

2005-11-28

## A Study of Three Corrosion Inhibitors for Reinforcing Steel in SPS Solution by Electrochemical Methods

Bing ZHAO

Rong-gui DU

Chang-jian LIN

---

### Recommended Citation

Bing ZHAO, Rong-gui DU, Chang-jian LIN. A Study of Three Corrosion Inhibitors for Reinforcing Steel in SPS Solution by Electrochemical Methods[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 382-386.

DOI: 10.61558/2993-074X.1672

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/5>

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.

# 三种有机缓蚀剂对钢筋阻锈作用的电化学研究

赵 冰, 杜荣归, 林昌健\*

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

**摘要:** 应用极化曲线、电化学噪音 (EN) 和电化学阻抗谱 (EIS) 等电化学方法, 检测和评价 *N*-月桂酰肌氨酸钠、*D*-葡萄糖酸钠和 甘油磷酸钠等 3 种缓蚀剂对钢筋在含 NaCl 的模拟混凝土孔溶液中电化学腐蚀行为的影响及其阻锈作用。结果表明, *D*-葡萄糖酸钠对钢筋具有较好的缓蚀效果, 其缓蚀作用主要是通过钢筋表面的竞争吸附和沉积而提高钢筋耐腐蚀性。

**关键词:** 缓蚀剂; 钢筋; 电化学噪音; 电化学交流阻抗

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

一般情况下, 钢筋混凝土的孔溶液是高碱性的, 从而使钢筋表面生成一层致密的、具有良好耐蚀性的钝化膜。氯离子的侵入和混凝土的碳化 (中性化) 是导致钢筋腐蚀的主要原因。当侵蚀性介质 (如  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_2$ ) 进入到钢筋/混凝土界面时, 钢筋表面可能去钝化而发生腐蚀, 造成钢筋混凝土结构的破坏。

电化学阴极保护、混凝土再碱化、施加保护性涂层、添加缓蚀剂等多种方法已广泛应用于钢筋混凝土结构的保护。其中, 使用缓蚀剂是一种相对简单、经济和有效的方法。亚硝酸盐是传统的缓蚀剂, 具有良好的缓蚀效果, 但由于毒性等原因限制了它的使用。因此, 发展环境友好的、适合钢筋混凝土结构的高效缓蚀剂具有重要的实际意义<sup>[1,2]</sup>。

电化学噪音 (EN) 是近年来发展起来评价缓蚀剂的电化学的新方法<sup>[3]</sup>。EN 技术测量简单, 对仪器要求不高, 测量过程不需外加激励信号, 适合腐蚀全过程的连续、现场监测。

*N*-月桂酰肌氨酸钠 (*N*-lauroyl sarcosinate)、*D*-葡萄糖酸钠 (*D*-sodium gluconate) 和 甘油磷酸钠 (*D*-sodium glycerophosphate) 都含有多元环, 与铁有较强的络合作用, 能吸附在钢铁表面, 阻止钢铁的腐蚀。虽然有文献报道, 甘油磷酸钠对钢筋混凝土中的钢筋有较好的缓蚀效果<sup>[1]</sup>, 而葡萄糖酸盐

可有效阻止钢筋在含氯离子的水溶液中的腐蚀, 并可能在碱性条件下对钢铁有较好的缓蚀作用<sup>[4]</sup>。但有关这 3 种缓蚀剂对钢筋的缓蚀作用研究还是不多。本文主要应用线性极化法、电化学噪音、电化学阻抗谱等电化学方法研究在含  $\text{Cl}^-$  的环境中以上三者对钢筋电化学腐蚀行为的影响及其阻锈作用。

