

氨基醇阻锈剂对钢筋表面钝化膜性能的影响

唐 诗, 汤雁冰, 王胜年, 范志宏

(中交四航工程研究院有限公司 水工构造物耐久性技术交通行业重点实验室, 广东 广州 510230)

[摘 要] 氨基醇阻锈剂对钢筋表面钝化膜的影响机理尚不清楚。采用动电位极化曲线、X 射线光电子能谱 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 研究了氨基醇阻锈剂对钢筋表面生成的钝化膜的影响。结果表明: 添加氨基醇阻锈剂后, 钢筋表面钝化膜的抗点蚀能力提高, 发生点蚀的临界 Cl^- 浓度由未添加阻锈剂时的 0.05 ~ 0.06 mol/L 提高到 0.06 ~ 0.07 mol/L; 钢筋表面生成的钝化膜均是由 Fe 的氧化物 (Fe_{ox}) 和氢氧化物 ($\text{Fe}_{\text{hydrox}}$) 组成, 氨基醇阻锈剂提高了钝化膜表面的 $\text{Fe}_{\text{hydrox}}$ 含量; 氨基醇阻锈剂的添加使得钝化膜的表面更加光滑平整。

[关键词] 氨基醇阻锈剂; 钝化膜性能; XPS; AFM; 钢筋

[中图分类号] TG172 [文献标识码] A [文章编号] 1001-1560(2016)03-0020-03

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2016.03.007

0 前 言

氯离子侵入诱发钢筋锈蚀, 引起混凝土开裂, 使混凝土结构承载力下降是影响我国海工混凝土结构使用寿命的主要因素之一^[1]。为提高混凝土结构的使用寿命, 必须提高混凝土自身的质量和保护层厚度。随着对海工混凝土结构使用寿命的要求越来越长, 使用寿命要求达 50 年甚至上百年, 单靠提高混凝土自身质量和保护层厚度已难以满足要求, 采取附加防腐措施是进一步提高混凝土结构使用寿命的有效技术手段。

用于混凝土结构的附加防腐措施有很多, 如涂层、硅烷、阻锈剂、环氧涂层钢筋、阴极保护等。其中, 阻锈剂作为一种有效的附加防腐措施在许多大型的海港工程混凝土结构中得到了广泛应用, 如杭州湾跨海大桥、泉州湾跨海大桥等。现行的《海港工程混凝土结构防腐技术规程》(JTJ 275-2000) 以及在编的《水运工程结构耐久性设计标准》和《水运工程结构防腐施工规范》均将阻锈剂作为一种重要的提高混凝土结构耐久性的附加防腐措施。

氨基醇阻锈剂是常用有机阻锈剂^[2] 相关研究也较多, 但主要集中在其阻锈效果上。研究结果表明, 氨基醇类阻锈剂可以抑制钢筋的腐蚀, 阻锈效果良好^[3-5]。阻

锈剂主要通过改善钢筋表面的钝化膜, 提高钝化膜的抗点蚀能力, 从而提高混凝土结构的使用寿命。然而, 氨基醇阻锈剂对钢筋表面钝化膜的影响机理目前尚不清楚。本工作通过极化曲线、能谱及形貌分析研究了氨基醇阻锈剂对钢筋钝化膜性能的影响, 以期揭示氨基醇阻锈剂提高混凝土结构耐蚀性的根本原因。

1 试 验

1.1 试材预处理

试材为普通的光圆钢筋, 其成分(质量分数, %): C 0.160, Si 0.170, S 0.034, P 0.035, Mn 0.050, Fe 99.101。用于动电位极化测试的试材加工成直径 1 cm、高 1 cm 的圆柱试样, 以一个端面为工作面, 另一个端面焊引出铜导线, 除工作面以外其余部分用环氧树脂密封。用于成分和形貌研究的试样加工成 150 mm × 100 mm × 2 mm 的长方体形状。用 1 000 号砂纸对试样工作面进行打磨, 用丙酮和酒精清洗后吹干存放于干燥器中待用。

1.2 钝化膜的形成

分别以饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液和添加了 10 g/L 市售氨基醇阻锈剂的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液作为混凝土模拟孔液, 由分析纯试剂和蒸馏水配制而成, pH 值 13.5, 温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 将钢筋试样浸泡其中 60 min 以获得钝化膜。

1.3 测试分析

(1) 电化学分析 为了研究氨基醇阻锈剂对钢筋抗点蚀能力的影响, 采用 2273 电化学测试系统测试了钢筋在未添加和添加 10 g/L 阻锈剂的含 Cl^- 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的动电位极化曲线, 其中未添加阻锈

