

脱盐处理对砂浆内钢样表面微观组成的影响

李森林, 朱雅仙, 朱秀娟

(南京水利科学研究院, 江苏 南京 210029)

摘要:应用 XPS 能谱技术对电化学脱盐试件与未脱盐试件钢样表面的微观组成进行分析. 结果表明, 脱盐处理改变了钢样表面的微观结构组成, 脱盐后钢样表面再钝化膜的形成是一个不断完善的过程且该过程与电位正移以及 RC 值的提高具有一致性. 该结果可为工程应用电化学方法判断电化学脱盐效果提供技术参考依据.

关键词:XPS 能谱技术; 微观结构组成; 钢试件; 电化学脱盐

中图分类号: TV332; TG17

文献标识码: A

文章编号: 1006-7647(2005)05-0040-04

Effect of electrochemical desalination on microstructure of steel sample surface in mortar// LI Sen-lin, ZHU Ya-xian, ZHU Xiu-juan (Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: The analysis of the microstructure of steel sample surface untreated or treated with electrochemical desalination by use of the technique of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the desalination results in the variation of the microstructure. The passivated film is gradually formed and improved during the process of desalination, and the process agrees well with the positive shift of steel potential and the increase of RC value. The result can provide a reference for judgment of effect of electrochemical desalination in projects.

Key words: X-ray photoelectron spectroscopy; microstructure; steel sample; electrochemical desalination

氯化物污染(来自海洋环境或冷天撒氯盐化冰雪)引起的钢筋锈蚀破坏是严重威胁钢筋混凝土上部结构耐久性的最主要、最普遍的危害^[1,2]. 电化学脱盐处理是目前解决氯盐污染引起的钢筋混凝土锈蚀破坏的最有效技术之一. 电化学脱盐处理的目的是脱除混凝土内的有害氯离子, 改善钢筋周围的介质环境条件, 抑制活化腐蚀区域的钢筋进一步腐蚀, 因而研究电化学脱盐处理对钢筋表面微观组成的影响, 对于确定脱盐处理是否能有效抑制活化腐蚀区域的钢筋进一步腐蚀以及活化腐蚀钢筋是否恢复钝化具有重要意义. 为此本文主要应用 XPS 能谱技术对电化学脱盐试件与未脱盐试件钢样表面微观组成进行分析研究.

1 电化学脱盐原理^[3]

电化学脱盐原理(见图1)是以混凝土中钢筋作为阴极, 浸入(或埋入)混凝土表面电解质中的外部电极作为阳极, 在阴极与阳极之间通以直流电流, 电流密度一般为 $1 \sim 3 \text{ A/m}^2$ (相对钢筋表面积). 在电场的作用下, 混凝土中负离子(Cl^- 和 OH^- 等)由阴极向阳极迁移, 正离子(Na^+ , K^+ 和 Ca^{2+} 等)由阳极向

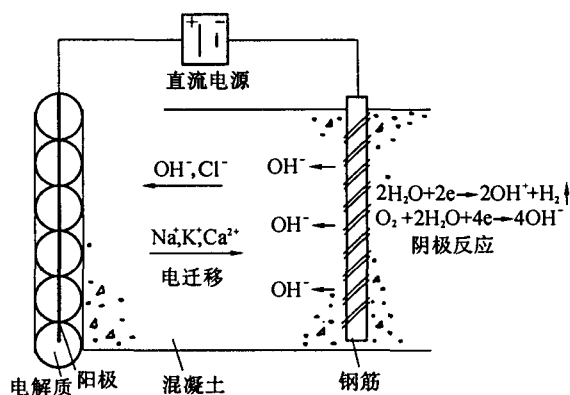


图1 电化学脱盐原理

阴极迁移. Cl^- 由阴极向阳极迁移并脱离混凝土进入电解质的过程即为脱盐, 同时, 阴、阳极上发生相应的电化学反应.

