

文章编号:1007-9629(2024)06-0503-11

LDHs-BTA 的制备及其对钢筋的阻锈性能

刘俊阳^{1,2,3}, 王艳¹, 孙丛涛^{2,3,4,*}, 孙明^{2,3}, 段继周^{2,3}

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710055; 2. 中国科学院海洋研究所海洋腐蚀与生物污损重点实验室, 山东青岛 266071; 3. 崂山实验室海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东青岛 266237; 4. 广西科学院广西近海海洋环境科学重点实验室, 广西南宁 530007)

摘要:采用焙烧-还原法制备了苯并三唑改性水滑石(LDHs-BTA)并对其进行了表征,同时通过电化学阻抗谱测试和氯离子吸附试验探究了LDHs-BTA对钢筋的阻锈性能.结果表明:LDHs-BTA能够有效提升模拟混凝土孔隙溶液中钢筋的耐腐蚀性能;LDHs-BTA通过层间BTA⁻与Cl⁻之间的离子交换,实现了对Cl⁻的吸附,其吸附过程符合Langmuir吸附模型,最大吸附量为308.41 mg/g;当LDHs-BTA掺量为0.5%时,钢筋锈蚀的临界Cl⁻浓度显著增大,从0.02 mol/L提升至0.10 mol/L.

关键词:水滑石;阻锈剂;改性;钢筋锈蚀;氯离子吸附

中图分类号:TU528

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.06.004

Preparation of LDHs-BTA and Its Inhibition for Corrosion of Rebar

LIU Junyang^{1,2,3}, WANG Yan¹, SUN Congtao^{2,3,4,*}, SUN Ming^{2,3}, DUAN Jizhou^{2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China; 4. Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: Benzotriazole modified hydrotalcite (LDHs-BTA) was prepared using the roasting-reduction method. The corrosion resistance of LDHs-BTA to rebars was investigated using electrochemical impedance spectroscopy and chloride adsorption test. The results show that LDHs-BTA can effectively improve the corrosion resistance of rebars in simulated concrete pore solution. LDHs-BTA adsorbs Cl⁻ through the ion exchange between BTA⁻ and Cl⁻ in the interlayer. The adsorption follows the Langmuir adsorption model, and the maximum adsorption capacity is 308.41 mg/g. When addition of LDHs-BTA is 0.5%, the critical concentration of Cl⁻ for rebars corrosion increases significantly from 0.02 mol/L to 0.10 mol/L.

Key words: hydrotalcite; corrosion inhibitor; modification; rebar corrosion; chloride ion adsorption

在严酷的海洋环境下,钢筋混凝土结构极易发生氯离子引发的钢筋锈蚀^[1].苯并三唑(BTA)作为一种环境友好型阻锈剂,能够与金属形成配合物,常用

于混凝土中钢筋的腐蚀防护^[2],但也存在易分解、作用时间集中在混凝土服役初期以及后期效果不明显等问题^[3].因此,研制高效可靠、经济环保型阻锈材

收稿日期:2023-09-21; 修订日期:2023-11-05

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2020KE046);国家重大科研仪器研制项目(41827805);国家优秀青年科学基金资助项目(52222806);陕西省杰出青年科学基金资助项目(2022JC-20);崂山实验室山东省专项经费“问海计划”项目(No.2021WHZZB2305)

第一作者:刘俊阳(1996—),男,河南周口人,西安建筑科技大学硕士生.E-mail:liujunyang097@163.com

通讯作者:孙丛涛(1979—),男,山东青岛人,中国科学院海洋研究所高级工程师,博士.E-mail:suncongtao@qdio.ac.cn

料,对于延长混凝土结构的使用寿命具有重要意义。

层状双金属氢氧化物又被称为水滑石(LDHs),化学通式为 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_y (OH)_z]^{x+y} [A_{x/n}^{n-}]^{x-} \cdot yH_2O$,其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别为二价、三价金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子.LDHs中部分二价金属离子可以被三价金属离子同晶置换,从而形成带正电的主层板结构^[4].大量研究表明^[5-7],掺加煤矸石、高炉矿渣等掺合料的水泥在水化过程中能够生成LDHs或类水滑石相,相较于纯水泥能够结合更多的 Cl^- ,从而有助于提高钢筋混凝土结构的耐腐蚀性.然而,LDHs或类水滑石在混凝土中的作用仅限于固化 Cl^- ,无法有效抑制钢筋锈蚀.因此,本文将带有阻锈功能的阻锈阴离子BTA负载到LDHs内部,构建LDHs-BTA用于钢筋混凝土的腐蚀防护.LDHs-BTA不仅能吸附混凝土孔隙溶液中的自由 Cl^- ,还能释放BTA⁻作用在钢筋上,既解决了单独使用BTA过早失效的问题,又起到了延缓钢筋锈蚀的作用。

目前,已有部分学者采用BTA插层LDHs内部构建LDHs-BTA并将其运用于金属防护领域.Williams等^[8]通过焙烧-还原法合成了LDHs-BTA,并将其用于AA204-T3铝合金的丝状腐蚀防护.Rodriguez等^[9]将共沉淀法合成的LDHs-BTA用于锌镁镀层钢的腐蚀防护,发现LDHs-BTA具有较强的阴离子交换能力,可以提高锌镁镀层钢的耐腐蚀性能.Serdechnova等^[10]研究了LDHs-BTA作为“自修复”涂层用于金属材料的电偶腐蚀防护,发现LDHs-BTA对工业铝合金-碳纤维增强塑料连接件具有较好的防腐性能和自修复能力.然而,LDHs-BTA在钢筋混凝土结构中的应用还需要进一步研究。

因此,本文采用焙烧-还原法制备LDHs-BTA并对其结构进行表征;采用多种微观测试手段探究LDHs-BTA吸附 Cl^- 前后所发生的物相变化,深入分析LDHs-BTA对 Cl^- 的吸附规律;通过电化学测试结果评价LDHs-BTA对模拟混凝土孔隙溶液中钢筋的阻锈性能。

1 试验

1.1 LDHs-BTA的制备

镁铝水滑石(LDHs- CO_3)由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产,分析纯,化学式 $Mg_3Al_2(CO_3)(OH)_4 \cdot xH_2O$;苯并三唑由上海麦克林生化科技股份有限公司生产,分析纯,化学式 $C_6H_5N_3$;所有配制溶液的水均为煮沸后的去离子水。

采用焙烧-还原法在无惰性气体保护条件下对

LDHs- CO_3 进行改性.首先,将LDHs- CO_3 粉末置于马弗炉中,升温速率为 $3^\circ C/min$,升温至 $500^\circ C$ 后焙烧5 h,再冷却至室温,所得粉末为焙烧水滑石(CLDHs);然后,分别称取一定量BTA和CLDHs溶于水配制成混合溶液,其中BTA、CLDHs和水的质量比为1.0:1.5:30.0;最后,将混合溶液加热至 $100^\circ C$,搅拌1 h,然后水洗3~5次并在 $105^\circ C$ 下真空干燥18 h,即得到LDHs-BTA。