## 1 实验

测试电极采用 R235 光圆钢筋 (建筑用), 经加工做成  $\phi 1.2\text{cm} \times 0.4\text{cm}$  试样, 以其中一个端面为工作面, 另一端面焊接引出铜导线。除工作面外其余部分用环氧树脂包封。样品工作面依次用 400#, 600#, 800#, 1200#, 1500# 水磨砂纸分别逐级打磨至镜面, 之后用去离子水清洗。模拟混凝土孔溶液为饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液, 含 0.1 mol/L 的 NaCl 缓蚀剂 *D*-葡萄糖酸钠、甘油磷酸钠和 *N*-月桂酰肌氨酸钠浓度均为 0.01 mol/L。所用试剂为分析纯或化学纯, *N*-月桂酰肌氨酸钠由本实验室合成。所有溶液用一次去离子水配制。钢筋电极先在模拟液中浸泡约 7d 后再进行测试。

线性极化法、电化学阻抗谱测量使用 Autolab 电化学工作站, 工作电极为上述 R235 钢筋电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。线

性极化法中,扫描范围为相对开路电位  $E_{ocp}$ ,  $-15 \sim +15$  mV,扫描速率  $0.167$  mV/s 电化学阻抗测量激励信号为正弦波,振幅  $10$  mV,频率范围为  $10^4 \sim 10^{-3}$  Hz 电化学噪音测量使用 Autolab PG-STAT30 及其附加的 ECN 模块,测量装置由两个相似的工作电极以及参比电极 (SCE) 组成. 采样频率为每  $0.5$  s 一个点,总共  $2048$  点. 电化学测量数据由 Autolab 电化学工作站自带软件分析.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 线性极化测试结果

表 1 给出由线性极化法测试的 R235 钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀参数. 如表可见 R235 钢筋在含有  $0.01$  mol/L 缓蚀剂和  $0.1$  mol/L NaCl 的模拟液中经浸泡  $7$  d 后,其腐蚀电位  $E_{corr}$  均发生负移,其中又以添加 甘油磷酸钠或添加  $N$  月桂酰肌氨酸钠更加明显,均约  $50$  mV,而在添加  $D$  葡萄糖酸钠的模拟液中,负移仅约  $20$  mV.

如从腐蚀电流 ( $i_{corr}$ ) 和极化电阻 ( $R_p$ ) 看,前两者的  $i_{corr}$  和  $R_p$  相近,并且,其  $i_{corr}$  比不加入缓蚀剂的约小一个数量级. 而在含有  $D$  葡萄糖酸钠的模拟

液中,则表现出较小的  $i_{corr}$  和较高的  $R_p$ ,由此可见,在这 3 种缓蚀剂中  $D$  葡萄糖酸钠具有最好的缓蚀效果.

表 1 R235 钢筋在含  $0.01$  mol/L 缓蚀剂和  $0.1$  mol/L NaCl 的模拟混凝土孔溶液中的腐蚀参数

Tab 1 Corrosion parameters of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution with  $0.1$  mol/L NaCl and different inhibitors for 7 days

Inhibitor	$i_{corr}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_p/k$	$E_{corr}/V$
No inhibitor	1.681	2.8	-0.564
-sodium glycerophosphate	0.318	13.8	-0.616
$N$ -lauroyl sarcosinate	0.344	10.2	-0.619
$D$ -sodium gluconate	0.047	78.3	-0.586

### 2.2 电化学噪音

电化学噪音数据的分析主要有以下几种:原始数据分析、统计分析、频谱分析以及小波变换等<sup>[5-7]</sup>. 统计分析可获得噪音电阻  $R_n$ ,其定义即噪音电位和噪音电流的标准方差之比:  $R_n = \sigma_v / \sigma_i$ .

