

共存阴离子对核酸阻锈剂在模拟混凝土孔溶液中 钢筋阻锈作用的影响

蒋林华, 陈 晨, 郭明志, 储洪强, 徐 鹏

(河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098)

摘要:将一种含有长度在20~80个碱基的各种引物的混合溶液溶解在核酸缓冲液中作为核酸阻锈剂,通过线性极化和电化学阻抗谱(EIS)两种电化学手段分别研究共存阴离子 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对核酸阻锈剂在模拟混凝土孔溶液中对钢筋氯盐腐蚀的影响。利用X射线光电子能谱(XPS)分析了在有共存阴离子存在的模拟混凝土孔溶液中钢筋电极在核酸阻锈剂作用下表面膜的组成结构。结果表明:核酸阻锈剂具有良好的钢筋防腐蚀效果,共存阴离子 HCO_3^- 的存在使钢筋的腐蚀速率加快,但核酸的加入能明显减弱钢筋腐蚀倾向,具有和商用阻锈剂(主要成分为磷酸钠)基本相同的阻锈效率;共存阴离子 SO_4^{2-} 的存在加快了钢筋的腐蚀速率,且 SO_4^{2-} 的浓度较低时核酸阻锈剂的阻锈效率已经超过了同等条件下的商用阻锈剂。

关键词:共存阴离子;核酸;阻锈剂;模拟混凝土孔溶液;腐蚀;电化学方法

中图分类号: TU528.571

文献标志码: A

文章编号: 1006-7647(2020)01-0088-07

Effect of coexisting anions on corrosion of reinforced steel treated by DNA corrosion inhibitor in simulated concrete pore solution//JIANG Linhua, CHEN Chen, GUO Mingzhi, CHU Hongqiang, XU Peng (College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A deoxyribonucleic acid (DNA) corrosion inhibitor was prepared by dissolving a mixture of primers with a length of 20~80 bases in a nucleic acid buffer. Linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to investigate the effect of coexisting anions, HCO_3^- and SO_4^{2-} , on the chloride-induced corrosion of reinforced steel in simulated concrete pore solution for the corrosion inhibition of DNA. After different treatments, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the structure of the surface membrane of the reinforced steel. The results show that the DNA corrosion inhibitor has a good anticorrosive effect on the steel reinforcement. However, the presence of coexisting anion HCO_3^- accelerates the corrosion rate of the reinforced steel. The addition of the DNA corrosion inhibitor alleviates the steel corrosion process and its rust inhibition efficiency is comparable to that of the commonly used commercial corrosion inhibitor (the main component is sodium phosphate). The presence of SO_4^{2-} increases the corrosion rate of the reinforced steel, and its corrosion inhibiting efficiency is even higher than that of the commercial one under the same conditions.

Key words: coexisting anions; DNA; corrosion inhibitor; simulated concrete pore solution; corrosion; electrochemical method

混凝土材料由于其价格低廉、坚固耐用等优点已成为世界上用量最多、用途最广的建筑工程材料。为了克服混凝土抗拉、抗折强度低,脆性大,易开裂等缺点,工程上常对混凝土材料进行配筋处理,目前,钢筋混凝土结构已成为世界上最为普遍的结构形式。影响钢筋混凝土耐久性的因素有很多,其中钢筋在混凝土中的腐蚀破坏是首要因素,尤其是在海洋环境和撒除冰盐的混凝土结构中钢筋很容易遭

受氯盐侵蚀^[1-2],地球上广泛存在的海洋、盐碱地以及盐湖卤水为混凝土中钢筋的腐蚀提供了丰富的氯离子来源。从经济和安全的双重角度考虑,减缓甚至消除混凝土中的钢筋锈蚀对海洋环境及盐湖地区服役的钢筋混凝土结构具有积极的意义^[3-5]。