1.2 LDHs-BTA的表征

采用PANalytical X-pert 3 X型X射线衍射仪(XRD)对LDHs样品的晶体结构进行表征,Cu靶, $K\alpha$ 射线,测试角度 $3.5^\circ \sim 70.0^\circ$,扫描速率 $4^\circ/min$;采用ThermoScientific Nicolet IS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对LDHs的内部官能团进行测试分析,波数范围为 $4000 \sim 400 cm^{-1}$;采用STA449 F3型热重分析仪(TG-DSC)对LDHs的热稳定性进行测试分析,测试气氛为氩气,温度范围为 $40 \sim 1000^\circ C$,升温速率 $10^\circ C/min$;采用FEI Nova nanoSEM 450型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察LDHs样品的微观形貌。

1.3 LDHs-BTA对氯离子的吸附行为

为探究LDHs-BTA对氯离子的吸附能力,首先将0.40 g的LDHs-BTA加入到100 mL不同浓度(0.01、0.02、0.05、0.10、0.15、0.25、0.40、0.60 mol/L)的NaCl溶液中;然后,将悬浮液放入体积为120 mL的密封瓶中,持续搅拌12 h并静置120 h,采用电位滴定法测定上清液中的 Cl^- 含量;最后,通过离心法得到溶液中的沉淀物,过滤、水洗,并在 $105^\circ C$ 下真空干燥18 h后得到被 Cl^- 侵蚀后的产物LDHs-BTA-Cl,并利用XRD、SEM和能谱仪(EDS)分析其微观形貌和元素组成,对比分析LDHs-BTA在吸附 Cl^- 前后晶体结构的变化。

1.4 LDHs-BTA对钢筋的阻锈行为

1.4.1 电化学测试

钢筋为 $\phi 10 \times 10 mm$ 的Q235碳钢,选其中一个截面作为测试面(约 $0.785 cm^2$),在另一个截面处焊接铜导线,除测试面外其余表面均用环氧树脂密封,依次用600[#]、1000[#]、1500[#]、2000[#]的水磨砂纸对其进行打磨,然后用丙酮超声脱脂,在无水乙醇中洗涤后吹干备用。

选用饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液(CH)作为模拟混凝土孔隙溶液(SCPS),将打磨光亮的钢筋分别浸泡在 T_1 和 T_2 这2组SCPS中. T_1 组为添加350 mL CH的SCPS, T_2 组为添加350 mL CH+0.5% (以溶液质量计)LDHs-BTA的SCPS,每组SCPS中放入3个钢筋试

样,待钢筋完全钝化后,每24 h分别向 T_1 和 T_2 组SCPS中加入0.01、0.02 mol/L的 Cl^- ,直至钢筋出现锈蚀。

电化学测试采用三电极体系,以钢筋为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。利用CHI660E型电化学工作站测试钢筋的开路电位(OCP)和电化学阻抗谱(EIS),OCP和EIS测试每24 h进行1次。首先,进行OCP测试,待OCP 5 min内的变化幅度在 ± 2 mV以内时认为其已经达到稳定状态;然后,进行EIS测试,振幅为10 mV,测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz;最后利用ZsimpWin软件进行数据拟合。

1.4.2 钢筋表面形貌观测及分析

首先,将打磨光亮的Q235钢筋分别浸泡在 T_3 (不添加LDHs-BTA)和 T_4 (添加溶液质量0.5% LDHs-BTA)2组SCPS中钝化30 h;然后,向SCPS中加入一定量NaCl,以使其 Cl^- 质量分数达到3.5%,持续侵蚀24 h;最后,取出钢筋吹干,通过SEM和EDS等方法测试分析其表面形貌及元素含量。

2 结果与分析

2.1 LDHs的表征

LDHs- CO_3 、CLDHs和LDHs-BTA的XRD图谱如图1所示。由图1可见:LDHs- CO_3 在 11.58° 、

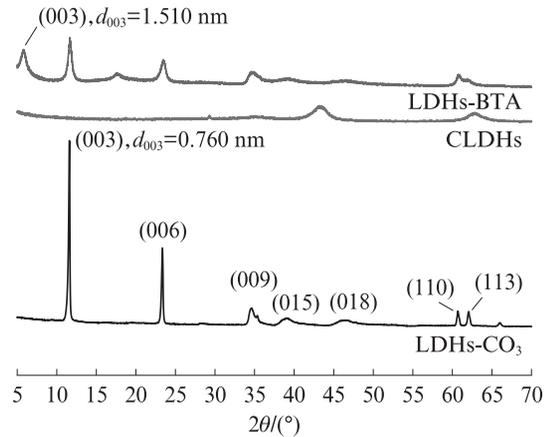


图1 LDHs- CO_3 、CLDHs和LDHs-BTA的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of LDHs- CO_3 , CLDHs and LDHs-BTA

23.34° 处分别为LDHs的(003)和(006)晶面特征衍射峰,说明其具有典型类水滑石化合物的层状结构^[11];与LDHs- CO_3 相比,CLDHs所有的特征衍射峰均消失,形成了镁铝混合氧化物^[12];LDHs-BTA具有与LDHs- CO_3 类似的衍射峰,表明其具有与LDHs- CO_3 相似的层状结构。这主要是因为LDHs具有“记忆效应”,将一定量CLDHs加入到含有 BTA^- 的溶液中,其被破坏的层状结构可部分恢复。LDHs-BTA的结构重建示意图如图2所示。

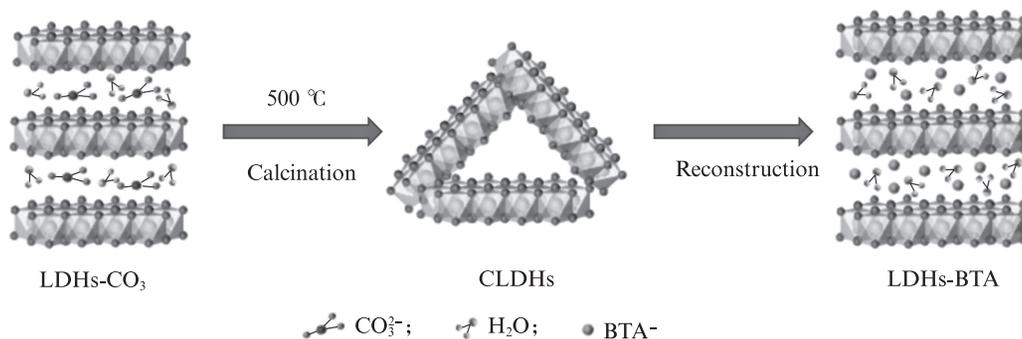


图2 LDHs-BTA结构重建示意图
Fig. 2 Schematic diagram of LDHs-BTA structure reconstruction

根据布拉格方程,计算得出LDHs- CO_3 和LDHs-BTA的晶面间距(d_{003})分别为0.760、1.510 nm,层间距可通过晶面间距减去氢氧化物层的厚度(约0.480 nm)获得^[13],而层间距的大小主要取决于插层阴离子的大小,阴离子尺寸越大,晶面间距和层间距越大^[14]。由布拉格方程计算得到LDHs- CO_3 和LDHs-BTA的层间距分别为0.280、1.030 nm,与已有研究中通入 N_2 保护条件下制备的LDHs-BTA的层间距基本一致^[13]。由此可知,惰性气体保护与通入 N_2 保护条件下制备的LDHs-BTA晶体结构基本