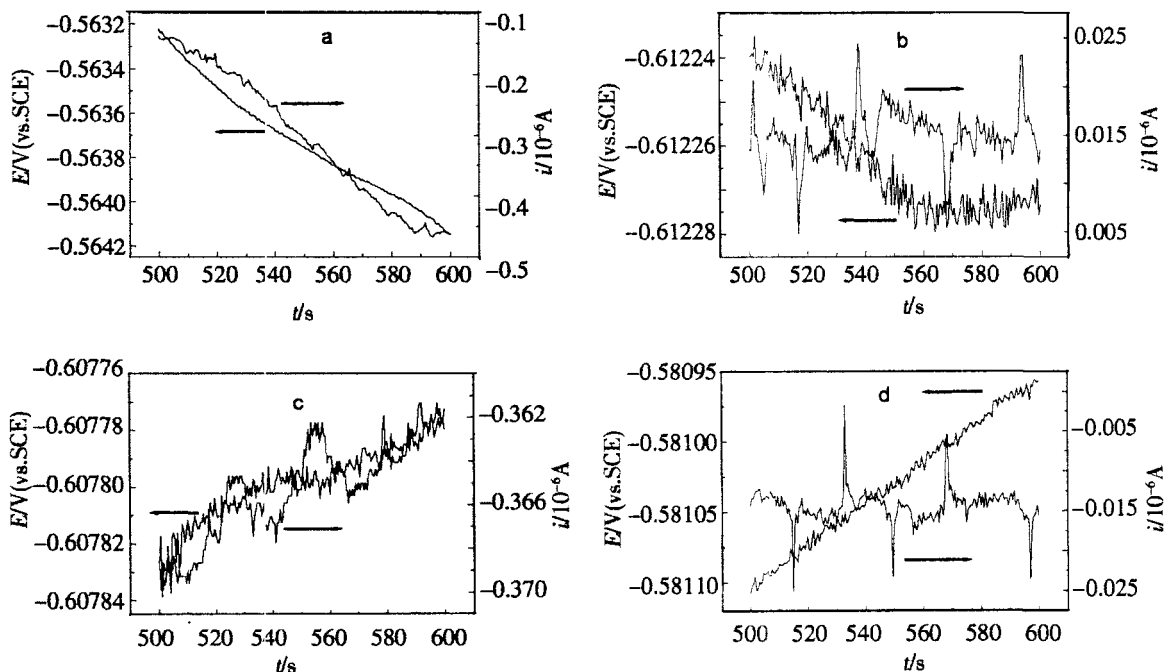


图 1 R235 钢筋在含  $0.1$  mol/L NaCl 和  $0.01$  mol/L 缓蚀剂的模拟液中电压和电流波动

Fig 1 Time records of voltage and current fluctuations for the R235 reinforcing steel immersed in simulated solutions containing  $0.1$  mol/L NaCl and  $0.01$  mol/L inhibitors for 7 days

a) no inhibitor, b) -sodium glycerophosphate, c)  $N$ -lauroyl sarcosinate, d)  $D$ -sodium gluconate

表 2 R235钢筋在含 0.01mol/L 缓蚀剂和 0.1mol/L NaCl 的混凝土模拟液中的  $R_n$ 、 $R_{sn}^0$  和  $R_p$   
 Tab 2  $R_n$ 、 $R_{sn}^0$  and  $R_p$  of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution  
 with 0.1 mol/L NaCl and different inhibitors for 7 days

R	No inhibitor	-sodium glycerophosphate R/k	N-lauroyl sarcosinate R/k	D-sodium gluconate
$R_n$	7.4	7.4	3.3	108.7
$R_{sn}^0$	3.5	65.0	34.4	176.2
$R_p$	2.8	13.8	10.2	78.3

频谱分析是通过快速 Fourier 变换 (FFT) 将电位噪音和电流噪音的原始信号从时域变换到频域,其谱电阻响应  $R_{sn}(f)$  可定义为电位和电流的噪音信号 FFT 变换之比,即  $R_{sn}(f) = |V_{FFT}(f) / I_{FFT}(f)|$ . 谱噪音电阻  $R_{sn}^0$  为频率趋于零时的谱电阻响应  $R_{sn}(f)$  值. 噪音电阻  $R_n$  和谱噪音电阻  $R_{sn}^0$  在一定条件下与极化电阻  $R_p$  具有可比性. 根据电化学噪音的分析可获得腐蚀速度和机理的相关信息.