混凝土中钢筋锈蚀的防护方法有很多,如使用耐蚀钢筋、混凝土再碱化和钢筋阻锈剂等方法^[6-8]。其中,阻锈剂因经济、施工简单且能够起到对钢筋的

长期保护作用而被广泛应用在工程实际中^[9]。阻锈剂按作用机理可分为阳极型和阴极型。阳极型阻锈剂通过阻止或减缓电化学阳极失电子过程抑制钢筋腐蚀。这类阻锈剂主要是无机盐类,如铬酸盐、钼酸盐和亚硝酸盐等。这类物质通常具有氧化性,可在金属表面反应生成致密的钝化膜,起到增加膜电阻作用及减缓阳极的得失电子速率,进而抑制电化学腐蚀总反应过程。在海洋环境中或氯盐含量较高的条件下,此类阻锈剂在用量不足时会加速腐蚀,还有致癌、引起碱骨料反应、影响坍落度等缺点,因此现已很少作为阻锈剂使用。阴极型阻锈剂通过阻止或减缓电化学阴极得电子能力来抑制钢筋腐蚀。这类阻锈剂主要是表面活性剂,如磷酸盐、锌酸盐和高级脂肪酸铵盐等,主要通过和混凝土液相中某些离子反应生成不溶性盐,不溶性盐在阴极区表面成膜或吸附,从而有效隔离水、气和有害离子的侵入,起到保护钢筋的作用。虽然阴极型阻锈剂无毒、无害,但如果要达到明显的阻锈效果就必须有足够的不溶性盐成膜或吸附在阴极区表面,阻锈剂的用量比较大且价格比较昂贵。阴极型阻锈剂单独使用时阻锈效果不佳,不利于市场的应用和推广。科研工作者研制了大量的混合型阻锈剂,是将阴极型、阳极型、提高电阻型、降低氧化等多种物质合理搭配而成的综合型阻锈剂,它阻锈效果好且毒性低,但是合成方法困难,合成过程复杂,且现有技术中的阻锈剂多是在混凝土拌合时掺入,使用量大,无法保证在钢筋表面分布均匀^[10-12]。因此,探求缓蚀效率高、环境友好、成本低廉的阻锈剂势在必行。笔者采用基因合成方法,首创生物核酸阻锈剂(DNA),该阻锈剂具有合成方法简单、绿色环保、用量低等优点,在单一NaCl溶液作为侵蚀介质的初步试验表明,阻锈效果良好^[13-14]。实际的氯盐侵蚀环境并非只有单一的氯离子,还存在其他共存离子^[15-17]。氯离子对钢筋混凝土的侵蚀过程会受到外界服役环境和内部化学环境中其他共存离子的影响,用单一溶液模拟的氯离子侵蚀行为存在明显的局限性。

基于上述原因,本文采用一种含有长度在20~80个碱基的各种引物的混合溶液,将其溶解在核酸缓冲液中,配制成质量浓度为615 ng/ μ L的混合溶液作为核酸阻锈剂,围绕核酸阻锈剂在单掺共存阴离子(硫酸根和碳酸氢根)的混凝土模拟液中的阻锈效果展开研究,利用线性极化和电化学阻抗谱初步研究核酸阻锈剂的阻锈效果。其目的在于探明共存阴离子对核酸阻锈剂在模拟混凝土孔溶液中对钢筋氯盐腐蚀的影响。研究结果对钢筋混凝土结构的耐久性设计以及建立科学合理的寿命预测模型均具

有重要的实用价值和理论意义。

1 试验方法

1.1 钢筋电极的制备

试验所用钢筋为HPB235钢筋^[18],钢筋成分(质量分数)为:C 0.22%、Si 0.30%、Mn 0.65%、S 0.05%、P 0.045%,其余为Fe。将直径10 mm的HPB235钢筋切割成长度为5 mm的钢筋段作为工作电极,在其一底面连接铜导线,另一个底面作为工作面,其工作面积为0.785 cm²。将连接好的钢筋用丙酮去脂后,用环氧树脂将其固封于直径25 mm,高15 mm的橡胶模具中。工作面用400目、600目、1000目和2000目金相砂纸逐级打磨并抛光至镜面,用无水酒精和丙酮清洗后,在30℃烘箱中烘干,置于干燥器中备用。