相同,其不同之处在于通入 N_2 保护条件下合成的LDHs-BTA不易受空气中 CO_2 的污染,纯度较高。

图3为LDHs- CO_3 、CLDHs和LDHs-BTA的FTIR图谱。由图3可见: $3\ 500 \sim 3\ 200\ cm^{-1}$ 处出现的吸收峰是由羟基的伸缩振动和水分子的变形振动引起,在 $1\ 367、790\ cm^{-1}$ 处出现的吸收峰是由 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动和面外弯曲振动引起,而 $700\ cm^{-1}$ 以下的吸收峰是由LDHs主体层Mg—O和Al—O的晶格振动引起^[15-16];与LDHs- CO_3 相比,CLDHs在 $1\ 367\ cm^{-1}$ 处的峰值减弱,说明水滑石层间部分的

CO_3^{2-} 已被分解并排出层间^[17];在 $1\ 622$ 、 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是由苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动所致,在 $1\ 210$ 、 $1\ 135$ 、 $1\ 106\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是由苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 面内振动所致,而 $1\ 480$ 、 $742\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则分别代表苯环和苯环邻二取代特征峰^[14,18].上述结果表明, BTA^- 已经成功插层到水滑石内部;LDHs-BTA在 $1\ 367\ \text{cm}^{-1}$ 处也出现了 CO_3^{2-} 的伸缩振动峰,表明 CO_3^{2-} 和 BTA^- 同时存在于LDHs-BTA的层间^[19].

图4为LDHs- CO_3 和LDHs-BTA的TG-DSC曲线.由图4可见:

(1)2种水滑石均出现2个主要失重阶段,LDHs- CO_3 (图4(a))的第1失重阶段发生在 $70\sim 260\ ^\circ\text{C}$,质量损失约为 13.95% ,主要由吸附在LDHs- CO_3 外表面的水、层间水分子脱除所致.第2失重阶段发生在 $270\sim 680\ ^\circ\text{C}$,质量损失约为 30.16% ,主要归因于其层间的脱羟基作用和碳酸盐的分解^[20].在此阶段中,DSC曲线上出现了2个吸热峰,表明其进行了2个单独的分解反应,第1个峰表明LDHs- CO_3 层间的部分羟基损失,第2个峰表明层间羟基和碳酸盐的完全损失^[21].

(2)LDHs-BTA(图4(b))的第1失重阶段发生在 $50\sim 215\ ^\circ\text{C}$,质量损失约为 10.22% ,主要由物理吸附和层间水分子的脱除所致.此外,从TG曲线上可以看出,相比于LDHs- CO_3 ,LDHs-BTA的第1失重阶段分解温度有所降低,这可能是由于LDHs- CO_3 层

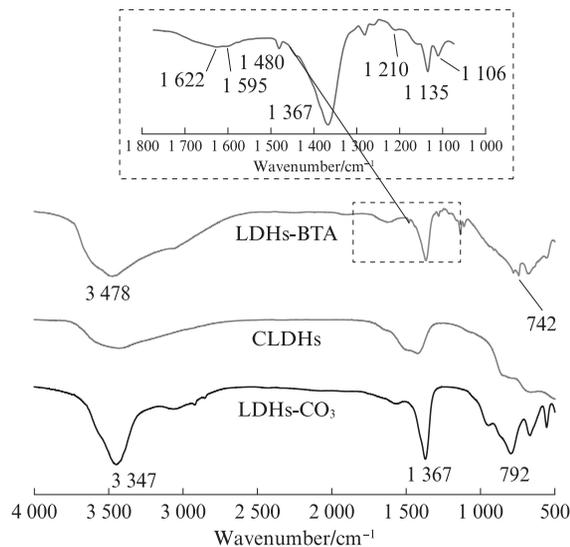


图3 LDHs- CO_3 、CLDHs和LDHs-BTA的FTIR图谱
Fig. 3 FTIR spectra of LDHs- CO_3 , CLDHs and LDHs-BTA

间的水分子通过氢键与碳酸根阴离子和氢氧化物层之间保持相互作用,改性后随着 BTA^- 的嵌入,这种相互作用减弱甚至消失,从而导致分解温度的降低^[22-23].LDHs-BTA的第2失重阶段发生在 $220\sim 700\ ^\circ\text{C}$,质量损失约为 36.27% ,主要归因于LDHs-BTA层间的脱羟基作用和 BTA^- 的分解.同样,在该温度范围内的DSC曲线上也可以观察到2个显著的吸热峰,其中第1个峰表明LDHs-BTA层间的部分羟基损失,第2个峰表明其层间羟基和 BTA^- 的完全损失.

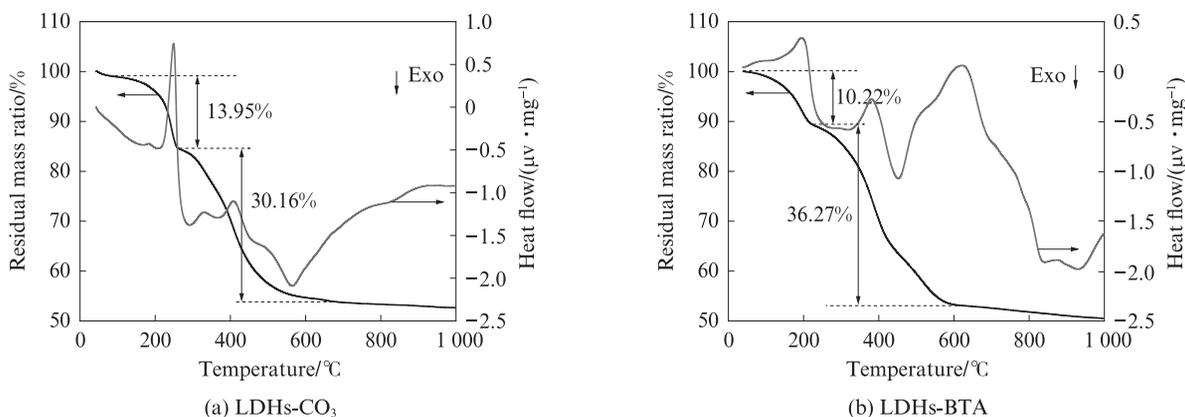


图4 LDHs- CO_3 和LDHs-BTA的TG-DSC曲线
Fig. 4 TG-DSC curves of LDHs- CO_3 and LDHs-BTA

图5为3种水滑石的微观形貌和元素分析图.由图5可见:

(1)3种水滑石均呈现出典型的层片状结构,颗粒之间相互堆叠.LDHs- CO_3 排列有序,表面光滑,晶体完整,与已有文献描述形貌相似^[24].CLDHs的形貌与LDHs- CO_3 相比变化不大,而LDHs-BTA颗粒呈

无序排列,颗粒边缘模糊,微观形貌发生了较大的变化.其原因可能是BTA改性后的LDHs- CO_3 层间距增大,规整性变差所致^[25].