[收稿日期] 2015-10-24

[基金项目] 中国交建科技研发项目“基于原型观测的海工混凝土结构服役性能退化与耐久性设计研究”(2012ZJKJ14) 资助

[通信作者] 唐 诗 (1974-), 工程师, 主要研究方向为混凝土外加剂材料研发, 电话: 020-28126329, E-mail: tshi@gzpcce.com

剂时, NaCl 浓度分别为 0.4、0.5、0.6 mol/L, 添加阻锈剂时, NaCl 浓度分别为 0.5、0.6、0.7 mol/L, 测试温度为室温。辅助电极为钛基复合氧化物电极(MMO), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极为钢筋。测试前将钢筋浸泡于测试溶液中 40 min, 使其表面的电极反应达到稳定状态。扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描范围为从 -250 ~ 700 mV(相对于 SCE), 由阴极向阳极扫描。

(2) 钝化膜的成分及形貌 采用 ESCALAB250 X 射线光电子能谱(XPS) 测试钝化膜成分, 钝化成膜后立即将试样放到样品室, 待真空度达到 10^{-7} Pa 后, 进行 Cl1s、O2p 和合金内所有元素的检测。X 射线采用 Al K α (1486.6 eV), 光斑直径为 500 μ m。用 XPSPEAK4.1 软件进行拟合, 峰值参考相关 XPS 标准数据。采用 CSPM5500 原子力显微镜(AFM) 分析钝化膜形貌。

2 结果与讨论

2.1 氨基醇阻锈剂对钢筋抗点蚀能力的影响

图 1 为普通钢筋在添加(10 g/L) 和未添加阻锈剂的含不同浓度 NaCl 的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的动电位极化曲线。

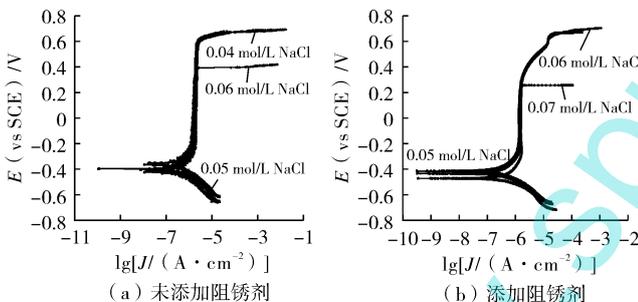


图 1 钢筋在含不同浓度 NaCl 的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的动电位极化曲线

未添加阻锈剂时, 当 Cl⁻ 浓度低于 0.05 mol/L 时, 极化电位高于 0.6 V, 电流密度随电位的升高急剧增大。根据铁-水体系的 Pourbaix 图^[6] 可知, 此时电流密度的急剧增大不是因钢筋发生点蚀引起的, 而是其表面发生吸氧反应的结果, 此时钝化膜尚未破坏; 当溶液中的 Cl⁻ 浓度增加至 0.06 mol/L 时, 极化电位远低于 0.6 V 处, 电流密度急剧增加, 表明钢筋表面的钝化膜被击破, 点蚀发生。当添加 10 g/L 的氨基醇阻锈剂时, 动电位极化曲线与未添加阻锈剂的动电位极化曲线相似, 当 Cl⁻ 浓度低于 0.06 mol/L 时, 钝化膜尚未破坏; 当增加溶液中的 Cl⁻ 浓度至 0.07 mol/L 时, 发生点蚀。氨基醇阻锈剂添加提高了钢筋发生点蚀的临界 Cl⁻ 浓度, 即提高了钢筋的抗点蚀能力。钢筋在高碱性环境下其表面会形成一层钝化膜, 钝化膜的成分和形貌是影响其抗

