in the simulated solution with NaCl

图5表示钢筋在未加和加入D-葡萄糖酸钠后的含氯离子模拟液中 R_{ct} 随时间的变化。未加缓蚀剂时, R_{ct} 随浸泡时间延长逐渐降低,表明钢筋表面钝化膜在氯离子的作用下逐渐被破坏。加入缓蚀剂后, R_{ct} 的数值基本维持在 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,比未加缓蚀剂时提高了大约两个数量级,并且随浸泡时间的延长没有显著变化,表明D-葡萄糖酸钠对钢筋在含氯离子的模拟液中有良好的缓蚀效果。

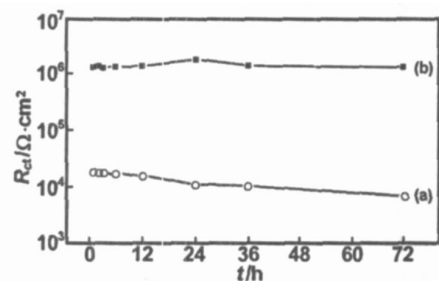


图5 钢筋在含NaCl模拟液中 R_{ct} 随时间的变化
Fig 5 R_{ct} of the reinforcing steel vs. time in the simulated solutions containing NaCl

图6(a)表示钢筋在含氯离子的模拟液中 Y_0 和 n 随浸泡时间的变化。随浸泡时间的延长, Y_0 逐渐增加,这可解释为氯离子逐渐破坏钢筋表面的钝化膜,诱发了腐蚀,使钢筋表面变得越来越粗糙; n 值先急剧增大后略有减小,说明钢筋表面的双电层先是趋向于电容行为然后又偏离电容行为,即弥散效应增大。图6(b)则表示钢筋在加入D-葡萄糖酸钠的含氯离子模拟液中的 Y_0 和 n 随浸泡时间的变化。在浸泡初期, Y_0 和 n 都急剧下降,12h后变化趋于平缓,与图6(a)相

比,在浸泡初期,钢筋在加入和未加 D-葡萄糖酸钠时的 Y_0 值相近,表明钢筋表面的粗糙度比较接近。随浸泡时间延长,钢筋在加入 D-葡萄糖酸钠时的 Y_0 值比不加时小。说明葡萄糖酸根离子在钢筋表面吸附成膜,大大降低了钢筋表面的粗糙度。

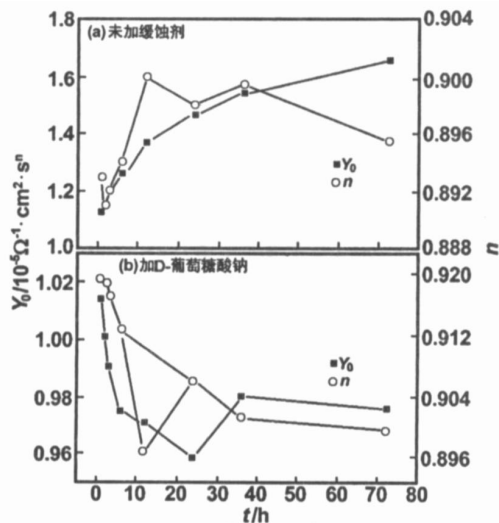


图 6 钢筋在含 NaCl 的模拟液中 Y_0 和平共处 n 随时间的变化

Fig 6 Variation of Y_0 and n with time for the reinforcing steel in the simulated solution containing NaCl

根据以上实验结果, D-葡萄糖酸钠对含氯离子的模拟混凝土孔隙液中钢筋的缓蚀机理可解释为葡萄糖酸根离子和氯离子在钢筋表面竞争吸附,最后形成一层致密的保护膜,对钢筋起到良好的保护作用。D-葡萄糖酸钠对钢筋有良好的缓蚀作用,有望应用于混凝土中控制钢筋的腐蚀。

4 结 论

电化学阻抗谱测试结果表明,在含 0.1mol/L NaCl 的模拟混凝土孔隙液中, 0.01mol/L 的 D-葡萄糖酸钠的加入可显著增大钢筋的电荷转移电阻,减小双电层的基本导纳 Y_0 值,对钢筋有良好的缓蚀效果。其缓蚀机理可归结为葡萄糖酸根离子通过和氯离子在钢筋表面竞争吸附,最终在钢筋表面吸附成膜,对钢筋起到了保护作用。

参考文献:

- [1] 洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与保护[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1998.
- [2] Sideris K K, Savva A E. [J]. Cement & Concrete Composites, 2005, 27(2): 277-287.
- [3] Fedrizzi L, Azzolini F, Bonora P L. [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(3): 551-561.
- [4] Ormellese M, Berra M, Bolzoni F, et al. [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(3): 536-547.
- [5] Qian S, Cusson D. [J]. Cement & Concrete Composites, 2004, 26(3): 217-233.
- [6] Refaey S A M. [J]. Applied Surface Science, 2000, 157(3): 199-206.
- [7] 赵冰, 杜荣归, 林昌健. [J]. 电化学, 2005, 11(4): 382-386.
- [8] Nakayama N. [J]. Corrosion Science, 2000, 42(11): 1897-1920.
- [9] Sag A A, Kranc S C, Moreno E I. [J]. Corrosion Science, 1995, 37(7): 1097-1113.
- [10] Jamil H E, Shrii A, Boulif R, et al. [J]. Cement & Concrete Composites, 2005, 27(6): 671-678.

Study on the anticorrosion of D-sodium gluconate on reinforcing steel in simulated concrete pore solution

LI Jian-hua, ZHAO Bing, DU Rong-gui, LIN Chang-jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The inhibiting effect of D-sodium gluconate on the reinforcing steel immersed in the simulated concrete pore solution with 0.1 mol/L NaCl was studied by EIS. The results indicate that 0.01 mol/L D-sodium gluconate has a good effect on the reinforcing steel in anticorrosion. The reinforcing steel is prevented from corrosion by the formation of an adsorptive film on the steel surface because the gluconate anions compete against the chloride ions in the adsorption.

Key words: reinforcing steel; simulated concrete pore solution; D-sodium gluconate; EIS; inhibitor