图 1 示出 R235 钢筋在含有上述 3 种缓蚀剂的模拟液中电位和电流的噪音片断 (500 ~ 600 s). 如图,对不含缓蚀剂的模拟液,其噪音电流和噪音电位的变化趋势比较平缓,而在含有 甘油磷酸钠的模拟液中,噪音暂态峰比较明显,电位波动在 0.005 mV 左右,最大可超过 0.01 mV,电流波动最大超过 10 nA. 但对含有 N-月桂酰肌氨酸钠或 D-葡萄糖酸钠的模拟液,其噪音电位的波动均在 0.01 mV 左右,前者噪音电流波动约在几个 nA 之内;而后者最大可超过 10 nA,况且电流波动的上升峰和下降峰间隔比较均匀. 从图中还可看出,电流暂态和电位暂态的发生和消失具有一一对应的关系,且在含有缓蚀剂的模拟液中产生的噪音频率变化较大. 钢筋在含有缓蚀剂的模拟液中出现明显的噪音信号,可认为主要是由于缓蚀剂和介质中侵

蚀性离子相互作用的结果. 噪音频率变化可反映表面竞争作用的动力学过程.

表 2 给出 R235 钢筋在含有 0.01 mol/L 缓蚀剂和 0.1 mol/L NaCl 的模拟液中浸泡 7 d 后的电化学噪音电阻  $R_n$  和谱噪音电阻  $R_{sn}^0$ . 由表可见, R235 钢筋在模拟液中的  $R_p$  和  $R_{sn}^0$  表现出相似的变化趋势,而且 D-葡萄糖酸钠具有较大的噪音电阻和谱噪音电阻,即其缓蚀效果较好;但在电化学噪音的测量过程中难以保证两个工作电极的绝对均一性,相应的噪音谱会出现明显的直流漂移,于是  $R_n$  和  $R_{sn}^0$  的测量难免有所失真<sup>[8]</sup>,因此两者的数值偏差也可能比较大.

## 2 电化学阻抗谱

图 2 和图 3 分别是 R235 钢筋在不含有缓蚀剂和含 0.01mol/L D-葡萄糖酸钠的模拟液中浸泡 7d 后由电化学阻抗测量得出的 Bode 图 (a) 和 Nyquist 图 (b). 图中,点线是实验数据,实线是拟合曲线. 据图 2 和图 3,作 EIS 数据解析,分别得其对应的等效电路,结果如图 4、图 5 所示. 图中  $R_s$  表示溶液电阻,  $R_c$  和  $Q_c$  分别表示钢筋表面碳酸钙层的电阻和常相角元件,  $R_{ct}$  为腐蚀反应电阻,  $Q_{ct}$  为钢筋界面双电层的常相角元件. 各有关元件的拟合值列于表

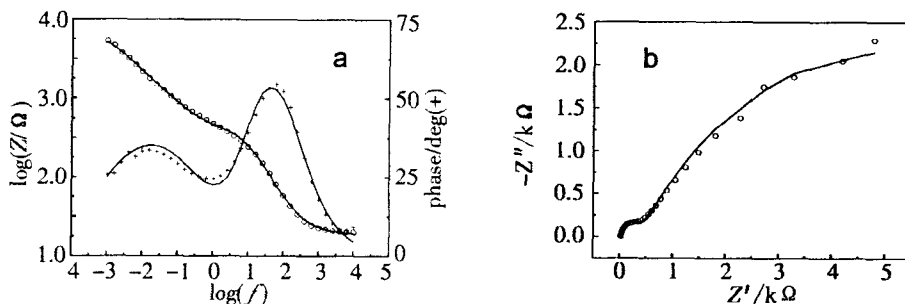


图 2 R235 钢筋在模拟液中 Bode 图 (a) 和 Nyquist 图 (b)

Fig 2 Bode (a) and Nyquist (b) diagrams of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution with 0.1 mol/L NaCl