(2)LDHs- CO_3 仅含有C、O、Mg、Al元素. CLDHs同样仅含有C、O、Mg、Al元素,但是其C元素含量与LDHs- CO_3 相比大幅度减少.这是因为

LDHs-CO₃经高温煅烧后,其层状结构被破坏,层间CO₃²⁻以CO₂的形式溢出.LDHs-BTA不仅含有C、O、Mg、Al元素,还含有N元素,表明BTA⁻已成功插

层水滑石内部.其C元素含量与CLDHs相比有少量增加,可能一部分来自于BTA⁻,另一部分来自于空气中的CO₂.

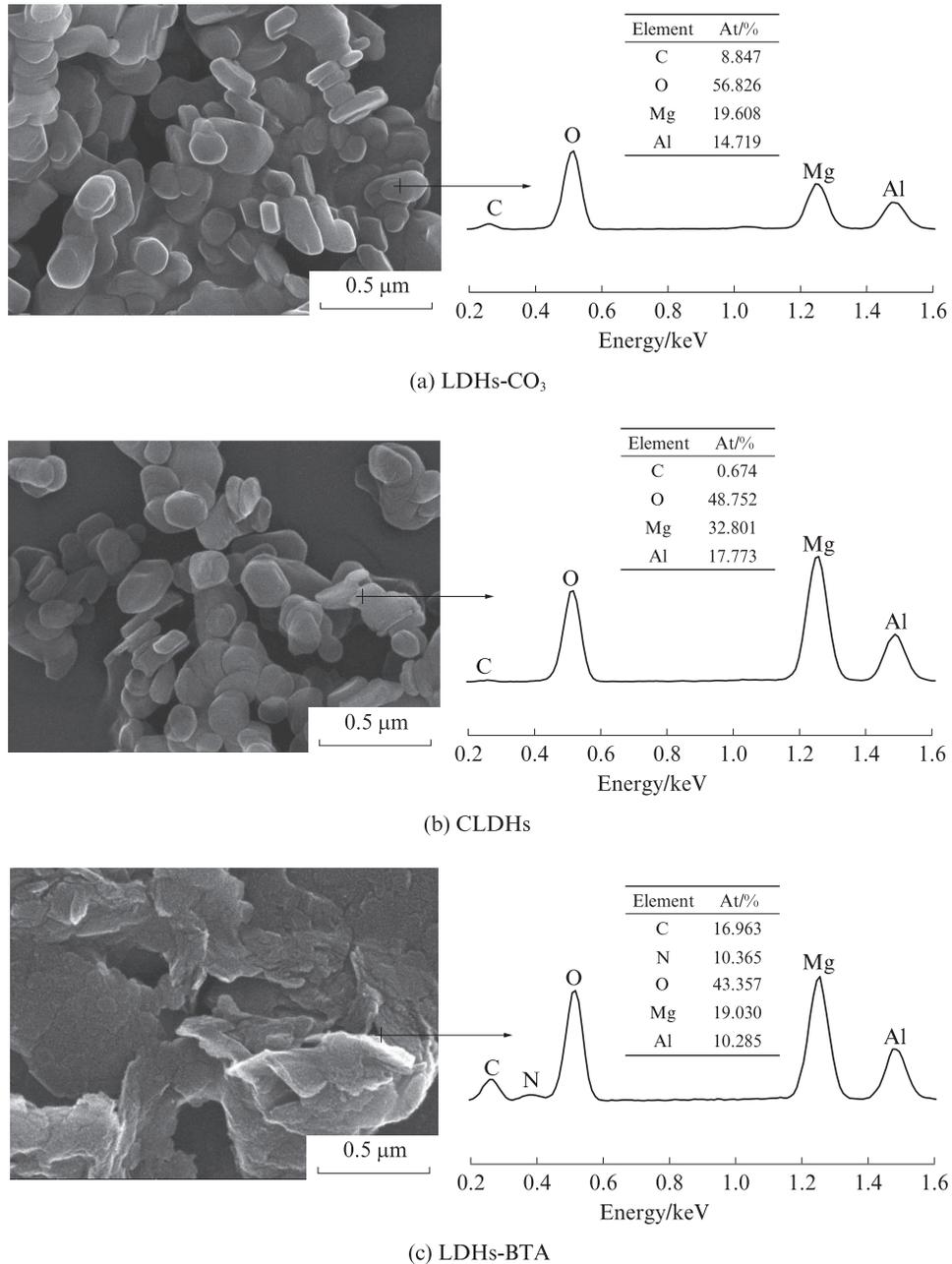


图5 LDHs-CO₃、CLDHs和LDHs-BTA的SEM和EDS图像
Fig. 5 SEM and EDS images of LDHs-CO₃, CLDHs and LDHs-BTA

2.2 LDHs-BTA的氯离子吸附性能分析

2.2.1 LDHs-BTA的氯离子吸附能力

图6为LDHs-BTA的氯离子等温吸附曲线,采用Langmuir(式(1))和Freundlich(式(2))2种等温吸附模型进行数据拟合.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: Q_e 为单位质量LDHs-BTA对氯离子的平衡吸附量,mg/g; Q_m 为LDHs-BTA对氯离子的理论最大吸附量,mg/g; K_L 为与氯离子吸附量和吸附速率相关的Langmuir常数,L/mol; K_F 为与吸附量的Freundlich等温线常数,L/mol; n 为与非均匀性因子相关的Freundlich等温线常数; C_e 为氯离子吸附平衡时的浓度,mol/L.

由图6可见,LDHs-BTA对Cl⁻的吸附过程符合

上述2种模型,但从2种拟合曲线的相关系数(R^2)来看,Langmuir等温线的拟合度更好,这表明LDHs-BTA对 Cl^- 的吸附为单层吸附,且所有吸附位点均是等效的,属于较为稳定的化学吸附^[26],其理论最大吸附量为308.41 mg/g.