点蚀能力的主要因素之一, 以下就从氨基醇阻锈剂对钝化膜的成分和形貌的影响进行分析。

2.2 氨基醇阻锈剂对钝化膜成分的影响

图 2 为钢筋在饱和 Ca(OH)₂ 溶液和添加 10 g/L 氨基醇类阻锈剂的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中生成的钝化膜的 XPS 谱。由图 2 可见: 钢筋在这 2 种溶液中生成的钝化膜均是由 Fe 的氧化物(Fe_{ox}) 和 Fe 的氢氧化物(Fe_{hydrox}) 组成, 氨基醇类阻锈剂的加入没有改变钝化膜的成分; 进一步计算了钝化膜表面的 Fe_{ox}/Fe_{hydrox} (原子比) 结果显示在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中生成的钝化膜表面的 Fe_{ox}/Fe_{hydrox} 为 0.69, 而在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中添加 10 g/L 氨基醇类阻锈剂之后, 生成的钝化膜表面的 Fe_{ox}/Fe_{hydrox} 为 0.32, 可见氨基醇阻锈剂的加入提高了钝化膜表面 Fe_{hydrox} 的含量, 降低了 Fe_{ox} 的含量, 而钝化膜表面的 Fe_{hydrox} 有利于提高钝化膜的稳定性和再钝化能力^[7], 也即是说, 氨基醇类阻锈剂的添加提高了钝化膜表面 Fe_{hydrox} 的含量, 提高了钝化膜的稳定性和再钝化能力, 从而提高了钢筋的抗点蚀能力。

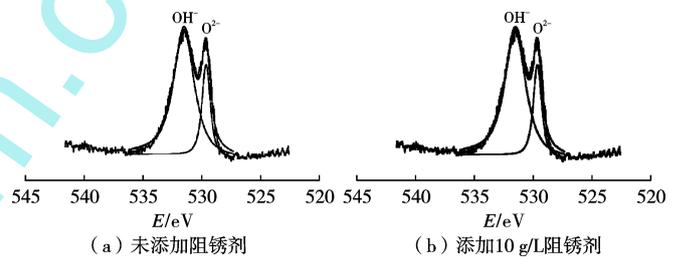


图 2 钢筋在 2 种溶液中所得到钝化膜的表面成分

2.3 氨基醇阻锈剂对钝化膜表面形貌的影响

钝化膜的表面形貌也是影响钝化膜抗点蚀能力的重要因素, 钝化膜表面越粗糙, 点蚀越容易发生^[8]。这主要是因为电场强度不均匀分布在膜/溶液界面, 在膜/溶液界面, 凹面比平面的电场强度更大^[9]。在合适条件下, 凹面处的钝化膜先破裂形成点蚀, 然后整个膜破裂并发生点蚀。图 3 为钢筋分别在 2 种溶液中生成钝化膜的表面 AFM 形貌。

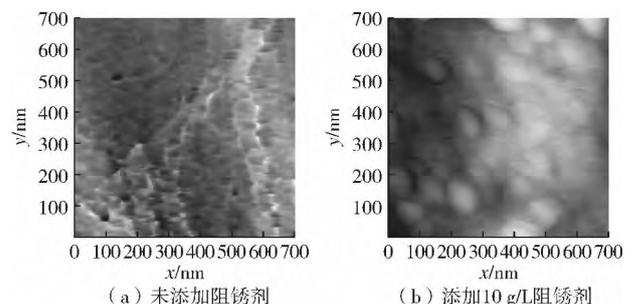


图 3 钢筋表面钝化膜的表面 AFM 形貌

由图3可见:在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中形成的钝化膜表面粗糙,并有许多凹处(图3a);而在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中加入10 g/L氨基醇阻锈剂后,钝化膜表面的凹面消失,钝化膜表面变得平整(图3b)。在原子力显微镜研究钝化膜表面形貌时,分形维度(D_f)可以用来表示钝化膜的粗糙度,更加深入地描述钝化膜的粗糙程度^[10]。结果表明,在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液和添加了氨基醇阻锈剂的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,钢筋钝化膜的 D_f 分别为2.63、2.36,说明氨基醇阻锈剂能使钝化膜变得更加平整,从而提高了钝化膜的抗点蚀能力。

3 结 论

(1) 氨基醇类阻锈剂的添加提高了混凝土结构的耐蚀性,使钢筋的点蚀临界 Cl^- 浓度由不添加阻锈剂时的0.05~0.06 mol/L提高到0.06~0.07 mol/L。

(2) 氨基醇阻锈剂的添加提高了钝化膜表面的 $\text{Fe}_{\text{hydrox}}$ 含量,提高了钝化膜的稳定性和再钝化能力。

(3) 氨基醇阻锈剂的添加使钢筋表面生成的钝化膜更加平整,提高了钝化膜的抗点蚀能力。

[参 考 文 献]