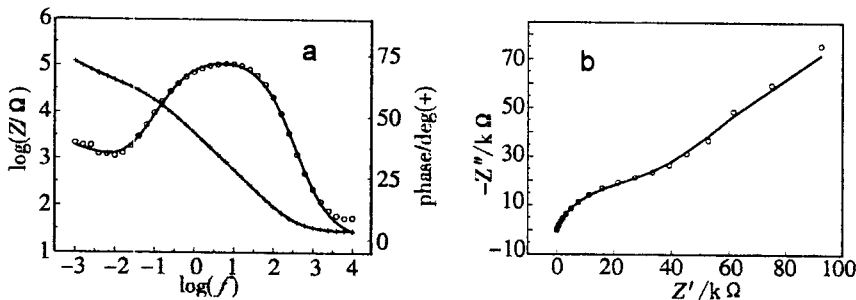


图 3 R235钢筋在含 0.01mol/L D-葡萄糖酸钠的模拟液中 Bode图 (a)和 Nyquist图 (b)

Fig 3 Bode (a) and Nyquist (b) diagrams of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution with 0.01 mol/L NaCl and 0.01 mol/L D-sodium gluconate for 7 days

3.其中常相角元件  $Q_c$  用  $Y_{oc}$  和  $n_c$  表征,而  $Q_{ct}$  用  $Y_{ocr}$  和  $n_{ct}$  表征, Warburg 阻抗用  $Y_{ow}$  表示. 恒相角元件 (CPE)  $Q$  可表示为  $Z_{CPE} = (j\omega)^{-n} / Y_0$ , 式中  $Y_0$  称为基本导纳, 单位为  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ ,  $n$  的取值范围为  $1 > n > 0$ , 此乃表示固体电极双电层偏离理想电容的程度.

从图 2 可看出,在含有 0.01 mol/L NaCl 的模拟液中的 R235 钢筋其 EIS 大致有两个时间常数,其中低频部分对应于钢筋表面的双电层和腐蚀电化学过程,而高频部分则与钢筋表面覆盖的碳酸钙膜层电阻/电容有关,其相应的 EIS 可用两个串连的 (RQ) 电路加以描述. 表 3 给出的钢筋的  $n_{ct}$  值为 0.5446, 远远偏离了理想的电容, 说明钢筋表面弥散效应明显.

图 5 的等效电路中出现了 Warburg 阻抗, 说明在含 D-葡萄糖酸钠的模拟液中, 整个电极过程的控制步骤从电化学传递过程转变为反应物或产物的传质过程. 对照图 3 的 Bode 图, 可以说明, 该电化学反应发生在较高频率范围内, 由于 D-葡萄糖酸根在 R235 钢筋表面的吸附反应快速, 并可能进一步形成致密的沉积膜层, 因此, 传质过程可变为整个电极过程的控制步骤. 即如表 3 所见, 该钢筋在添加 D-葡萄糖酸钠的模拟液中, 其  $R_{ct}$  比不含缓

蚀剂的约大 1 个数量级, 显然 D-葡萄糖酸钠具有较好的缓蚀作用.

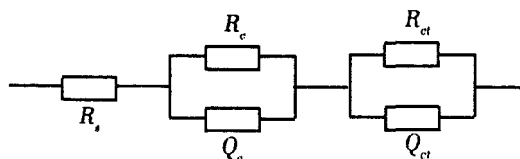


图 4 R235钢筋在模拟液中等效电路图

Fig 4 Equivalent circuit of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution with 0.01 mol/L NaCl for 7 days

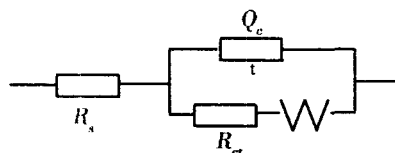


图 5 R235钢筋在含 0.01mol/L D-葡萄糖酸钠的混凝土模拟液中等效电路图

Fig 5 Equivalent circuit of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution with 0.01 mol/L NaCl and 0.01 mol/L D-sodium gluconate for 7 days