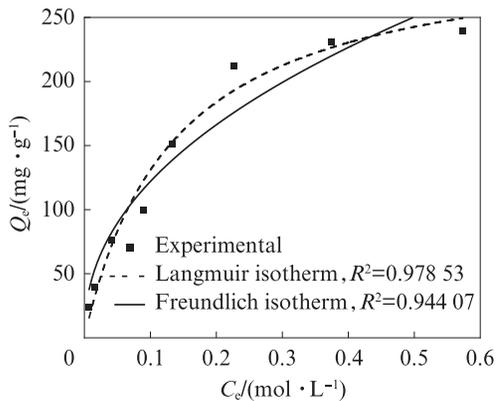


图6 LDHs-BTA对氯离子的等温吸附曲线
Fig. 6 Isothermal adsorption curve of LDHs-BTA for chloride ions

2.2.2 LDHs-BTA吸附氯离子前后的微观分析

图7为LDHs-BTA吸附氯离子前后的XRD图谱.由图7可见:LDHs-BTA吸附氯离子后(LDHs-BTA-Cl)在 11.37° 、 22.85° 处分别为LDHs的(003)和(006)晶面特征衍射峰,说明LDHs-BTA-Cl也具有类水滑石的层状结构;LDHs-BTA吸附 Cl^- 后的晶面间距由原来的1.510 nm变成了0.781 nm,层间距也由原来的1.030 nm变成了0.301 nm,其层间

距与已有研究中 Cl^- 插层水滑石的层间距一致^[27].此现象表明 Cl^- 在被吸附的过程中与 BTA^- 发生了离子交换,可能由于 Cl^- 的离子尺寸较小,导致LDHs-BTA-Cl的层间距变小.

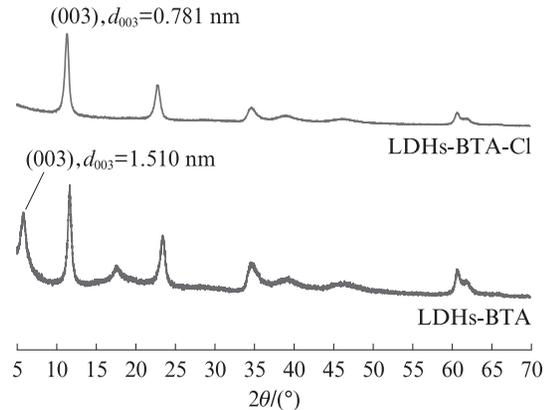


图7 LDHs-BTA吸附氯离子前后的XRD图谱
Fig. 7 XRD patterns before and after LDHs-BTA adsorption of chloride ions

图8为LDHs-BTA吸附氯离子后的SEM和EDS图像.由图8可见:LDHs-BTA-Cl仍然呈现典型的层片状结构,且颗粒之间相互堆叠.通过比较LDHs-BTA-Cl与LDHs-BTA(图4(f))的EDS结果发现,相较于后者,前者的N元素含量减少,Cl元素含量增多,表明LDHs-BTA不仅能吸附溶液中的 Cl^- ,还能释放层间的 BTA^- ,反应过程如式(3)所示.

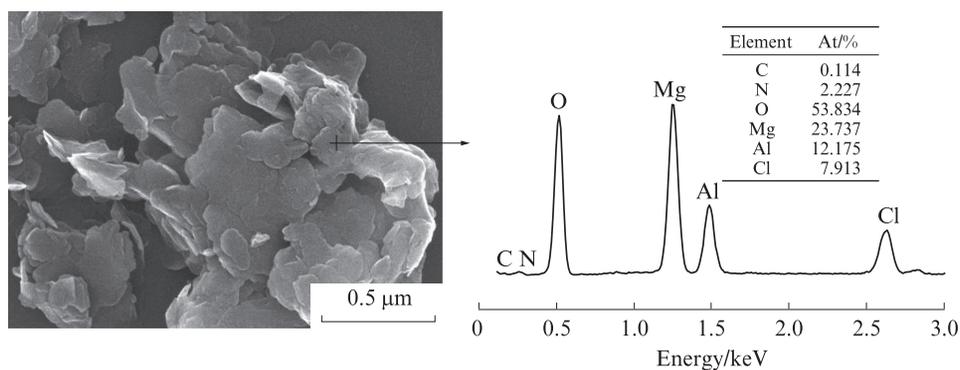


图8 LDHs-BTA-Cl的SEM和EDS图像
Fig. 8 SEM and EDS images of LDHs-BTA-Cl

2.3 LDHs-BTA对钢筋锈蚀过程的影响

2.3.1 电化学阻抗谱分析

图9为钢筋在 T_1 和 T_2 这2组SCPS中钝化完成后,逐步添加 Cl^- 的Nyquist图和Bode图.

从图9(a)、(b)可以看出,当SCPS中 Cl^- 浓度添加至0.02 mol/L时, T_1 组中钢筋的容抗弧半径、相位

角值和阻抗模值开始出现大幅度下降.

从图9(c)、(d)可以看出,当SCPS中 Cl^- 浓度为0.10 mol/L时, T_2 组中钢筋才开始出现突变,在此浓度之前容抗弧半径和相位角值均随着 Cl^- 浓度的增加而增大.其原因可能在于,随着SCPS中 Cl^- 含量的增加,越来越多的 Cl^- 与LDHs-BTA中的

BTA⁻进行离子交换,导致大量BTA⁻被交换出来,在钢筋表面形成一层均匀的钝化膜^[28].随着钝化膜

致密度的提高,钢筋的容抗弧半径和相位角值也逐渐增大.