2 试验

2.1 试件制备

2.1.1 原材料

水泥为 P.O32.5; 砂为标准砂; 钢样为 A3 钢片, 除油后经 60~1000 目的金相砂纸逐级打磨, 且用酒精和丙酮进行脱脂处理.

2.1.2 试件

试件配合比为水:水泥:砂子 = 0.5:1:2.3; 试件尺寸: 100 mm × 100 mm × 90 mm, 钢样保护层厚度为 45 mm. 成型采用人工拌和 5 min, 机械振动 2 min. 24 h 后脱模编号, 放入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中室温养护 28 d. 养护完毕后, 按 JTJ270-98《水运工程混凝土试验规程》有关规定进行加速腐蚀试验, 直至试件内钢样活化腐蚀.

2.2 电化学脱盐处理

加速腐蚀试验完毕后, 任取一部分试件进行电化学脱盐处理^[3], 脱盐电流密度为 2.0 A/m^2 , 电量为 $1800 \text{ A} \cdot \text{h/m}^2$.

2.3 样品制备

因电化学脱盐处理是对试件进行阴极极化的过程, 因此电化学脱盐处理后有一去极化过程, 为全面了解电化学脱盐处理对试件内钢样表面微观组成的影响, 样品由 4 种状态不同的试件制备, 见表 1. 制备样品时, 劈开研究试件, 取出钢样, 切下研究面, 移入能谱仪. 样品从试件内取出后应尽快进行测试, 以减少环境因素的影响.

表 1 制备样品的试件所处状态

试件	电位/mV	RC 值 ^[4] /s	去极化程度
0 号钢样	-554	1.2	自然状态
1 号钢样	-950	3.0	去极化开始时
2 号钢样	-280	7.5	去极化 2 周后
3 号钢样	-195	10	去极化完成

注: 0 号钢样为未脱盐试件, 1~3 号钢样为电化学脱盐处理试件. 电位值系相对于饱和 Cu/CuSO_4 参比电极.

2.4 能谱测试

X 射线光电子能谱 (XPS) 试验在南京化学工业公司研究院完成. 所用仪器为美国 PHI 公司 PHI550 型多功能电子能谱仪. 采用 Al 作激发源, X 射线发射电流为 30 mA, X 射线源高压为 10 kV, 倍增器电压为 1.8 kV. 宽扫描能谱范围从 0 到 1000 eV, 步长为 0.5 eV; 窄扫描步长为 0.1 eV. 深度剖析采用 Ar^+ 枪溅射, 溅射束流为 15 mA.

3 试验结果与分析

3.1 脱盐处理前、后钢样表面微观组成变化

图 2 为未脱盐处理的 0 号钢样 XPS 宽扫描能谱图, 图 3 为脱盐处理后的 1 号钢样 XPS 宽扫描能谱图. 对比图 2 与图 3 知, 两种钢样锈蚀区 XPS 测试结果均发现明显的 Fe 的能谱峰, 而未锈区只在 1 号钢样上检测到明显的 Fe 的能谱峰. 脱盐处理后的 2 号与 3 号钢样 XPS 宽扫描能谱图与 1 号钢样检测结果相同. 分析认为水泥水化产物对 0 号钢样未锈区域 Fe 的信息有掩盖作用, 而电化学脱盐处理破坏了覆

盖在 1 号钢样表面水泥水化产物层的完整性, 因而进行 XPS 检测时更易得到 Fe 的信息. 锈蚀区之所以 Fe 的信息明显, 可能是因为锈蚀区的体积膨胀对该水化产物有破坏作用.