1.2 腐蚀体系液相环境

试验采用饱和Ca(OH)₂溶液来模拟混凝土中的孔溶液。饱和Ca(OH)₂(20℃时的溶解度为0.166 g/hg,即0.022 4 mol/L,1.66 g/L,pH值12.65),预钝化溶液配制完毕,盛装预钝化模拟液的容器在试验期间必须用保鲜膜进行密封。钢筋预钝化周期为7 d。

为了探究核酸阻锈剂在掺入HCO₃⁻和SO₄²⁻的模拟混凝土孔溶液中对钢筋的阻锈作用,每种阴离子选取3种不同浓度作为试验对象,在饱和Ca(OH)₂溶液中分别加入4%核酸阻锈剂及4%商用阻锈剂(根据前期试验结果^[19],当核酸阻锈剂掺量为4%时具有最佳阻锈效果,故本试验中选取核酸阻锈剂掺量为4%;同时,本试验所用商用阻锈剂的最佳掺量范围为2%~8%,为了保证掺量相同,故也选取商用阻锈剂的掺量为4%),同时采用空白样、加4%核酸阻锈剂和4%商用阻锈剂的样品作为参照,如表1所示。Cl⁻以NaCl的形式按梯度逐级加入,每天加入0.01 mol/L,直至所有钢筋腐蚀。

表1 模拟混凝土孔溶液配置的试验方案

编号	腐蚀体系
C	饱和Ca(OH) ₂ 溶液
A ₀	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA
A ₁	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA+0.02 mol/L NaHCO ₃
A ₂	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA+0.10 mol/L NaHCO ₃
A ₃	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA+0.20 mol/L NaHCO ₃
A ₄	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA+0.02 mol/L Na ₂ SO ₄
A ₅	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA+0.05 mol/L Na ₂ SO ₄
A ₆	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% DNA+0.10 mol/L Na ₂ SO ₄
B ₁	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% P+0.02 mol/L NaHCO ₃
B ₂	饱和Ca(OH) ₂ 溶液+4% P+0.02 mol/L Na ₂ SO ₄

使用引物的混合溶液作为溶质,将其溶解在缓冲液中,配制成质量浓度为615 ng/ μ L的混合溶液

作为核酸阻锈剂(在图表中用 DNA 标注),由于室温下饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的 pH 值在 12.5 左右,所以核酸呈单链结构。商用阻锈剂为一种应用广泛的磷酸盐阻锈剂(在图表中用 P 标注),作为对照。

1.3 试验方法

把钢筋放入盛有饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的腐蚀池中预钝化 7 d 后,把钢筋分别放入各配置好的腐蚀池中,再分别向各腐蚀池中加入对应量的 NaCl,试验采用线性极化和阻抗谱两种电化学方法对钢筋电化学性能的变化进行测试。试验采用 PARSTAT 2273 电化学工作站,测试系统采用典型的三电极体系,钢筋电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。室温下,各电化学测试均待工作电极开路电位稳定后进行测量,线性极化曲线测试扫描电位为相对开路电位 $\pm 15 \text{ mV}$,扫描速率为 0.2 mV/s ;电化学阻抗谱测试采用扰动幅度为 10 mV 的正弦交流电压,测试的频率范围为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。

2 试验结果与分析

2.1 HCO_3^- 对核酸阻锈剂在模拟混凝土孔隙溶液中对钢筋阻锈作用的影响

2.1.1 线性极化分析

由于线性极化的扫描范围很小,所测得的 $E-I$ 曲线可以近似为直线,所以可以通过计算直线的斜率大小来表示钢筋电极极化电阻 R_p ^[20],利用式(1)即 Stern-Geary 公式^[21]计算钢筋的腐蚀电流 I_{corr} ,并进一步利用式(2)计算钢筋的腐蚀电流密度 i_{corr} 。各体系在不同 NaCl 浓度下的腐蚀电流密度 i_{corr} 见图 1。

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{A} \quad (2)$$

式中: A 为钢筋电极的暴露面积,本文中 $A=0.785 \text{ cm}^2$; B 为与测试体系状态相关的常数,通常对于预埋在混凝土中的钢筋,当其处于腐蚀状态时 $B=26 \text{ mV}$,当其处于钝化状态时 $B=52 \text{ mV}$ ^[22]。

