

2013-06-28

Multifunctional Corrosion Inhibition Behavior of Zn-Al Calcined Layered Double Hydroxides for Steel Rebar in NaCl Solution

Xiao-juan ZHANG

Jing-jing WANG

Shi-gang DONG

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Xiao-juan ZHANG, Jing-jing WANG, Shi-gang DONG, Chang-jian LIN. Multifunctional Corrosion Inhibition Behavior of Zn-Al Calcined Layered Double Hydroxides for Steel Rebar in NaCl Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(3): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.2957

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss3/10>

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.

锌铝层状双金属氢氧化物焙烧物对钢筋的缓蚀作用研究

张小娟¹, 王静静¹, 董士刚², 林昌健^{1*}

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;
2. 厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361100)

摘要: 在空气气氛下合成了锌铝层状双金属氢氧化物(Zn-Al LDHs)和焙烧物(Zn-Al CLDHs), 扫描电镜结果表明, 所制得的双金属氢氧化物具有明显的层状结构. 文中研究了 Zn-Al CLDHs 对钢筋的腐蚀保护效果, Zn-Al CLDHs 固体在 NaCl 溶液中浸泡处理 3 h 后, 钢筋的腐蚀速率显著降低. 实验证明, Zn-Al CLDHs 在结构重组过程中可吸收溶液中的 Cl⁻, 同时释放出 OH⁻, 改善腐蚀环境, 有效抑制钢筋的腐蚀.

关键词: 钢筋; 腐蚀; 双金属氢氧化物; 缓蚀剂

中图分类号: O646

文献标识码: A

钢筋混凝土作为最重要的建筑材料之一广泛应用于各种基础设施^[1], 但钢筋腐蚀引起的混凝土结构过早破坏带来巨大的经济损失和严重的社会危害, 各国已开展了广泛的相关研究^[2]. 混凝土是多孔、不均一、气-液-固三相共存及多尺度的复杂体系, 钢筋在混凝土中的腐蚀比一般敞开体系中的腐蚀更为复杂. 环境温度、湿度、O₂、CO₂ 以及 Cl⁻ 等均是影响混凝土中钢筋腐蚀的重要因素. 目前普遍认为混凝土的碳化作用和 Cl⁻ 侵蚀是导致混凝土中钢筋腐蚀的最主要因素^[3-6]. 通常水泥水化作用产生大量 Ca(OH)₂, 并沉积于混凝土孔隙壁上, 在混凝土孔隙液中形成高碱性的 Ca(OH)₂ 饱和溶液, 此环境中的钢筋表面能够生成一层致密的钝化膜而使其免于腐蚀^[7]. CO₂ 可扩散进入混凝土并与孔隙液中 Ca(OH)₂ 发生中和反应, 降低孔隙液碱度, 破坏钢筋表面钝化膜的稳定性. Cl⁻ 是极强的去钝化剂, 对钢筋腐蚀起着催化作用, 当 Cl⁻ 在钢筋/混凝土界面累积到一定程度, 可引发钝化膜的破裂和钢筋腐蚀^[8]. 钢筋/混凝土界面的 pH/Cl⁻ 是影响钢筋腐蚀的关键因素. 混凝土中钢筋的腐蚀防护措施主要有两类^[2]: 基本措施, 如合理设计, 严格施工规程, 采用低的石灰比, 使用高性能水泥, 加入粉煤灰^[9-11] 和硅灰^[12-13] 等掺合料, 降低混凝土孔隙率、提高其抗

渗透性, 降低有害物质 CO₂、Cl⁻ 等在混凝土中的扩散与渗透, 尽可能提高混凝土保护层本身对钢筋的保护作用; 辅助措施, 如使用缓蚀剂^[14]、实施涂层保护^[15]、电化学处理^[16] 及采用合金钢筋^[17] 等, 其中使用缓蚀剂是广泛应用、较为经济的防护措施.

层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)的高温焙烧产物(Calcined Layered Double Hydroxides, CLDHs)具有结构“记忆”效应, 即在水环境中能吸收阴离子, 通过结构重组恢复原有层状结构^[18-19].

本文试图发展一种锌铝层状双金属氢氧化物焙烧物(Zn-Al CLDHs)的制备技术, 并考察其对混凝土中钢筋腐蚀的多重保护作用, 探索 Zn-Al CLDHs 对钢筋的腐蚀防护机理.

