

焙烧水滑石对含氯中性化混凝土孔隙液中 钢筋腐蚀行为的影响

唐聿明, 牛 乐, 左 禹*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了碳酸根型镁铝水滑石(LDH-MgAl-CO₃)焙烧产物(CLDH)在含氯离子的中性化混凝土模拟孔隙液中对钢筋腐蚀行为的影响. 极化曲线电位监测以及EIS测试表明,经CLDH处理后的孔隙液中钢筋的极化曲线出现明显的钝化区间,其腐蚀电位较未处理的有一定提高,表面的阻抗也有较大增加.此外,离子浓度分析发现,较未处理时,经CLDH处理后的孔隙液其[Cl⁻]/[OH⁻]值降低了4~5个数量级.

关键词: CLDH; 模拟孔隙液; 钢筋; 腐蚀; 中性化

中图分类号: TG174

文献标识码: A

通常情况下,混凝土的高碱环境能够促使钢筋表面生成一层钝化膜,从而保护钢筋免受腐蚀.但由于氯离子具有很强的去钝化作用,当钢筋表面附近的氯离子浓度达到一定值时,会破坏钝化膜,引发钢筋锈蚀^[1].同时,工业污染产生的酸雨和大气中的二氧化碳也会分别导致混凝土出现酸化与碳化,破坏其碱性环境,此即混凝土的中性化现象.氯离子与混凝土的中性化共同作用可以加速钢筋锈蚀,从而引发钢筋混凝土过早的失效损坏^[2-3].由此而言,降低混凝土中氯离子浓度,同时维持高碱环境,成为避免钢筋锈蚀的关键.

碳酸根型镁铝水滑石(LDH-MgAl-CO₃)是一种阴离子层柱状双金属氢氧化物^[4],属于环境友好型物质.该水滑石及其焙烧产物(Calcined LDH, CLDH)均能化学吸附环境中的某些阴离子(例如CO₃²⁻,NO₃⁻,卤素离子等),且CLDH比LDH具有更强的吸附能力.

目前,MgAl-CO₃水滑石及其焙烧产物已在含氯废水处理等方面的应用中取得了一定效果^[5],但对氯化物污染的钢筋混凝土中的相关研究应用报道还比较少.本文根据引发混凝土中性化的各种可能原因,研究了焙烧水滑石在含氯的中性化孔隙液中对钢筋腐蚀行为的影响.

1 实验方法

1.1 试样制备

Q235光圆钢筋,成分(% ,by mass):C 0.15,S 0.02,P 0.026,Si 0.17,Mn 0.42,Fe 余量)切割成 $\phi 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的圆柱体,一端焊接铜导线,环氧树脂封样,另一端为工作面(0.44 cm^2),依次用240#、600#、800#水砂纸逐级打磨,去离子水冲洗,丙酮去油干燥后待用.

1.2 焙烧水滑石(CLDH)制备

焙烧法制备CLDH:成品水滑石(北京爱丽汶森科技有限公司生产,主要技术指标见表1)于马弗炉中500℃焙烧5h,冷却30min后取出,密封放在干燥器内备用.

1.3 混凝土模拟孔隙液配制

根据混凝土酸化和碳化两种不同状态,配置两种含有氯化钠的溶液,用以模拟受氯化物污染的真实服役环境.酸化混凝土模拟孔隙液(simulated acidified concrete solution,SACS)主要成分为氢氧化钙饱和溶液,经硝酸酸化至pH=8,氯离子浓度 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;碳化混凝土模拟孔隙液(simulated carbonated concrete solution,SCCS)主要成分为 $4.21\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2.66\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$,pH =

表1 水滑石主要技术指标
Tab. 1 Main technological parameters of the LDH

MgO/% (by mass)	Al ₂ O ₃ /% (by mass)	pH (10% LDH suspension)	Mean of grain size	Interlayer space
32 ~ 37	20 ~ 22	7 ~ 9	≤4 μm	0.7 ~ 4 nm

9.90,氯离子浓度 0.1 mol · L⁻¹.
模拟液的 CLDH 处理:按模拟液质量 10% 取 CLDH,加入模拟液中搅拌 8 h,过滤. 所得滤液即为 CLDH 处理的模拟液.

1.4 电化学测试

三电极体系,钢筋试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极. 极化曲线测试使用 CS300 电化学测试系统,扫描起始电位 -300 mV (相对于开路电位),扫描速率 0.6 mV/s. EIS 测试使用 Parstat 2273 电化学测试系统,交流正弦信号幅值为 5 mV,扫描频率范围 0.01 Hz ~ 10⁵ Hz. 每组实验至少重复 3 次.