各体系在不同 NaCl 浓度下的腐蚀电流密度如图 1 所示。从图 1 中可以看到,在 NaCl 浓度为 0.01 mol/L 时,各体系的 $i_{\text{corr}} < 0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,各体系中的钢筋电极均处于钝化状态,并未腐蚀,体系 C 中的钢筋电极的 i_{corr} 最高,含有核酸阻锈剂的体系中 i_{corr} 最低,含有 HCO_3^- 的 4 个体系中, i_{corr} 的大小顺序为 A_2, A_3, A_1, B_1 ,但差距不大。

在 NaCl 浓度为 0.10 mol/L 时,体系 C、 A_2 和 A_3 的 i_{corr} 在 $0.10 \sim 0.50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,均为轻微腐蚀,体系 A_1, B_1, A_0 的 $i_{\text{corr}} < 0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,钢筋电极依然处于

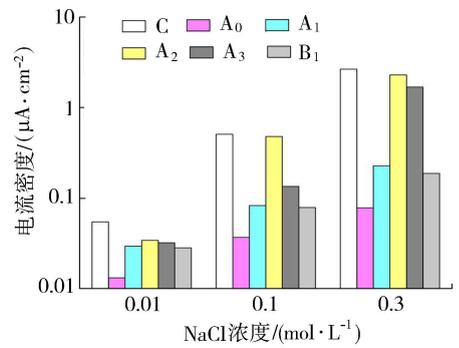


图 1 含 NaHCO_3 腐蚀体系在不同 NaCl 浓度下的腐蚀电流密度

钝化状态,并未进入腐蚀阶段。

在 NaCl 浓度达到 0.30 mol/L 时,各体系的 i_{corr} 与特定值的大小顺序为 C、 A_2 、 A_3 、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 A_1 、 B_1 、 $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 A_0 ,体系 C、 A_2 和 A_3 均进入严重腐蚀阶段,体系 A_1 和 B_1 处于轻微腐蚀状态,体系 A_0 中钢筋电极依然处于钝化状态。

根据式(2)计算得到的腐蚀电流密度,利用式(3)计算各体系对钢筋的阻锈效率,得到的各体系对钢筋的阻锈效率如表 2 所示。

$$\eta = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \quad (3)$$

式中: η 为任意体系对钢筋的阻锈效率; i_0 为空白样中钢筋电极的腐蚀电流密度; i_1 为任意体系中钢筋电极的腐蚀电流密度。

表 2 含 NaHCO_3 腐蚀体系在不同 NaCl 浓度时钢筋的阻锈效率 %

腐蚀体系	0.01 mol/L NaCl	0.10 mol/L NaCl	0.30 mol/L NaCl
A_0	76.37	90.60	94.41
A_1	45.41	79.42	85.34
A_2	36.89	4.54	9.84
A_3	40.60	67.83	27.79
B_1	47.89	80.42	87.61

由表 2 可见,体系 A_2 在加入 0.10 mol/L NaCl 时阻锈效率值突然变小,表明此时的核酸已不能很好地起到阻锈作用。体系 A_3 的阻锈效率值在加入 0.30 mol/L NaCl 时产生突变,而 A_1 和 B_1 两组的阻锈效率值均随着 NaCl 的提高趋于稳定,表明 HCO_3^- 的浓度为 0.02 mol/L 时核酸阻锈剂的阻锈效率最高,具有和商用阻锈剂基本相同的阻锈效率。同时,体系 A_0 的阻锈效率在加入 0.30 mol/L 的 NaCl 时仍在 90% 以上,说明溶解核酸的缓冲液对钢筋抗锈蚀能力有一定的破坏作用,进一步说明了核酸溶液本身可以作为阻锈剂增强钢筋的抗锈蚀能力。