1 实验

1.1 Zn-Al CLDHs 缓蚀剂的制备与表征

将 30 mL 1.0 mol·L⁻¹ Zn(NO₃)₂ 溶液和 30 mL 0.5 mol·L⁻¹ Al(NO₃)₃ 溶液充分混合后, 缓慢滴入剧烈搅拌的 1.5 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液中, 并滴加 NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 10 ± 0.5. 该反应物经 65 °C 水热处理可得到 Zn-Al LDHs, 再经 350 °C 下焙烧 4 h 即得 Zn-Al CLDHs. 利用 HITACI

S-4800 扫描电镜以及 Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪观察和表征合成物的形貌和结构。

1.2 电化学测试

将碳钢钢筋(各组分质量分数为 C: 0.19%, S: 0.03%, Mn: 0.47%, Si: 0.33%, P: 0.02%, Fe: 98.96%)加工成直径 1.13 cm、高 0.4 cm 的圆柱体试样,其一端面焊接铜导线,焊点及侧面均用环氧树脂密封,另一端面作为工作面(1.0 cm²)。其工作面依次用 400#、800#、1200#水磨砂纸打磨,并依次在丙酮、乙醇中超声清洗(20 min),擦干备用。

测试溶液为 NaCl 溶液,缓蚀剂 Zn-Al CLDHs 粉末的添加量为 5 g·L⁻¹。测试在室温下((23 ± 1) °C)进行,测试前溶液预通氮气(20 min),以除去溶液中的 CO₂。钢筋电极于 NaCl 溶液中浸泡约 15 min 使其电位基本稳定后即进行电化学测试。

电化学测试在 Autolab 电化学工作站上完成,采用三电极体系,其中钢筋作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片电极作为辅助电

极。线性极化曲线的扫描范围为 OCP ± 10 mV,扫描速率为 0.17 mV·s⁻¹。电化学阻抗谱(EIS)测试在开路电位下进行,激励信号为 10 mV 的正弦波,频率范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz。电化学测试结果采用 Autolab 自带的拟合软件处理。

Zn-Al CLDHs 粉末浸泡于 NaCl 溶液实验前后利用 Cl⁻ 探针和 pH 电极测量该溶液中的 Cl⁻ 浓度和 pH 值,考察 Zn-Al CLDHs 对 Cl⁻ 浓度和 pH 值的作用。

2 结果与讨论

2.1 Zn-Al CLDHs 的表征

图 1 为 Zn-Al LDHs 和 Zn-Al CLDHs 的 XRD 谱图。Zn-Al LDHs 的 XRD 吸收峰可归属于层间载有 CO₃²⁻ 的 Zn-Al LDHs^[20]。其晶化程度高,吸收峰强度大。经 350 °C 焙烧 4 h, Zn-Al CLDHs 的谱峰强度降低,说明经焙烧处理后产物的结晶度降低。图 2 为 Zn-Al LDHs 和 Zn-Al CLDHs 的扫描电镜图,可看出 Zn-Al LDHs 有明显的层状结构,层状

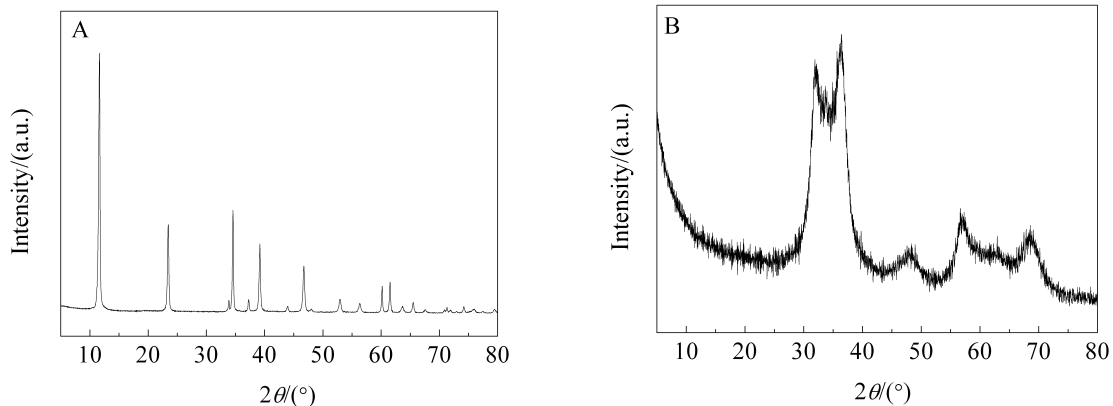


图 1 Zn-Al LDHs(A)和 Zn-Al CLDHs(B)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Zn-Al LDHs (A) and Zn-Al CLDHs (B)