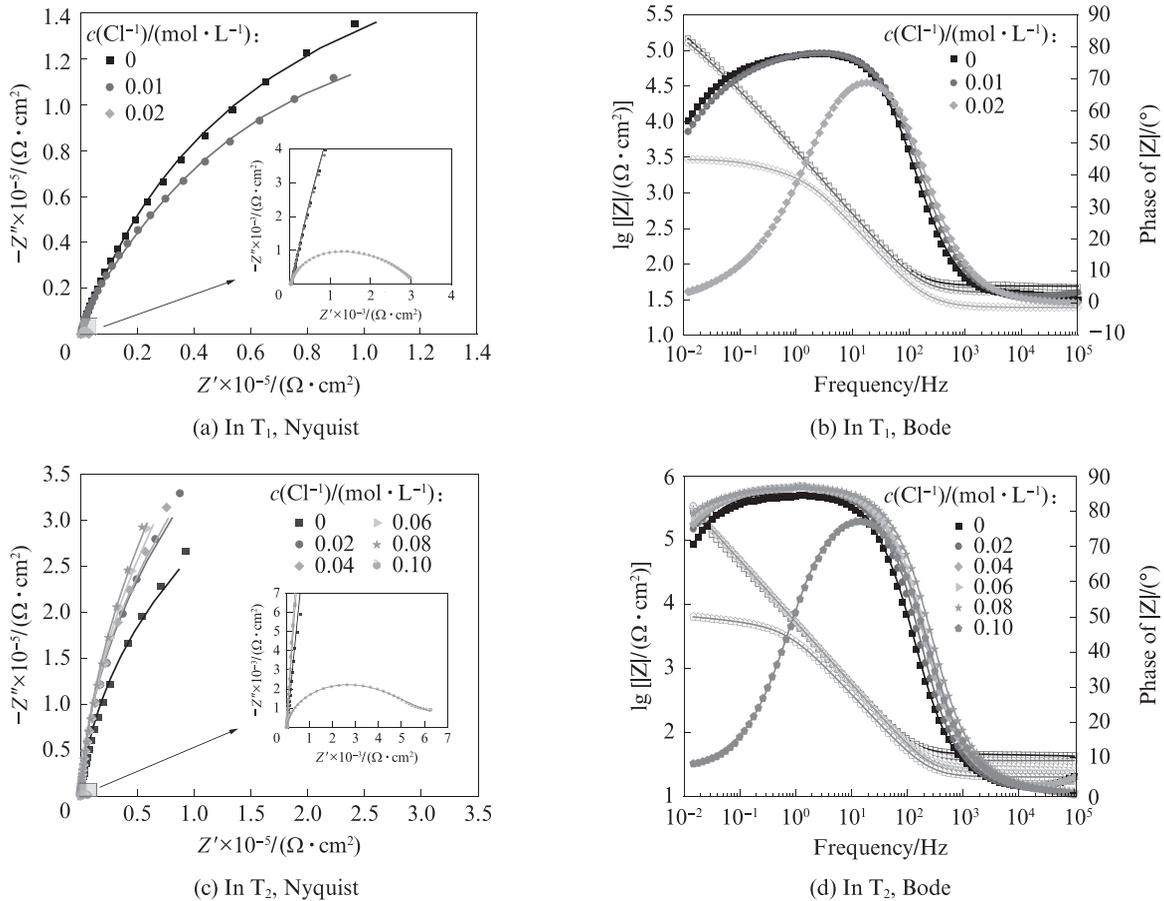


图9 不同SCPS中钢筋在不同氯离子浓度下的电化学阻抗谱图

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra of rebars in different SCPS at different chloride ion concentrations

采用2个独立的等效电路(图10)对获得的EIS数据进行拟合分析.在钝化膜破坏前,采用图10(a)所示等效电路进行拟合.其中, R_s 为溶液电阻, R_f 为钢筋表面钝化膜的膜电阻, Q_f 为钢筋表面钝化膜的膜电容, R_p 为钢筋表面的极化电阻, Q_{dl} 为钢筋/溶液

界面处的双电层电容, n_{dl} 和 n_f 分别为与容抗弥散效应有关的指数.钝化膜破坏后变得疏松多孔, Cl^- 可以通过钝化膜孔隙到达钢筋表面,此时采用图10(b)所示等效电路进行拟合, R_{pore} 为钝化膜孔隙液的电阻.

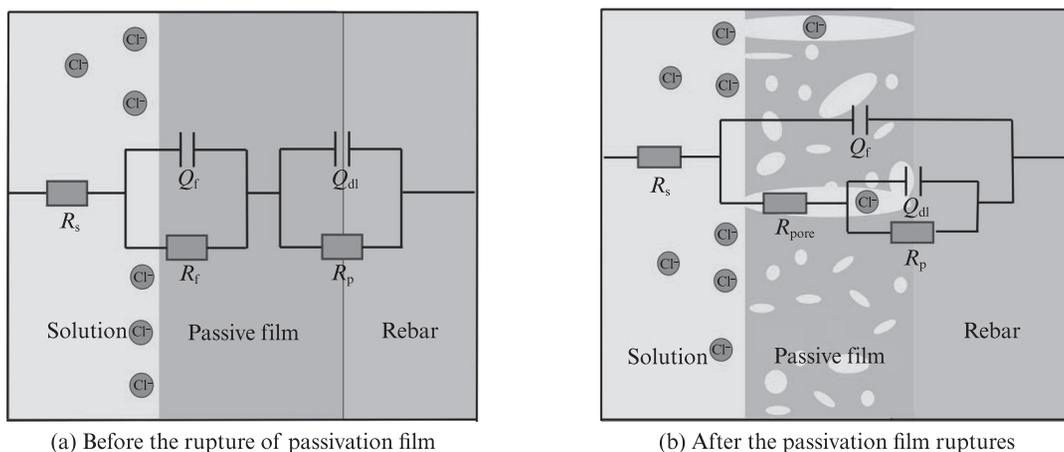


图10 等效电路模型

Fig. 10 Equivalent circuit model

通过ZsimpWin拟合得到的数据列于表1.由表1可见:

(1)从 T_1 组拟合数据可知,随着 Cl^- 浓度的增加,钢筋的 R_p 值逐渐减小.这是由于 Cl^- 侵蚀程度的增大导致钢筋表面的钝化膜破坏,并逐渐被水分子吸附层所覆盖.与钢筋钝化膜相比,水分子吸附层更薄,因此 R_p 值逐渐减小^[29-30].

(2) T_2 组中钢筋的 R_p 值随着 Cl^- 浓度的增加不断增大,直至出现突变.其主要原因在于,SCPS中 Cl^- 含量的不断增大导致大量 BTA^- 被交换出来并作用在钢筋表面,增加了钢筋表面钝化膜的厚度,该分析也解释了电化学阻抗谱测试结果中 T_2 组钢筋的容抗弧半径和相位角值随着 Cl^- 浓度的增加而增大的原因.

表1 不同SCPS中钢筋在不同氯离子浓度下的电化学阻抗谱拟合结果

No.	$c(Cl^-)/(mol \cdot L^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$	$R_f/(k\Omega \cdot cm^2)$	$R_{pore}/(k\Omega \cdot cm^2)$	$Q_{dl} \times 10^5/(\mu F \cdot cm^2)$	n_{dl}	$Q_f \times 10^5/(\mu F \cdot cm^2)$	n_f
T_1	0	49.100	409.100	41.920		4.44	0.911	1.28	0.893
	0.01	39.560	361.000	40.140		4.70	0.905	1.38	0.881
	0.02	24.500	1.272		1.693	7.63	0.904	6.27	0.834
T_2	0	46.240	802.200	1124.000		1.73	0.963	1.16	0.999
	0.02	34.810	1398.000	1340.000		1.89	0.979	1.22	0.971
	0.04	28.190	1528.000	1456.000		1.90	0.973	1.25	0.969
	0.06	25.080	1838.000	1619.000		1.95	0.968	1.27	0.963
	0.08	20.850	2157.000	1778.000		1.95	0.947	1.28	0.989
	0.10	19.670	2.394		4.126	5.75	0.944	79.90	0.835

表2为钢筋在混凝土中锈蚀速率的判定标准^[31-32].