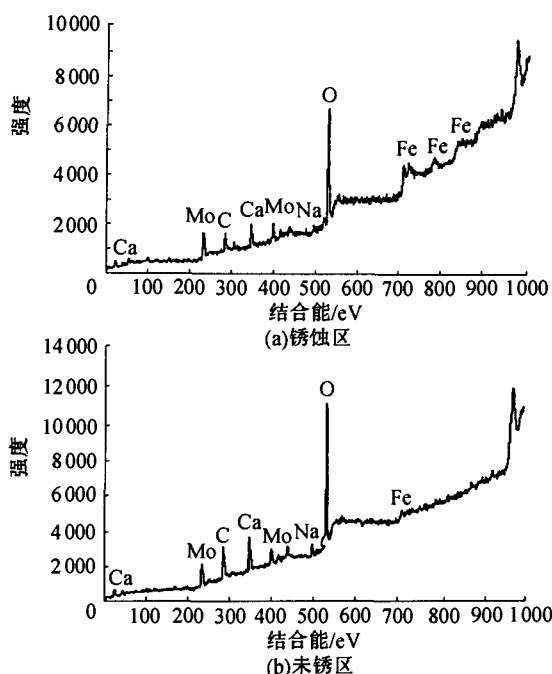


图 2 未脱盐处理的 0 号钢样 XPS 宽扫描谱图

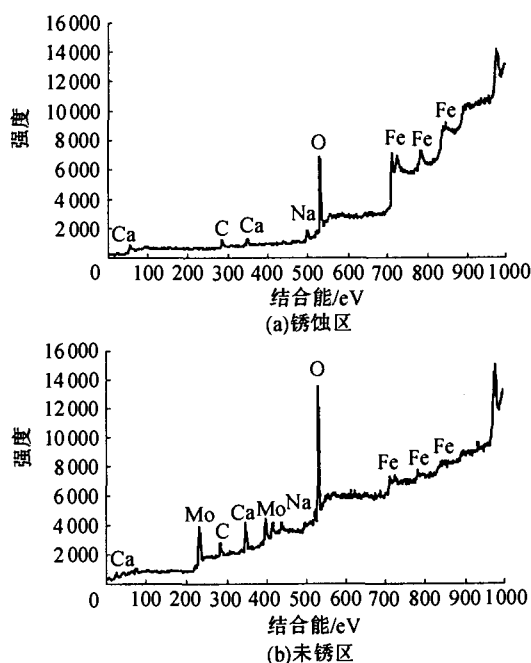


图 3 脱盐处理后 1 号钢样 XPS 宽扫描谱图

从图 4 上可以看出, 未脱盐处理的 0 号钢样锈蚀区有明显的 Cl 的动能谱峰, 说明该处有氯离子存在, 这也是该处发生腐蚀破坏的原因之所在. 对锈蚀区域进行长达 30 min 的 Ar^+ 溅射未发现能谱图有明显变化, 故在以后的测试中仅对未锈蚀区进行了 Ar^+ 溅射处理. 对脱盐后钢样锈蚀部分进行 AES 检测, 未发现 Cl 的动能峰存在, 说明电化学脱盐已脱