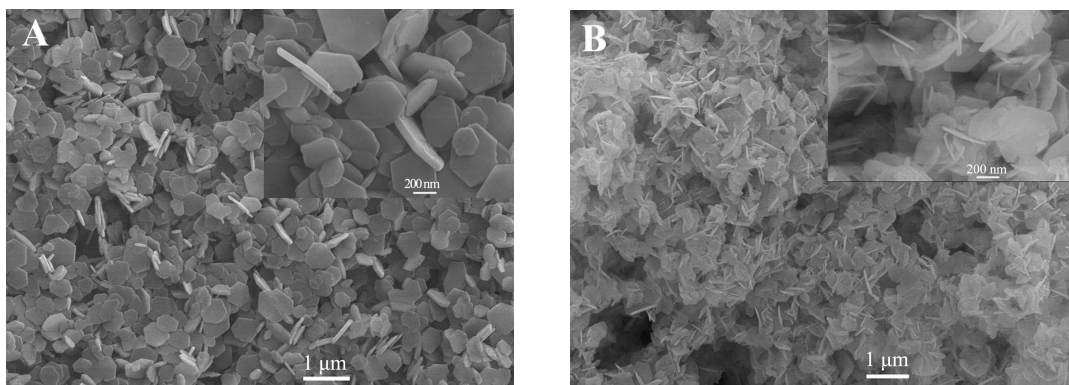


图 2 Zn-Al LDHs (A) 和 Zn-Al CLDHs (B) 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of Zn-Al LDHs (A) and Zn-Al CLDHs (B)

结构尺度为数百纳米,其厚度为数十纳米. Zn-Al LDHs 焙烧处理后的 Zn-Al CLDHs, 仍保持层状结构,其尺寸和厚度比 LDHs 稍有减小,但仍在纳米尺度.

2.2 Zn-Al CLDHs 对钢筋的缓蚀作用

图 3 为 Zn-Al CLDHs 固体(0.25 g)浸泡处理的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 (50 mL) 中钢筋电极的 EIS 谱. 经 Zn-Al CLDHs 浸泡处理 3 h 后的 NaCl 溶液中,钢筋电极的阻抗明显增大,表明其腐蚀速率显著降低,耐蚀性提高. Zn-Al CLDHs 浸泡时间延至 24 h,钢筋的阻抗谱与 3 h 时的相似,表明 Zn-Al CLDHs 浸泡 3 h 即可达到较好的缓蚀效果. EIS 谱图可用图 4 等效电路拟合. Zn-Al CLDHs 粉末浸泡 3 h 后,钢筋电极的 R_{ct} 由 $0.9 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 升至 $4 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,此后继续浸泡处理, R_{ct} 基本维持不变(见图 5).

图 6 为 NaCl 溶液中钢筋的线性极化曲线. 经 Zn-Al CLDHs 粉末浸泡处理后,钢筋电极的腐蚀电位正移,其腐蚀电流下降,说明浸泡处理后钢筋耐蚀性有所升高. 图 7 为 NaCl 溶液中钢筋的极化电

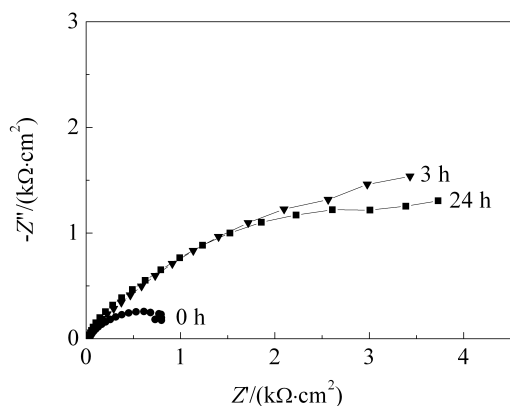


图 3 钢筋电极在经 Zn-Al CLDHs 粉末(0.25 g)浸泡处理的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液(50 mL)中的 EIS 图
Fig. 3 EIS plots of rebar in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution treated with 0.25 g Zn-Al CLDHs powders

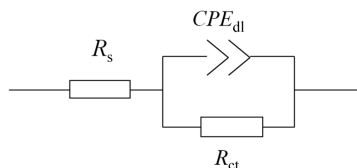


图 4 Zn-Al CLDHs 固体粉末浸泡处理的 NaCl 溶液中钢筋电极 EIS 谱的等效电路图
Fig. 4 Equivalent circuit of rebar in NaCl solution treated with Zn-Al CLDHs