表2 钢筋在混凝土中锈蚀速率的判定标准
Table 2 Criteria for determining the corrosion rate of rebars in concrete^[31-32]

Rate of corrosion	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$
Very high	<26
High	26-52
Low/moderate	52-130
Passive	≥ 130

由表1数据可知:(1) T_1 组中的钢筋在 Cl^- 浓度为0.02 mol/L时的 $R_p=1.272 k\Omega \cdot cm^2$,小于 $26 k\Omega \cdot cm^2$,表明钢筋已经开始锈蚀,由此可以判断 T_1 组钢筋锈蚀的 Cl^- 临界浓度为0.02 mol/L.

(2) T_2 组钢筋在 Cl^- 浓度为0.08 mol/L时的 $R_p=2157 k\Omega \cdot cm^2$,大于 $130 k\Omega \cdot cm^2$,表明钢筋仍处于钝化阶段.当 Cl^- 浓度增加至0.10 mol/L时, $R_p=2.394 k\Omega \cdot cm^2$,大于 $26 k\Omega \cdot cm^2$,钢筋处于快速锈蚀阶段.出现此现象的原因一方面是SCPS中部分 Cl^- 被LDHs-BTA所吸附,降低了溶液中游离 Cl^- 的浓度;另一方面是 BTA^- 在钢筋表面形成致密的钝化膜,提高了钢筋的耐腐蚀性.由于LDHs-BTA对 Cl^- 的吸附量和钝化膜的耐蚀性有限,当SCPS中 Cl^- 达

到一定浓度时便会造成钢筋表面的钝化膜失效.此时,SCPS中 Cl^- 的浓度已经远高于一般条件下钢筋锈蚀的临界 Cl^- 浓度,大量 Cl^- 会从钝化膜破坏处接触到铁基体,从而引发钢筋的快速锈蚀.以上数据表明,在SCPS中添加LDHs-BTA能够显著提高钢筋锈蚀的临界 Cl^- 浓度,有效延缓钢筋锈蚀.

2.3.2 钢筋表面微观形貌观测与分析

图11为钢筋在含有3.5%NaCl的SCPS中侵蚀24 h后的SEM和EDS图.由图11可见:

(1)浸泡在 T_3 和 T_4 这2组SCPS中的钢筋之间存在显著差异; T_3 组(图11(a))钢筋表面出现较为明显的锈坑和大量锈蚀产物,表明钢筋表面已经发生较为严重的锈蚀; T_4 组(图11(b))钢筋表面不仅无锈坑和锈蚀产物,而且还覆盖了一层均匀的薄膜,说明LDHs-BTA对钢筋有延缓锈蚀的作用.

(2) T_4 组(图11(b))钢筋表面的N元素含量明显高于 T_3 组(图11(a)),这是由于LDHs-BTA中的 BTA^- 被 Cl^- 交换出来并作用在钢筋表面所致.此外, T_4 组钢筋表面的Cl元素含量远低于 T_3 组,这一现象再次证明 BTA^- 作用于钢筋表面,阻挡了 Cl^- 对钢筋的侵蚀,LDHs-BTA对钢筋的阻锈机理示意图如图12所示.

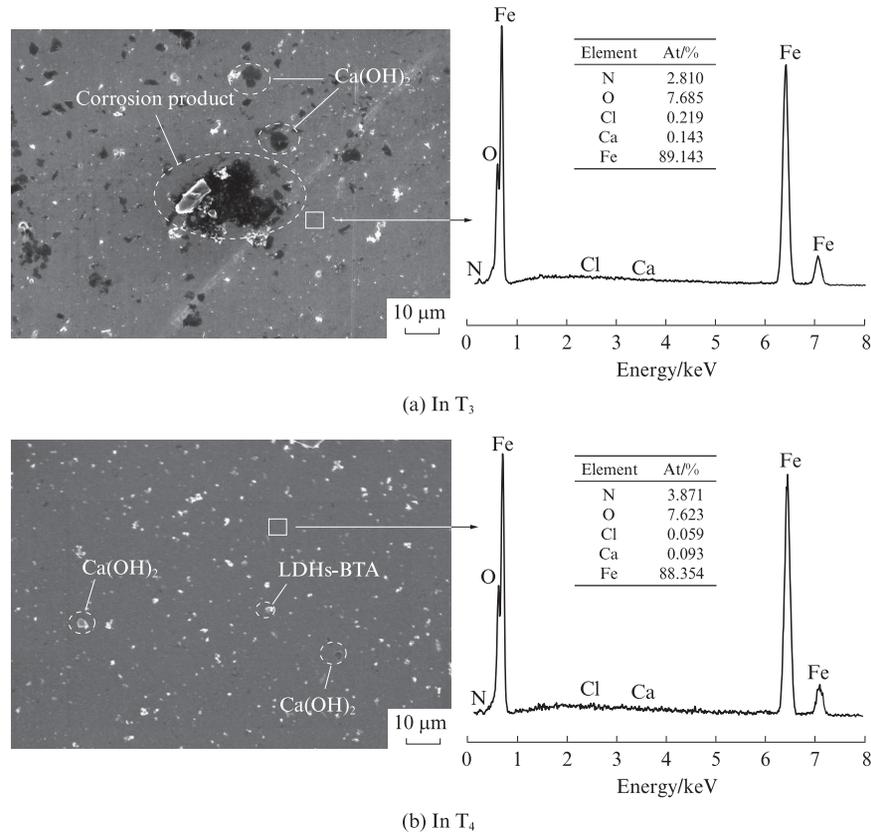


图 11 钢筋在含有 3.5%NaCl 的不同 SCPS 中浸泡 24 h 后的 SEM 和 EDS 图
Fig. 11 SEM-EDS image of rebars after soaking in different SCPS containing 3.5% NaCl for 24 h

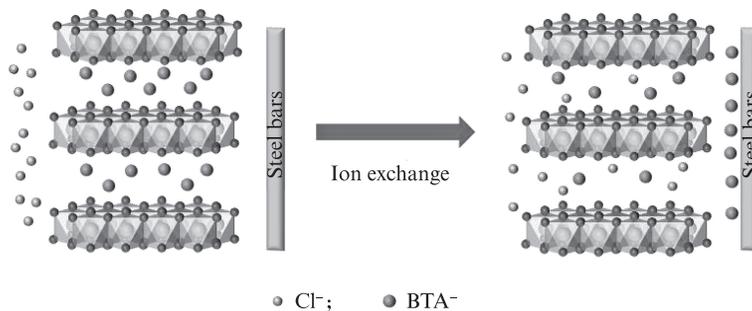


图 12 LDHs-BTA 对钢筋的阻锈机理示意图
Fig. 12 Mechanism diagram of LDHs-BTA for rust inhibition of rebars

3 结论

(1)BTA 改性后的 LDHs-CO₃ 晶面间距由原来的 0.760 nm 增大至 1.510 nm,层间距由 0.280 nm 增大至 1.030 nm.