除了钢样表面引起钢样发生腐蚀破坏的氯离子。

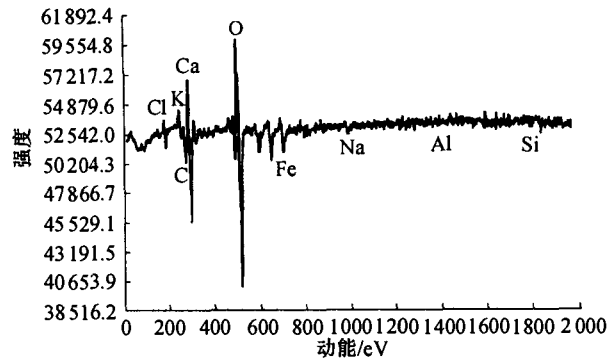


图4 未脱盐处理的0号钢样锈蚀区AES动能谱图

图5为未脱盐处理的0号钢样Fe的XPS能谱图,图6为脱盐处理后的1号钢样Fe的XPS能谱图.由图5与图6知:①Ar⁺溅射前,未脱盐处理的0号钢样Fe的2P_{3/2}只有711.2eV一个能谱峰,而脱盐处理后的1号钢样Fe的2P_{3/2}能谱峰可分解为两个能谱峰,即711.14eV和709.12eV,说明未脱盐处理的0号钢样表层Fe只有一种状态组成,而脱盐处理后1号钢样表层Fe有两种状态组成;②Ar⁺溅射后,无论是0号钢样还是1号钢样,Fe的2P_{3/2}能谱峰均可分解为3个明显的谱峰,分别为706.85eV,711.14eV和709.12eV(分别与Fe, γ-FeOOH和FeO的标准能谱峰^[5]相对应),表明钢样内层Fe由3种状态组成^[6];③相同Ar⁺溅射时间,脱盐处理钢样Fe

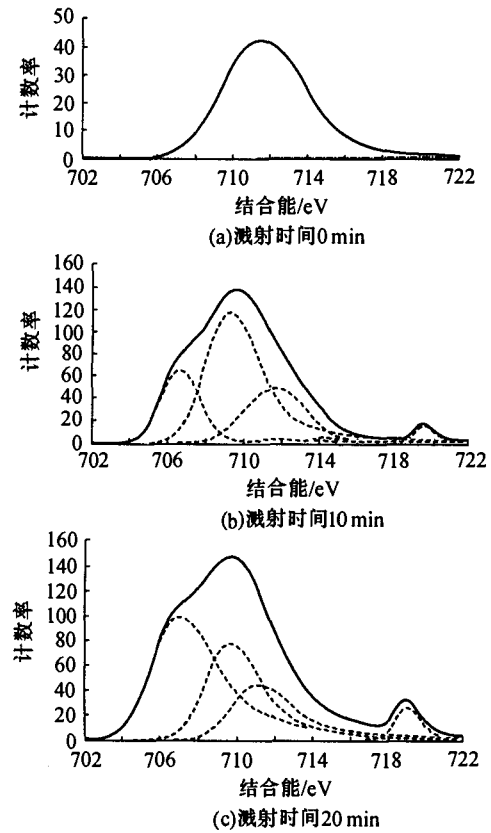


图5 未脱盐处理的0号钢样未锈区Fe的XPS能谱图

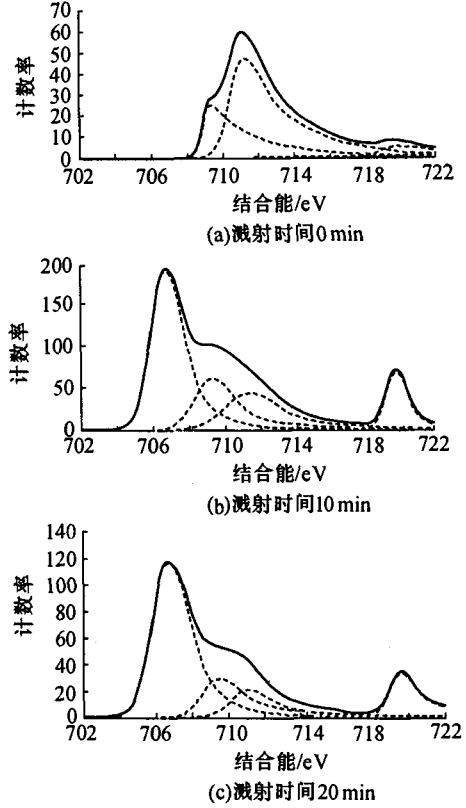


图6 脱盐处理后1号钢样未锈区Fe的XPS能谱图

(结合能为706.8eV)所占面积明显大于未脱盐处理钢样,而γ-FeOOH和FeO所占面积明显小于未脱盐处理钢样,见表2.分析认为,脱盐处理施加于钢样上的阴极电流使钢样表层及内部的氧化产物被部分还原,如表层的γ-FeOOH被部分还原为FeO,内层的γ-FeOOH和FeO被部分还原为Fe.此外,经Ar⁺溅射后,在719.5~720.1eV附近出现一明显的Fe的2P_{1/2}能谱峰.