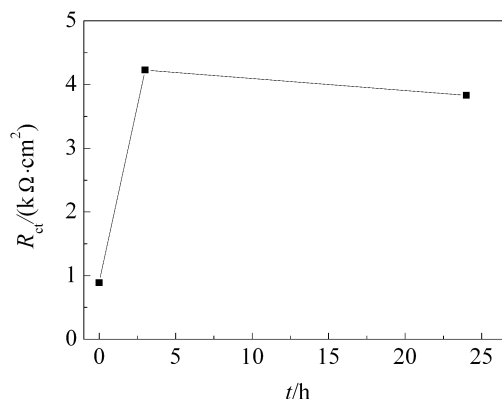


图 5 Zn-Al CLDHs 固体浸泡的 NaCl 溶液中钢筋电极 R_{ct} 浸泡处理时间 t 曲线
Fig. 5 The time dependency of R_{ct} for rebar in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution treated with Zn-Al CLDHs

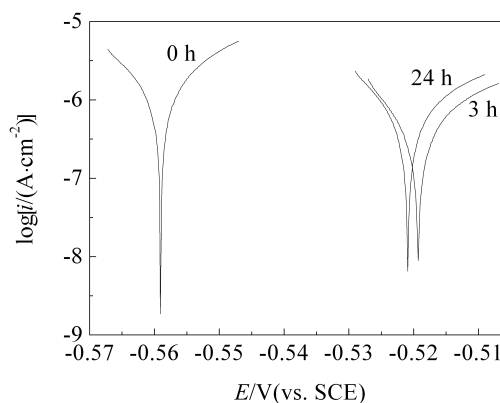


图 6 钢筋电极在经 Zn-Al CLDHs 浸泡处理的 NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of rebar in NaCl solution treated with Zn-Al CLDHs

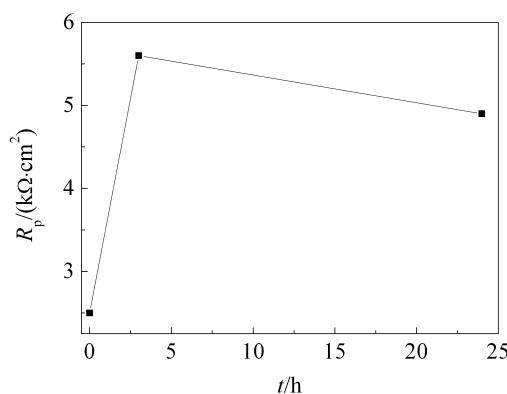


图 7 钢筋电极极化电阻 R_p 与 Zn-Al CLDHs 固体(0.25 g)在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液(50 mL)浸泡处理时间 t 曲线
Fig. 7 Time dependency of R_p for rebar in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution containing 0.25 g Zn-Al CLDHs

阻 R_p 随 Zn-Al CLDHs 固体浸泡处理时间变化的曲线. Zn-Al CLDHs 浸泡处理 3 h, 钢筋电极的极化电阻 R_p 由 $2.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大至 $5.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 继续浸泡至 24 h, R_p 值仍维持在较高水平. 线性极化测试结果表明 Zn-Al CLDHs 能够使钢筋电极的腐蚀速率明显降低, 对钢筋起到缓蚀作用.

2.3 Zn-Al CLDHs 对钢筋缓蚀机理的探讨

为探讨 Zn-Al CLDHs 在 NaCl 溶液中对钢筋的缓蚀机理, 基于 LDHs 焙烧产物的结构重组特性^[21], 利用 Cl^- 探针和 pH 计测量 Zn-Al CLDHs 粉末浸泡处理前后溶液的 Cl^- 浓度和 pH 值. 初始 NaCl 溶液的 Cl^- 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 6.2. 经 Zn-Al CLDHs 固体浸泡处理 3 h 后, 溶液的 Cl^- 浓度降低为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时溶液 pH 值上升至 11.3. Cl^- 浓度的降低是由于 Zn-Al CLDHs 粉末在溶液中发生结构重组, 焙烧物恢复为 LDHs 的层状结构的过程中载入大量自由 Cl^- . 图 8 为焙烧物 Zn-Al CLDHs 浸泡于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 3 h, 随后将其分离干燥所得物的电镜照片. 该电镜图与图 2A 中所示的 Zn-Al LDHs SEM 形貌图相似, 可见 Zn-Al CLDHs 在溶液中结构重组恢复了 LDHs 的层状结构.