2.1.2 电化学阻抗谱

图 2(a) 为各试样在含浓度为 0.01 mol/L NaCl 腐蚀体系中的 EIS 阻抗谱图。图中横坐标 Z_{re} 为钢

钢筋钝化膜阻抗的实部,纵坐标 $-Z_{im}$ 为虚部的相反数。可以看出,图中的曲线为半径很大的容抗弧的一部分,此容抗弧直径为系统的电荷转移电阻,并且近似为钢筋电极的极化电阻。各试样低频段曲线略有收缩,但总体半径仍比较大,表明此时的极化电阻没有明显减小,钢筋电极仍处于钝化状态。

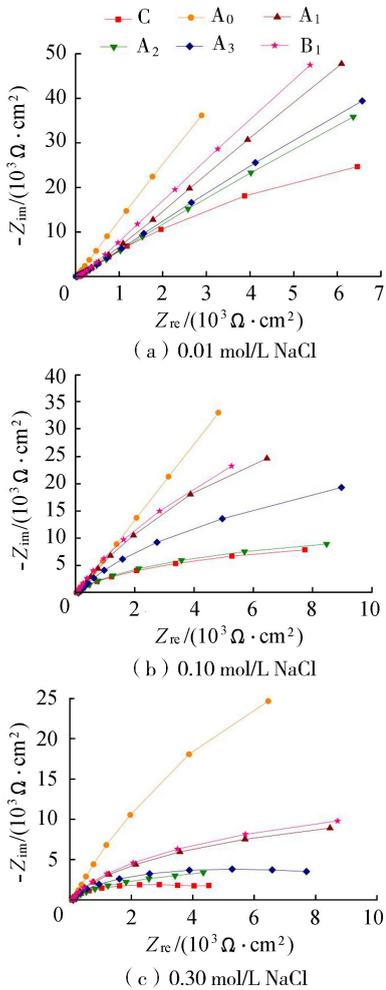


图2 含 NaHCO_3 腐蚀体系在不同 NaCl 浓度下的EIS阻抗谱图

图2(b)为各试样在含浓度为 0.10 mol/L NaCl 腐蚀体系中的EIS阻抗谱图。体系 A_2 中的钢筋极化电阻明显减小,而体系 A_3 的容抗弧的半径也一定程度的减小。只加入核酸阻锈剂的体系 A_0 的半径仍比较大,体系 A_1 与有相同 HCO_3^- 含量的商用阻锈剂体系 B_1 相比,曲线的半径较为接近。

图2(c)为各试样在含浓度为 0.30 mol/L NaCl 腐蚀体系中的EIS阻抗谱图。图中各曲线的半径进一步减小,体系 A_1 、 A_2 、 A_3 的曲线半径大到小的顺序为 A_1 、 A_3 、 A_2 ,表明在共存阴离子 HCO_3^- 浓度为 0.02 mol/L 时,核酸阻锈剂的阻锈效果最好,且 A_3 曲线的变化速度明显快于 A_1 和 A_2 ,这可能是由于在腐蚀初期,核酸能够使整个腐蚀体系有加强钢筋

电极抗腐蚀能力的倾向,但随着 Cl^- 和 HCO_3^- 的加入,这种倾向性逐渐变小,钢筋抗腐蚀能力主要由核酸本身的阻锈效果来显现。

从上面的分析可以看出,核酸阻锈剂具有良好的钢筋防腐效果,共存阴离子 HCO_3^- 的存在使钢筋的腐蚀速率加快,但核酸的加入能明显减弱钢筋腐蚀倾向。当 HCO_3^- 的浓度较低时,核酸阻锈剂的阻锈效率最高,与商用阻锈剂基本相同;当 HCO_3^- 的浓度从 0.10 mol/L 提高到 0.30 mol/L 时,核酸阻锈剂的阻锈效率由最低逐渐升高。这可能是因为 HCO_3^- 的浓度由低逐渐升高,降低了溶液的 pH ,增大了钢筋的腐蚀风险;高浓度的 HCO_3^- 具有较强的缓冲效应,促进了钢筋的复钝化,增强钢筋的耐腐蚀性能,延缓钢筋起始腐蚀时间。