表2 样品未锈区不同溅射层Fe的各种状态所占面积比%

溅射 时间/min	0号钢样(未脱盐试件)			1号钢样(脱盐处理试件)		
	Fe	γ-FeOOH	FeO	Fe	γ-FeOOH	FeO
0	0	100.0	0	0	64.7	28.3
10	19.6	23.0	54.2	47.8	20.7	19.4
20	46.5	19.6	29.5	56.8	17.3	12.0

图7与图8分别为未脱盐处理的0号钢样与脱盐处理后3号钢样Ca,O,Fe等元素的深度曲线.对比发现,Ar⁺溅射前,脱盐处理后3号钢样的Ca含量

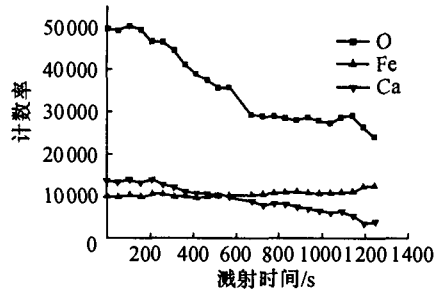


图7 未脱盐处理的0号钢样O,Fe,Ca深度分布曲线

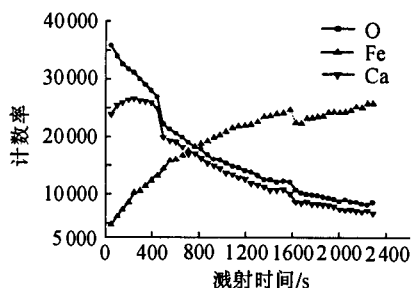


图8 脱盐处理后3号钢样O,Fe,Ca元素深度分布曲线
明显高于未脱盐处理的0号钢样,而O含量正相反,说明电化学脱盐处理引起 Ca^{2+} 于钢样表面增大,O含量减少.随着 Ar^+ 溅射的进行,Ca和O含量减少,说明由这两种元素等组成的物质不断被 Ar^+ 溅射剥离,该物质是电化学脱盐处理所引起的二次结晶沉淀在钢样表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$.SEM观察结果证实了上述推论^[3].

3.2 脱盐处理后时间对钢样表面微观组成的影响

为了讨论脱盐处理后时间对钢样表面微观组成的影响,以及分析微观组成变化与电化学参数的对应关系,检测了不同时间和不同电化学参数条件下的钢样表面微观组成,结果见图9与图10.由图9知,脱盐处理后3号钢样表层未发现 FeO (709.2 eV)的能谱峰存在,仅有 $\gamma\text{-FeOOH}$ (711.3 eV)的能谱峰存在,说明脱盐处理一段时间后,脱盐处理产生的 FeO 再次被氧化为 $\gamma\text{-FeOOH}$;经 Ar^+ 溅射后,3号钢样内部Fe的状态组成与1号钢样的相同,但就各溅射层中Fe(结合能为706.8 eV)所占的面积比而言,3