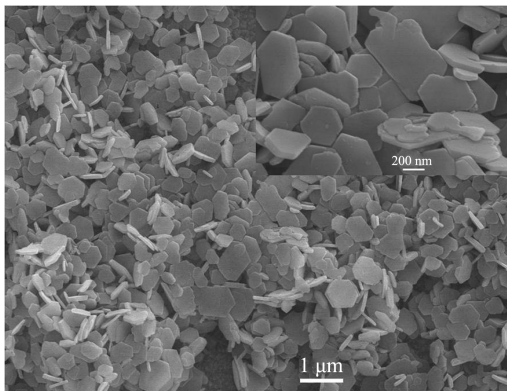
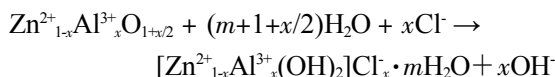


图 8 Zn-Al CLDHs 结构重组后的扫描电镜照片
Fig. 8 SEM image of reconstructed Zn-Al CLDHs

除溶液中 Cl^- 浓度降低外, 更为重要的是溶液 pH 值显著提高. 焙烧物 Zn-Al CLDHs 为典型的复金属氧化物, 其分子式可表示为 $\text{Zn}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x\text{O}_{1+x/2}$, 结构重组后形成 $[\text{Zn}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]\text{Cl}_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 据金属氧化物水解反应可推测发生如下反应:



Zn-Al CLDHs 在结构重组过程中能释放出 OH^- , 导致其溶液 pH 显著升高. Zn-Al CLDHs 经浸泡处理 3 h, 其溶液 pH 值迅速升至 11.3, 说明 Zn-Al CLDHs 结构重组过程快速, OH^- 的释放使溶液体系迅速达到相对稳定的碱性状态.

混凝土的碳化和 Cl^- 的侵蚀是导致混凝土中钢筋腐蚀的两个最主要的原因. 空气中的 CO_2 气体扩散到混凝土中, 与混凝土孔隙液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生中和反应, 使得孔隙液的 pH 值降低, 实际上混凝土的这种碳化或中性化过程是普遍存在的. Cl^- 在混凝土中渗透, 并在钢筋/混凝土界面积累到一定程度, 即引发钢筋腐蚀. 应当指出, 混凝土的碳化和 Cl^- 侵蚀往往同时发生, 二者关系密切. 不同的 pH 环境下导致钢筋发生腐蚀的 Cl^- 临界浓度也不相同, pH 值越低, 诱导钢筋腐蚀的 Cl^- 临界浓度也越低, 反之亦然. 混凝土的碳化和 Cl^- 的侵蚀是导致混凝土中钢筋腐蚀的两个最主要环境因素, 前者在钢筋表面钝性破坏及腐蚀发生中扮演更加重要的角色. Zn-Al CLDHs 固体在 NaCl 溶液中不仅可大量吸收溶液中的 Cl^- , 降低环境中的 Cl^- 浓度, 更重要的是显著提高溶液的 pH 值, 维持钢筋表面钝化膜的稳定性, 从而呈现出良好的缓蚀效果.

3 结 论

本文合成了 Zn-Al LDHs 和焙烧产物 Zn-Al CLDHs, 并将 Zn-Al CLDHs 固体作为缓蚀剂, 考察其对钢筋的缓蚀作用. 该缓蚀剂在 NaCl 溶液浸泡处理 3 h 后, 钢筋腐蚀电位正移, 电荷转移电阻增大, 极化电阻增加, 腐蚀速率降低, 说明 Zn-Al CLDHs 可有效减缓钢筋腐蚀的发生与发展. Zn-Al CLDHs 在溶液中浸泡处理后能使溶液 Cl^- 浓度明显降低, pH 值显著提高. 这归因于 Zn-Al CLDHs 在溶液中的结构重组可载入大量的 Cl^- , 降低环境中 Cl^- 离子浓度, 同时释放出 OH^- , 提高溶液的 pH 值, 这均有利于维持钢筋表面钝化膜的稳定性. Zn-Al CLDHs 对钢筋起到双重保护作用.