2.2 SO_4^{2-} 对核酸阻锈剂在模拟混凝土孔溶液中对钢筋阻锈作用的影响

2.2.1 线性极化分析

各体系在不同 NaCl 浓度下的 i_{corr} 见图3。

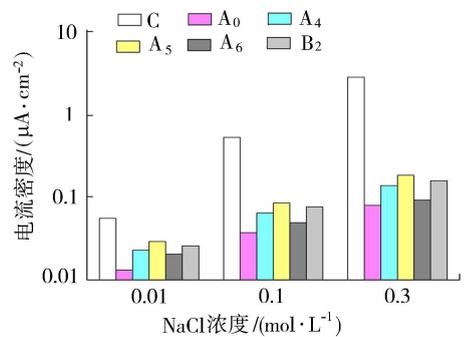


图3 含 Na_2SO_4 腐蚀体系在不同 NaCl 浓度下的腐蚀电流密度

从图3中可以看到,在 NaCl 浓度为 0.01 mol/L 时,各体系的 $i_{\text{corr}} < 0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,各体系中的钢筋电极均处于钝化状态,并未腐蚀,体系C中的钢筋电极的 i_{corr} 最高,只有核酸阻锈剂的体系中 i_{corr} 最低,含有 SO_4^{2-} 的4个体系中, i_{corr} 的大小依次为 A_5 、 B_2 、 A_4 、 A_6 。

在 NaCl 浓度为 0.10 mol/L 时,体系C仍处于轻度腐蚀状态,体系 A_0 、 A_4 、 A_5 、 A_6 、 B_2 的 $i_{\text{corr}} < 0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,钢筋电极依然处于钝化状态,并未进入腐蚀阶段。

在 NaCl 浓度达到 0.3 mol/L 时,各体系的 i_{corr} 与特定值的大小依次为C、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 A_5 、 B_2 、 A_4 、 $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 A_6 、 A_0 ,体系C进入严重腐蚀阶段,体系 A_5 、 B_2 和 A_4 处于轻微腐蚀状态,体系 A_6 和 A_0 中钢筋电极依然处于钝化状态。

各体系对钢筋的阻锈效率如表3所示。从表3中可以看出,加入核酸阻锈剂对抑制钢筋电极的腐蚀有很大的作用,共存阴离子 SO_4^{2-} 的存在使核酸阻

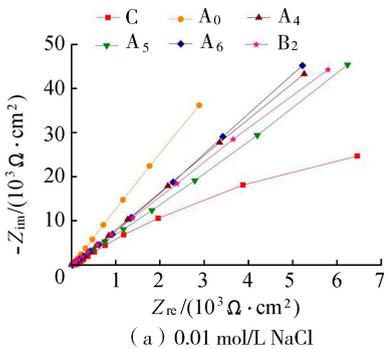
锈剂的阻锈效率降低,且 SO_4^{2-} 的浓度为 0.05 mol/L 时核酸阻锈剂的阻锈效率最低,其次为 0.02 mol/L SO_4^{2-} ,此时的阻锈效率已经超过了商用阻锈剂的阻锈效率, SO_4^{2-} 的浓度为 0.10 mol/L 时核酸阻锈剂的阻锈效率最高。且从表中也可以看出随着 NaCl 浓度的增加, SO_4^{2-} 对核酸阻锈剂和商用阻锈剂阻锈效率的影响都越来越小。其中,NaCl 浓度达到 0.30 mol/L 时,加入 SO_4^{2-} 的 A_6 与没加入 SO_4^{2-} 的 A_0 相比,阻锈效率只相差了 1% 左右。

表 3 含 Na_2SO_4 腐蚀体系在不同 NaCl 浓度时钢筋的阻锈效率 %

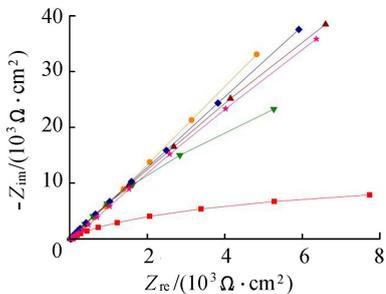
腐蚀体系	0.01 mol/L NaCl	0.10 mol/L NaCl	0.30 mol/L NaCl
A_0	76.37	90.60	94.41
A_4	58.19	84.06	90.77
A_5	46.61	79.30	88.11
A_6	62.55	87.67	93.60
B_4	52.74	81.33	89.60