1.5 氯离子吸附量测定

使用 pCl-1 型氯离子选择性电极测定经过焙烧水滑石处理的模拟孔隙液剩余的氯离子浓度.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀电位测试

图 1 示出钢筋试样在经或未经 CLDH 处理的酸化和碳化孔隙液中腐蚀电位随时间的变化. 可以清楚看到,在 pH 较低的模拟液中随着浸泡时间的推移,腐蚀电位迅速下降. 而在经 CLDH 处理后的两种孔隙液中,腐蚀电位随时间延长虽略有上升但很快达到稳定,并以在酸化孔隙液中的升幅较明显. 浸泡结束后,在未经 CLDH 处理的孔隙液中浸泡的试样表面存在明显的黄褐色腐蚀产物,而在处理后的孔隙液中,试样表面光亮如初,未有腐蚀产物出现. 显然在经过 CLDH 处理后的孔隙液中钢筋试样的稳定性远远高于未经 CLDH 处理的.

2.2 极化曲线测试

图 2 与图 3 分别为钢筋试样在酸化孔隙液和碳化孔隙液中的极化曲线. 可以看出,在未经 CLDH 处理的孔隙液中,氯离子的侵蚀作用都较为

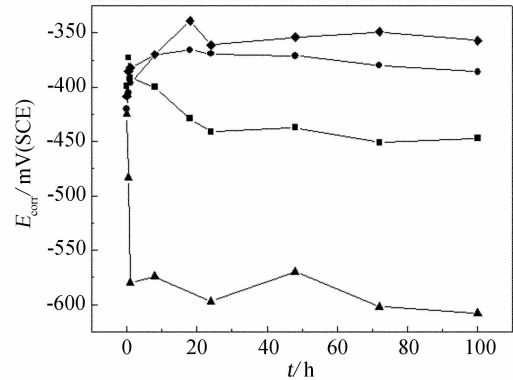


图 1 钢筋试样在模拟孔隙液中腐蚀电位随时间的变化
Fig. 1 Variation of the corrosion potential with immersal time for the rebar specimen in simulated pore solutions
▲SACS; ■SCCS; ●SACS treated with CLDH; ◆SCCS treated with CLDH

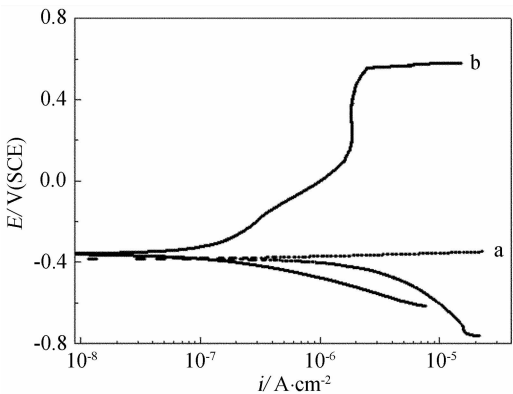


图 2 钢筋试样在酸化孔隙液中的极化曲线
Fig. 2 Polarization curves of the rebar in SACS
a. in SACS; b. in SACS treated with CLDH

强烈. 在酸化液中,其于腐蚀电位附近即出现明显的活化(图 2),而在碳化液中则稍经钝化随之在 -0.13 V 处产生击穿(图 3). 经过 CLDH 处理后的孔隙液无论是酸化还是碳化的,极化曲线都存在宽泛的钝化区间. 钝化区的出现反映钢筋表面的钝化膜保持稳定,从而提高了钢筋耐氯离子侵蚀的能力.

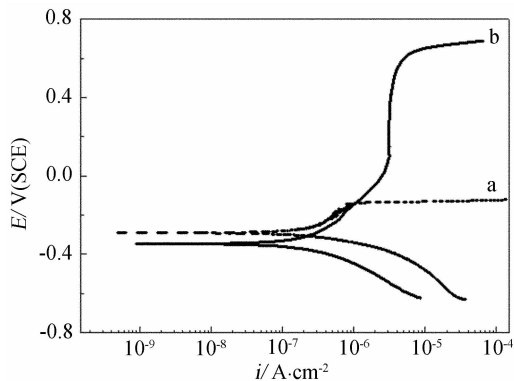


图3 钢筋试样在碳化孔隙液中的极化曲线
Fig. 3 Polarization curves of the rebar
a. in SCCS;b. in SCCS treated with CLDH

2.3 EIS 测试

图4与图5分别为钢筋试样在酸化和碳化孔隙液中的Nyquist图谱. 可以看到,在经过CLDH处理的孔隙液中,谱线的容抗弧直径比未经处理的要大若若干个数量级. 表明此时试样表面钝化膜的阻抗已有显著提高.