参考文献(References):

- [1] Lu X Y(路新瀛), Feng N Q(冯乃谦). Electrical and electrochemical technic for concrete durability[J]. Chinal Concrete And Cement Products (混凝土与水泥制品), 1998, (4): 10-13.
- [2] Hong D H(洪定海). The corrosion and protection of reinforcement in concrete[M]. Beijing: China Railway Publish

- ing House(中国铁道出版社), 1998.
- [3] Hong N F(洪乃丰). Development and difficulty of forecast for corrosion and durability of concrete[J]. Concrete (混凝土), 2006, (10): 10-12.
- [4] Hong N F(洪乃丰). Concrete durability in chloride environment and life-cycle costing analysis[J]. Concrete (混凝土), 2005, (008): 29-32.
- [5] Ahmad S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review [J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(4): 459-471.
- [6] Hu R G(胡融刚), Huang R S(黄若双), Du R G(杜荣归), et al. Corrosion behavior of reinforcing steel in concrete subjected to chloride contamination by EIS[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2003, 19(1): 46.
- [7] Hong N F(洪乃丰). Steel corrosion and protective technology in concrete (2)-Protection of rebar by concrete and electrochemical property of rebar corrosion[J]. Industrial construction (工业建筑), 1999, 29(9): 58-61.
- [8] Hong N F(洪乃丰). The correlative questions of chloride and rebar corrosion in concrete[J]. Industrial construction (工业建筑), 2004, 33(11): 39-42.
- [9] Chindaprasirt P, Chotithanorm C, Cao H, et al. Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21 (2): 356-361.
- [10] Hossain K, Lachemi M. Corrosion resistance and chloride diffusivity of volcanic ash blended cement mortar[J]. Cement and concrete research, 2004, 34(4): 695-702.
- [11] Sim J, Park C. Compressive strength and resistance to chloride ion penetration and carbonation of recycled aggregate concrete with varying amount of fly ash and fine recycled aggregate[J]. Waste Management, 2011, 31(11): 2352-2360.
- [12] Giner V T, Ivorra S, Baeza F J, et al. Silica fume admixture effect on the dynamic properties of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(8): 3272-3277.
- [13] Khan M, Siddique R. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2011, 57: 30-35.
- [14] Monticelli C, Frignani A, Trabanelli G. A study on corrosion inhibitors for concrete application[J]. Cement and concrete research, 2000, 30(4): 635-642.
- [15] Dong S G, Zhao B, Lin C J, et al. Corrosion behavior of epoxy/zinc duplex coated rebar embedded in concrete in ocean environment[J]. Construction and Building Materials, 2012, 28(1): 72-78.
- [16] Glass G, Buenfeld N. The inhibitive effects of electrochemical treatment applied to steel in concrete[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 923-927.
- [17] Bertolini L, Pedeferra P. Laboratory and field experience on the use of stainless steel to improve durability of reinforced concrete[J]. Corrosion reviews, 2011, 20(1/2): 129-152.
- [18] Hibino T, Tsunashima A. Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure[J]. Chemistry of materials, 1998, 10(12): 4055-4061.
- [19] Liu Y(刘媛). Synthesis and application of layered double hydroxides[J]. Chemical Industry Times(化工时刊), 2006, 19(12): 59-62.
- [20] Inayat A, Klumpp M, Schwiager W. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion[J]. Applied Clay Science, 2011, 51(4): 452-459.
- [21] Ren Z F(任志峰), Zhang C Q(张春起). Removal of chloride anion by calcined layered double hydroxides[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2002, 19(6): 339-342.

Multifunctional Corrosion Inhibition Behavior of Zn-Al Calcined Layered Double Hydroxides for Steel Rebar in NaCl Solution

ZHANG Xiao-juan¹, WANG Jing-jing¹, DONG Shi-gang², LIN Chang-jian^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361100, Fujian, China*)

Abstract: The Zn-Al layered double hydroxides (Zn-Al LDHs) and calcined products (Zn-Al CLDHs) were synthesized successfully under a routine air atmosphere. The results showed that both Zn-Al LDHs and Zn-Al CLDHs had obvious flake structures. The corrosion inhibition of Zn-Al CLDHs for steel rebar in NaCl solution was studied by electrochemical techniques. It was found that the corrosion rate of steel rebar decreased significantly after the steel rebar was treated by Zn-Al CLDHs in NaCl solution for 3 h. It was indicated that Zn-Al CLDHs could absorb Cl^- and release OH^- during their reconstruction process, which provided dual protection for the steel rebar.

Key words: steel rebar; corrosion; layered double hydroxides; corrosion inhibition