- [1] Mehta P K. Durability of concrete—fifty years of progress [J]. American Concrete Institute, 1991, 126(1): 1~32.
- [2] Soylev T A, Richardson M G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report [J]. Constr Build Mater, 2008, 22(4): 609~622.
- [3] 陈翠翠,蔡景顺,刘建忠,等.新型氨基醇阻锈剂在氯盐污染钢筋混凝土中的应用[J].硅酸盐学报,2015,43: 393~399.
- [4] Morris W, Vico A, Vazquez M. Corrosion of reinforcing steel by means of concrete resistivity measurements [J]. Corrosion Science 2002, 44(1): 81~99.
- [5] 秦明强,屠柳青,张国志,等.金塘大桥钢筋阻锈剂优选试验研究[A].中国公路学会桥梁和结构工程分会全国桥梁学术会议[C].北京:人民交通出版社,2008:467~470.
- [6] 曹楚南.腐蚀电化学原理(第2版)[M].北京:化学工业出版社,2004:19.
- [7] Pou T E, Murphy O J, Young V, et al. Passive films on iron: the mechanism of breakdown in chloride containing solutions [J]. J Electrochem Soc, 1984, 131(6): 1243~1251.
- [8] Walls M Q, Ponthieux A, Rondot B, et al. In Situ Observation of the Oxidation and Reduction Processes on Fe-Cr Alloys [J]. J Vac Sci Technol, 1996(14A): 1362~1367.
- [9] Xu Y, Wang M, Pickering H W. On electric field induced breakdown of passive films and the mechanism of pitting corrosion [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 3448~3457.
- [10] 潘晨.纳米化对304不锈钢电化学腐蚀行为影响的研究[D].沈阳:中国科学院金属研究所,2012:6.
- [1] Mehta P K. Durability of concrete—fifty years of progress [J]. American Concrete Institute, 1991, 126(1): 1~32.
- [2] Soylev T A, Richardson M G. Corrosion inhibitors for steel [编校:严 灿]
- (上接第3页)
- [5] 望斌,彭志方,周元贵,等. Fe/Al金属间化合物材料的强化机制及其高温性能研究现状[J].材料导报,2007, 21(7): 63~67.
- [6] 王峰,奚正平,汤慧萍,等. Fe/Al合金多孔材料研究进展[J].粉末冶金技术,2010, 28(6): 463~466.
- [7] 徐滨士,朱子新,刘燕,等.高速电弧喷涂 Fe/Al金属间化合物涂层[J].中国有色金属学报,2004, 14(1): 154~158.
- [8] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(1): 1~184.
- [9] Kumar K S, Bao G. Intermetallic matrix composites: An review [J]. Comp Sci Technol, 1994, 52(3): 127~150.
- [10] 望斌,彭志方,张凡,等.粉末冶金制备 Fe/Al金属间化合物材料研究进展[J].材料导报,2007, 21(1): 75~79.
- [11] 高海燕,贺跃辉,沈培智. FeAl金属间化合物研究现状[J].材料导报,2008, 22(7): 68~71.
- [12] 郝春城,李强,崔作林,等.利用蒸发法和机械合金化法制备纳米 Fe-Al金属间化合物[J].青岛科技大学学报,2005, 26(5): 410~413.
- [13] 徐维普,徐滨士,罗晓明.高速电弧彭图 Fe-Al复合涂层高温腐蚀研究[J].腐蚀科学与防护技术,2008, 20(3): 173~176.
- [14] 李刚,水东莉,唐海鹏,等.高能激光束引燃自蔓延合成共晶 Al/Cu合金组织结构及性能[J].核技术,2011, 34(1): 41~45.
- [15] 李刚,于君娜,唐明忠.激光燃烧合成掺杂钨精矿 Fe-Al复合材料组织及性能[J].复合材料学报,2012, 29(4): 138~142.
- [16] 李刚,水东莉,唐海鹏,等.钨精矿含量对激光燃烧合成钨精矿/Al-Cu复合材料组织结构及性能的影响[J].复合材料学报,2011, 28(6): 180~183.
- [17] 李刚,许新颖,葛少鹏,等.不同钨精矿粉末含量对 Fe-Al系激光自蔓延烧结合金组织性能的影响[J].材料热处理学报,2014, 35(11): 11~15.
- [18] Paul A, van Dal M J H, Kodentsov A A. The Kirkendall effect in multiphase diffusion [J]. Acta Materialia, 2004, 36(5): 509~515.
- [19] Nakamura R, Takasawa K, Yamazaki Y. Single-phase interdiffusion in the B2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl [J]. Intermetallics, 2002, 10(1): 195~204.
- [20] Bouayad A, Gerometta C, Belkebir A. Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium [J]. Mater Sci Eng A 2003, 363(1): 53~61. [编校:严 灿]