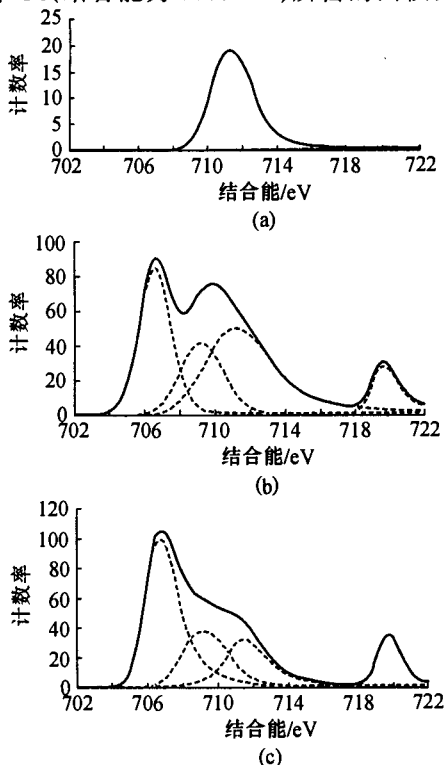


图9 脱盐处理后3号钢样未锈区Fe的XPS能谱图

号钢样小于1号钢样,而2号钢样各溅射层中Fe(结合能为706.8 eV)所占的面积在1号钢样与3号钢样之间(见图10),说明脱盐处理后,随着时间的延续,去极化的完成,Fe(结合能为706.8 eV)处于一个不断被氧化、产物膜不断被完善的过程.这一过程在电化学参数上表现为半电池电位正移和RC值升高,这也说明电化学脱盐后钢样表面组成变化的过程(再钝化膜的形成过程)与电位的正移和RC值的升高具有明显的一致性.这种一致性不但为采用电化学方法评判电化学脱盐处理效果提供了依据,而且也解释了电化学参数变化的原因.从电化学脱盐处理后1~3号钢样产物膜中Fe(结合能706.8 eV)不断减少、产物膜不断完善的变化趋势,可以推断,由于氯离子的脱除以及周围碱性的提高,被锈蚀产物覆盖的钢样表面形成再钝化膜是可能的.电化学脱盐后钢筋半电池电位正移与RC值增大等电化学测试结果也佐证了上述推断.

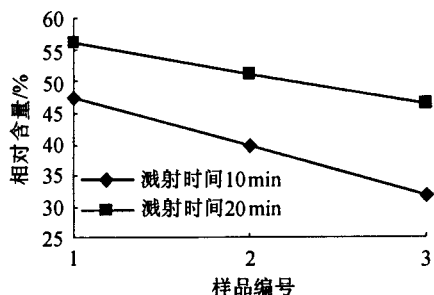


图10 脱盐处理后1~3号钢样各溅射层Fe(结合能为706.8 eV)相对含量

3.3 脱盐处理后钢样表面碱腐蚀问题讨论

从试验结果还可以看出,本次试验条件下并未发现有关文献^[7]提到的碱腐蚀问题.从布拜图^[8]上看,在高碱性及低电位条件下可能发生如下反应: $\text{Fe} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$,引起碱腐蚀.因 HFeO_2^- 只存在于较高pH值和低电位条件下,条件改变时它以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形式析出.电化学脱盐后因 OH^- 的迁移速度可能比 HFeO_2^- 快,这样 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 就可能在钢样表面析出,而试验结果并没有分解出 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的能谱峰.

4 结 语

a. 电化学脱盐处理可有效脱除钢样锈蚀区的氯离子.

b. 脱盐处理改变了钢样表面的微观组成结构,脱盐后产物膜的形成是一个不断完善的过程.去极化开始时,钢样表面是不完整的原有产物膜,但一段时间后,随着氧的不断渗入产物膜会不断修复完善.

(下转第60页)

主要考虑生态效益和社会效益^[6]。

4.1 生态效益

塔里木河下游年降水量不到 40 mm, 而年蒸发量却达到 2800 mm 左右。只靠天然降水无法维持植被的生长, 地下水是天然植被维持生命活动和延续的主要因素。塔里木河下游河道疏浚工程的实施, 将有效提高地下水位, 并在阿拉干下游形成漫溢, 从根本上挽救塔里木河两岸的生态植被。通过河道漫溢落种和开沟断根萌蘖复壮, 在阿拉干—库尔干之间形成次生林, 对恢复该河段两岸的植被会产生很好的效果, 绿色走廊将得以保存和恢复。

河道疏浚工程的实施对于调节当地气候、保护绿洲、维持荒漠地区生态平衡起到至关重要的作用。塔里木河流域下游是典型的荒漠生态系统和平原绿洲生态系统紧密结合的综合系统, 荒漠生态系统是建立平原人工绿洲生态系统的物质基础和生态基础。该工程对调节当地小气候、减少沙尘暴的侵袭、防风固沙、阻止沙漠外延北侵, 以及稳定河道等起到重要的作用。