(2)LDHs-BTA 通过层间的 BTA⁻ 与 Cl⁻ 之间发生离子交换,以实现对 Cl⁻ 的吸附,其吸附符合 Langmuir 吸附模型,理论最大吸附量为 308.41 mg/g. LDHs-BTA 吸附 Cl⁻ 后的晶面间距和层间距均变小.

(3)LDHs-BTA 能够提升钢筋锈蚀的临界氯离子浓度,当 LDHs-BTA 添加量为 0.5% 时,钢筋锈蚀的氯离子浓度阈值由 0.02 mol/L 提升至 0.10 mol/L.

LDHs-BTA 对钢筋的阻锈作用来自于对 Cl⁻ 的吸附和 BTA⁻ 的释放.

参考文献:

[1] 郭群,李晓珍,宋屹林,等.钢筋阻锈剂在碳化钢筋混凝土中的阻锈作用[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(1):21-28.
GUO Qun, LI Xiaozhen, SONG Yilin, et al. Effect of steel bar corrosion inhibitors in carbonated reinforced concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1):21-28. (in Chinese)

[2] MAMAS S, KYAK T, KABASAKALOGIOU M, et al. The effect of benzotriazole on brass corrosion[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(1):41-47.

[3] BOLZONI F, BRENN A, FUMAGALLI G, et al. Experiences on corrosion inhibitors for reinforced concrete[J].

- International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2014, 3(4):254-278.
- [4] 吴青山, 赵鹏程, 刘志启, 等. 镁铝水滑石的制备与应用研究[J]. 材料导报, 2022, 36(增刊1):149-156.
WU Qingshan, ZHAO Pengcheng, LIU zhiqi, et al. Preparation and application of magnesium-aluminum hydrotalcite [J]. Materials Reports, 2022, 36(Suppl 1):149-156. (in Chinese)
- [5] ZHANG Y G, SUN C T, ZHANG P, et al. Chloride binding of monosulfate hydrate (AFm) and its effect on steel corrosion in simulated concrete pore solution [J]. Journal of Building Engineering, 2023, 67:105945.
- [6] LI C Z, JIANG L H, LI S S. Effect of limestone powder addition on threshold chloride concentration for steel corrosion in reinforced concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 131:106018.
- [7] 左义兵, 廖宜顺, 叶光, 等. 盐耦合侵蚀下碱矿渣水泥相演变的热力学模拟[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(1):7-13.
ZUO Yibing, LIAO Yishun, YE Guang, et al. Thermodynamic modelling of phase evolution in alkali-activated slag cement upon combined attack of salts[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1):7-13. (in Chinese)
- [8] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Inhibition of filiform corrosion on polymer coated AA2024-T3 by hydrotalcite-like pigments incorporating organic anions[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(5):B13.
- [9] RODRIGUEZ J, BOLLEN E, NGUYEN T D, et al. Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149:105894.
- [10] SERDECHNOVA M, KALLIP S, FERREIRA M G S, et al. Active self-healing coating for galvanically coupled multi-material assemblies[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 41:51-54.
- [11] CAO Y H, DONG S G, ZHENG D J, et al. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of steel rebar in concrete[J]. Corrosion Science, 2017, 126:166-179.
- [12] 解静, 张轩翰, 龙武剑. 焙烧水滑石对水泥-粉煤灰胶凝材料水化及力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2):396-402.
XIE Jing, ZHANG Xuanhan, LONG Wujian. Effect of calcined hydrotalcite on hydration and mechanical strength of cement-fly ash cementitious material[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(2):396-402. (in Chinese)
- [13] XU J X, SONG Y B, TAN Q P, et al. Chloride absorption by nitrate, nitrite and aminobenzoate intercalated layered double hydroxides[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(10):5908-5916.
- [14] PETRUNIN M, MAKSAEVA L, GLADKIKH N, et al. Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes[J]. Coatings, 2020, 10(4):362.
- [15] LI D D, WANG F Y, YU X, et al. Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(3):302-309.
- [16] CHEN Y X, SHUI Z H, CHEN W, et al. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in hardened cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2015, 93:1051-1058.
- [17] ZUO J D, WU B, LUO C Y, et al. Preparation of MgAl layered double hydroxides intercalated with nitrite ions and corrosion protection of steel bars in simulated carbonated concrete pore solution[J]. Corrosion Science, 2019, 152:120-129.
- [18] MENNUCCI M M, BANCZEK E P, RODRIGUES P, et al. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(6):418-424.
- [19] YANG Z X, FISCHER H, CERESO J, et al. Aminobenzoate modified MgAl hydrotalcites as a novel smart additive of reinforced concrete for anticorrosion applications[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47:1436-1443.
- [20] REY F, FORNÉS V, ROJO J M. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992, 88(15):2233-2238.
- [21] COSTA F R, LEUTERITZ A, WAGENKNECHT U, et al. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization[J]. Applied Clay Science, 2009, 38(3/4):153-164.
- [22] CAVANI F, TRIFIRÒ F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. Catalysis Today, 1991, 11(2):173-301.
- [23] TAYLOR H F W. Crystal structures of some double hydroxide minerals[J]. Mineralogical Magazine, 1973, 39(304):377-389.
- [24] 刘定鹏, 秦军, 吕晴, 等. 以粉煤灰为原料制备镁铝水滑石[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8):1341-1347.
LIU Dingpeng, QIN Jun, LÜ Qing, et al. Preparation of magnesium-aluminum hydrotalcite from fly ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(8):1341-1347. (in Chinese)
- [25] 吴波. 阻锈阴离子插层改性水滑石的制备及其在水泥砂浆中的应用[D]. 深圳: 深圳大学, 2019.
WU Bo. Preparation of inhibitor ions intercalation modified hydrotalcite and its application in cement mortar[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019. (in Chinese)
- [26] YANG L, CHEN M X, LU Z Y, et al. Synthesis of CaFeAl layered double hydroxides 2D nanosheets and the adsorption behaviour of chloride in simulated marine concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 114:103817.
- [27] CONSTANTINO V R L, PINNAVAIA T J. Basic properties of Mg_{1-x}Al_x³⁺ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions [J]. ChemInform, 1995, 26(4):883-892.
- [28] JAMIL H E, MONTEMOR M F, BOULIF R, et al. An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(23):3509-3518.
- [29] YANG D Q, YAN C W, ZHANG J, et al. Chloride threshold

- value and initial corrosion time of steel bars in concrete exposed to saline soil environments [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267:120979.
- [30] WANG P G, WANG Y, ZHAO T J, et al. Effectiveness protection performance of an internal blending organic corrosion inhibitor for carbon steel in chloride contaminated simulated concrete pore solution [J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2020, 18(3):116-128.
- [31] YANG D Q, YAN C W, ZHANG J, et al. Chloride threshold value and initial corrosion time of steel bars in concrete exposed to saline soil environments [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267:120979.
- [32] MILLARD S G, LAW D, BUNGEY J H, et al. Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete[J]. *Ndt and E International*, 2001, 34(6): 409-417.