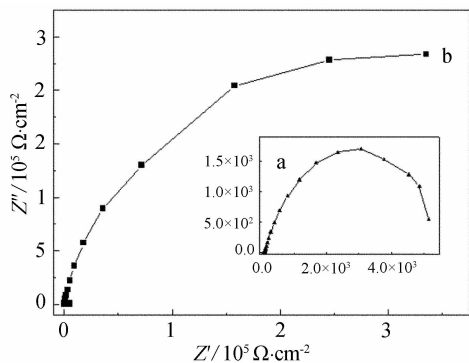


图4 钢筋试样在酸化孔隙液中的Nyquist图
Fig. 4 Nyquist diagrams of the rebar in SACS
a. in SACS;b. in SACS treated with CLDH

2.4 氯离子浓度与pH变化

前人研究表明^[6-7],由于氯离子和氢氧根在钢筋表面的竞争吸附,钢筋钝化膜上同时存在着氯离子活化和氢氧根修补两个过程. 在氯化物污染环境中,钢筋锈蚀的阈值不仅取决于孔隙液中氯离子自身的浓度,还与环境的氢氧根浓度密切相关. 通常均以 $[Cl^-]/[OH^-]$ 作为衡量钢筋出现锈蚀的风险参数,其值越高,钢筋受氯离子侵蚀的风险越高. 倘如把CLDH加入到含有氯离子的孔隙液时,

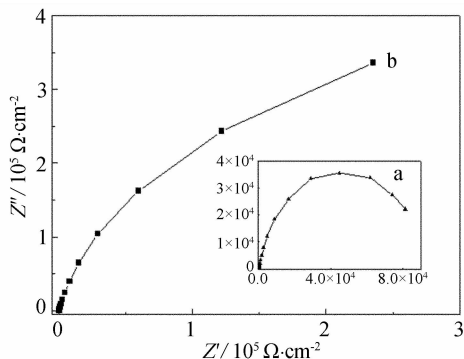


图5 钢筋试样在碳化孔隙液中的Nyquist图
Fig. 5 Nyquist diagrams of the rebar
a. in SCCS;b. in SCCS treated with CLDH

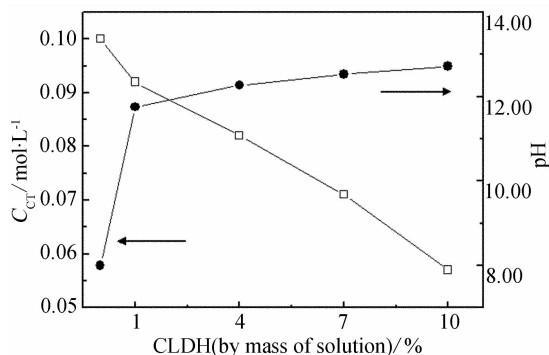


图6 CLDH处理后的酸化孔隙液中剩余氯离子浓度和pH值变化
Fig. 6 Residual chloride ion concentration and pH of SACS after treated with CLDH

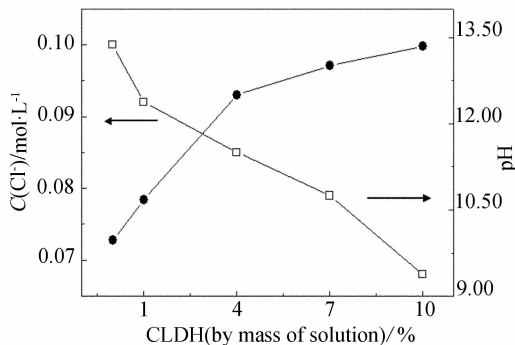


图7 CLDH处理后的碳化孔隙液中剩余氯离子浓度和pH值变化
Fig. 7 Residual chloride ion concentration and pH of SCCS after treated with CLDH

它就能按照以下方程部分地吸收溶液中的氯离子

$$\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2} + (x/n)\text{A}^{n-} + (m+1+x/2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O} + x\text{OH}^-$$

表2 经过和未经过 10% (by mass) CLDH 处理的混凝土模拟孔隙液的氯离子、氢氧根浓度及其[Cl⁻]/[OH⁻]值
Tab.2 C_{Cl⁻}, C_{OH⁻} and [Cl⁻]/[OH⁻] of the simulated pore solutions treated with or without 10% CLDH (by mass)