表 3 R235钢筋在不含缓蚀剂和含 0.01 mol/L D-葡萄糖酸钠的混凝土模拟液中等效电路的元件拟合值

Tab 3 Values of the elements in equivalent circuit of the R235 reinforcing steel immersed in simulated concrete solution with 0.01 mol/L NaCl and 0.01 mol/L D-sodium gluconate for 7 days

	$R_s$ / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_c$ / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$10^5 Y_{oc}$ / $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$n_c$	$10^{-3} R_{ct}$ / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$10^6 Y_{ocr}$ / $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$n_{ct}$	$10^4 Y_{ow}$ / $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
no inhibitor	18.3	304.2	3.0	0.8930	9.5	10.5	0.5446	
D-sodium gluconate	27.0				32.1	8.0	0.8302	1.3

*D* 葡萄糖酸钠的缓蚀作用可以解释为 *D* 葡萄糖酸根在钢筋表面发生吸附,使得介质中侵蚀性离子的表面腐蚀过程和缓蚀剂的缓蚀过程同时存在,两者相互竞争,共同作用.在碱性环境下,*D* 葡萄糖酸根还可能在钢筋表面进一步形成沉积膜层,抑制阳极反应.但 *D* 葡萄糖酸钠的浓度不能太大,否则可能与钢筋形成可溶的化合物,加速钢筋的腐蚀<sup>[4]</sup>.

## 4 结 论

*D* 葡萄糖酸钠对 R235 钢筋在含有 NaCl 的模拟混凝土孔溶液中具有显著的阻锈作用,其作用机理主要是通过钢筋表面,*D* 葡萄糖酸根与侵蚀性氯离子发生竞争吸附,并进而在钢筋表面形成沉积膜层,增强钝化作用,增加传质过程阻力,从而达到良好缓蚀效果.

## 参考文献 (References):

- [1] Monticelli C, Frignani A, Trabonelli G. A study on corrosion inhibitors for concrete application [J]. *Cem. Concr Res*, 2000, 30: 635 ~ 642
- [2] Tritthart J. Transport of a surface-applied corrosion in-

hibitor in cement paste and concrete [J]. *Cem. Concr Res*, 2003, 33: 829 ~ 834

- [3] Bertocci U, Gabrielli C, Huet F, et al. Noise resistance applied to corrosion measurements I. theoretical analysis [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997 (144): 31 ~ 37.
- [4] Refaey S A M. Inhibition of chloride pitting corrosion of mild steel by sodium gluconate [J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 157: 199 ~ 206
- [5] Xiao H, Mansfeld F. Evaluation of coating degradation with electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 2 332 ~ 2 337.
- [6] Aballe A, Bethencourt M, Botana J F, et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 4 805 ~ 4 816
- [7] Hu Ronggang (胡融刚). Electrochemical study on corrosion process of steel rebar/concrete system (钢筋混凝土体系腐蚀过程的电化学研究) [D]. Xiamen: Xiamen University, 2004-04.
- [8] Bertocci U, Frydman J, Gabrielli C, et al. Analysis of electrochemical noise by power spectral density applied to corrosion studies [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 2 780 ~ 2 785.

# A Study of Three Corrosion Inhibitors for Reinforcing Steel in SPS Solution by Electrochemical Methods

ZHAO Bing, DU Rong-gui, L N Chang-jian\*

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

**Abstract:** Some electrochemical techniques such as linear polarization, electrochemical noise and EIS have been employed to study the inhibition behavior of *N*-lauroyl sarcosinate,  $\gamma$ -sodium glycerophosphate and *D*-sodium gluconate for the reinforcing steel immersed in simulated concrete pore solution (SPS) with NaCl addition. The results show that *D*-sodium gluconate has an obvious inhibitive effect for the reinforcing steel in containing Cl<sup>-</sup> SPS solution. It has been proposed that the corrosion inhibition of *D*-sodium gluconate is due to its competitive adsorption and precipitation on steel surface in the simulated concrete environment.

**Key words:** Inhibitor, Reinforcing steel, Corrosion, Electrochemical techniques