4.2 社会效益

河道疏浚工程的实施将为改善当地居民的生存条件提供良好的物质基础。塔里木河下游有 5 个生产建设兵团, 是南疆重要的棉花、香梨和养鹿基地, 为维护下游绿洲起到了重要作用, 工程实施后可促进下游农业的稳定发展和人民生活水平的提高, 扭转农业生产人口减少的趋势。此外, 河道疏浚工程还可改善沿河两岸居民长期引用高矿化度水的问题。下游的公路是沟通塔里木盆地和柴达木盆地的惟一通道, 河道疏浚工程实施后有利于保证交通畅通, 从

而为维护社会安定、保障经济发展和人民安居乐业创造条件, 促进西部大开发的实施。该项工程的实施也可作为治理土地荒漠化提供参考。

5 结 语

为了改善塔里木河流域下游的生态环境, 必须进行河道整治疏浚。在大西海子水库主坝上新建 1 座放水闸方案, 使水库通过放水闸直接向塔里木河输水, 泄洪闸向其文阔尔河输水, 使两条河有各自独立的输水系统。该方案不再重建蔚若分水闸和泄洪闸, 投资少, 占地少, 管理方便, 有利于防洪, 因此是经济可行的方案。塔里木河下游河道整治疏浚工程具有良好的生态效益和社会效益, 是塔里木河综合治理的重要措施。

参考文献:

- [1] 丁宏伟, 张举. 干旱区内陆平原地下水持续下降及引起的环境问题[J]. 水文地质工程地质, 2002(3): 71—75.
- [2] 新疆维吾尔自治区人民政府, 中华人民共和国水利部. 塔里木河流域近期综合治理规划报告[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2002. 1—8.
- [3] 李文芳, 石娜, 谢能刚. 引黄入晋工程申同嘴水库冬季输水安全性分析[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, 32(2): 172—174.
- [4] 于辉. 输水工程建设中的若干环境问题[J]. 水资源保护, 2003, 19(1): 47—49.
- [5] 王孝起, 刘康和. 正义峡输水干渠综合物探勘察[J]. 水利水电科技进展, 2001, 21(7): 162—163.
- [6] 樊自立, 马英杰, 季方, 等. 塔里木河生态环境演变及整治途径[J]. 干旱区资源与环境, 2001, 15(1): 11—17.

(收稿日期: 2005-01-26 编辑: 高建群)

(上接第 43 页)

c. 电化学脱盐处理后, 由于钝化膜的形成使得钢样的腐蚀被抑制, 因而引起体系的半电池电位正移与 RC 值提高等电化学特征参数变化。

d. 试验脱盐参数条件下, 未发现明显的碱腐蚀, 电化学脱盐处理后于钢样表面形成钝化膜是可能的。

参考文献:

- [1] 洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与保护[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1998.
- [2] Metha P K. Concrete durability-fifty year's progress[A]. In: Malhotra V M. Proc of 2nd Inter Cof on Concrete Durability[C]. Detroit: ACI SP126-1, 1991. 1—31.

- [3] 李森林. 电化学脱盐处理对钢筋-砂浆体系影响的研究[D]. 南京: 南京水利科学研究院, 2001.
- [4] 朱雅仙. 混凝土中钢筋腐蚀速度的电化学测试[D]. 南京: 南京水利科学研究院, 1988.
- [5] Wanger C D. Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Milnesota: Perkinelmer Corporation, 1979.
- [6] 汪鹰. 缓蚀剂对钢筋锈蚀的抑制及其机理的研究[D]. 南京: 南京化工大学, 1997.
- [7] Buenfeld N R, Broomfield J B. Influence of electrochemical chloride extraction on the bond between steel and concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 2000, 52(2): 79—91.
- [8] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 28.

(收稿日期: 2004-06-30 编辑: 高建群)