Solution	Before treatment			After treatment		
	C _{Cl⁻} /mol · L ⁻¹	C _{OH⁻} /mol · L ⁻¹	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	C _{Cl⁻} /mol · L ⁻¹	C _{OH⁻} /mol · L ⁻¹	[Cl ⁻]/[OH ⁻]
SACS	0.1	10 ⁻⁵	10 ⁵	0.057	0.05	1
SCCS	0.1	8.31 × 10 ⁻⁵	1202	0.068	0.22	0.3

此处 Aⁿ⁻表示溶液中阴离子,如 Cl⁻^[5]. 由方程看到,不同于一般的物理化学吸附,CLDH 在吸附氯离子的同时还释放出等质量的氢氧根. 借助精密 pH 计和氯离子选择性电极的测量,得出由不同质量分数 CLDH 处理的酸化孔隙液和碳化孔隙液 pH 值和剩余氯离子浓度(C_{Cl⁻})之间变化关系,即如图 6、图 7 所示. 可见随着 CLDH 使用量的增加,两种模拟液中剩余氯离子浓度均呈现下降趋势,而 pH 则明显提升. 表 2 列出经过 10% (by mass) CLDH 处理和未处理的两种孔隙液的氯离子浓度和氢氧根浓度比[Cl⁻]/[OH⁻]的计算值.

如表,经过 CLDH 处理后的酸化孔隙液[Cl⁻]/[OH⁻]比之前下降了 5 个数量级,而碳化模拟液的[Cl⁻]/[OH⁻]也比处理前的下降了 4 个数量级. 正是由于 CLDH 能够同时起到降低模拟液中的氯离子浓度,又提高了氢氧根浓度之双重作用,从而可大幅度地减轻孔隙液的中性化以及氯离子对钢筋产生的侵蚀作用.

3 结 论

- 1) 混凝土钢筋试样在经过 CLDH 处理后的酸化和碳化模拟孔隙液中都存在着较宽的钝化区. 腐蚀电位较经未处理有了一定提高,尤以酸化模拟液的升幅更为明显. EIS 也证实钢筋钝化膜的阻抗较未经 CLDH 处理的有明显提高.
- 2) CLDH 能够吸附中性化混凝土模拟孔隙液中的部分氯离子,同时释放出氢氧根,因此可以降低模拟孔隙液中 C_{Cl⁻}与 C_{OH⁻}的比值幅度达 4 ~ 5 个数量级. 综合结果,表明 CLDH 对钢筋在中性化含氯混凝土孔隙液中的腐蚀有显著的抑制作用.

参考文献 (References) :

[1] Moreno M, Morris W, Alvarez M G, et al. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions-effect of carbonation and chloride content[J]. Corrosion Science, 2004, 46 (11) : 2681-2699.

[2] Garces P, Andrade M C, Saez A, et al. Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period [J]. Corrosion Science, 2005, 47 (2) : 289-306.

[3] Liu Yu (刘玉), Du Rong-gui (杜荣归), Lin Chang-jian (林昌建). Effect of chloride ions on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. Electrochemistry (电化学), 2005, 11 (2) : 333-336.

[4] Vaccar Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays[J]. Catalysis Today, 1998, 41 (1/3) : 53-71.

[5] Liang Lu, Jing He, Xue Duan, et al. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies [J]. Water Research, 2006, 40 (4) : 735-743.

[6] Saremi M, Mahallati E. A study on chloride-induced de-passivation of mild steel in simulated concrete pore solution [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32 (12) : 1915-1921.

[7] Du Rong-gui (杜荣归), Hu Rong-gang (胡融刚), Feng Zu-de (冯祖德), et al. Corrosion behavior of reinforcing steel in concrete [J]. Electrochemistry, 2000, 6 (3) : 305-309.

Effect of CLDH on Rebar Corrosion Behavior in Chloride Contaminated Neutral Pore Solutions

TANG Yu-ming, NIU Le, ZUO Yu *

(*Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: The effect of calcined LDH-MgAl- CO_3 on rebar corrosion behavior in chloride ion contaminated neutral concrete pore solutions was investigated in this paper. Corrosion potentials of rebars in pore solutions after treatment with CLDH were higher than before treatment. According to polarization tests, passivated region of rebars in pore solutions after treatment with CLDH was found apparently instead of activation. EIS tests showed that CLDH made the impedance of specimens increase. The measurements of pH and chloride ion concentration after treatment indicated that $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ of pore solutions decreased by 4 ~ 5 magnitude orders.

Key words: CLDH; pore solution; rebar; corrosion; neutral