2.2.2 电化学阻抗谱

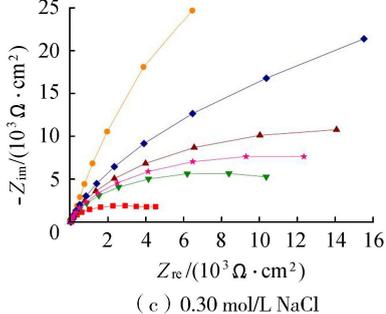
图 4(a) 为各试样在含浓度为 0.01 mol/L NaCl 腐蚀体系中的 EIS 阻抗谱图。当加入 0.01 mol/L



(a) 0.01 mol/L NaCl



(b) 0.10 mol/L NaCl



(c) 0.30 mol/L NaCl

图 4 含 Na_2SO_4 腐蚀体系在不同 NaCl 浓度下的 EIS 阻抗谱图

NaCl 时,各试样低频段曲线略有收缩,但总体半径仍比较大,表明此时的极化电阻没有明显减小,钢筋电极仍处于钝化状态。

图 4(b) 为各试样在含浓度为 0.10 mol/L NaCl 腐蚀体系中的 EIS 阻抗谱图。体系 A_5 中的钢筋极化电阻明显减小,已临近腐蚀状态。只加入核酸阻锈剂的体系 A_0 的半径仍比较大,说明核酸阻锈剂的加入对钢筋锈蚀能够产生很好的抑制作用。共存阴离子 SO_4^{2-} 的存在会使核酸阻锈剂的阻锈效率降低,体系 A_4 的低频段曲线半径大于有相同共存阴离子 SO_4^{2-} 含量的商用阻锈剂体系 B_4 ,说明在共存阴离子 SO_4^{2-} 存在的情况下,阻锈剂的阻锈效率大于商用阻锈剂的阻锈效率。 A_6 曲线半径仍然很大,说明此时的核酸阻锈剂的阻锈效率最高。

图 4(c) 为各试样在含浓度为 0.30 mol/L NaCl 腐蚀体系中的 EIS 阻抗谱图。图中各曲线的半径进一步减小,体系 A_4 、 A_5 、 A_6 的曲线半径大小顺序为 A_6 、 A_4 、 A_5 ,表明在共存阴离子 SO_4^{2-} 浓度为 0.10 mol/L 时,核酸阻锈剂的阻锈效果最好,此时体系 B_2 和 A_4 已进入腐蚀状态,而体系 A_6 还未进入腐蚀状态。

从图 4 可以看出,当 SO_4^{2-} 浓度较低时, SO_4^{2-} 的加入使核酸阻锈剂的阻锈效率降低;当 SO_4^{2-} 浓度较高时, SO_4^{2-} 的存在降低了钢筋的腐蚀速率,提高了核酸阻锈剂的阻锈效率,对钢筋的氯盐腐蚀起到了一定的抑制作用。这可能是由于 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在钢筋表面的竞争吸附。当 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存时,由于 SO_4^{2-} 带有两个负电荷,比 Cl^- 具有更好的亲核性,随着其浓度的增加, SO_4^{2-} 通过竞争吸附取代钢筋表面的部分 Cl^- ,降低了钢筋表面 Cl^- 的含量,从而对钢筋腐蚀起到了一定的抑制作用。

2.3 钝化膜组成结构的 XPS 分析

采用 XPS 分析在有共存阴离子存在的模拟混凝土孔溶液中,钢筋电极在核酸阻锈剂作用下表面膜的组成结构。分析结果如图 5、6、7 所示。图 5、图 6 和图 7 分别为饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中加入 4% 核酸阻锈剂并钝化 7 d 后钢筋电极的 XPS 粗扫图谱、饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中加入 4% 核酸阻锈剂和 0.1 mol/L NaHCO_3 并钝化 7 d 后钢筋电极的 XPS 粗扫图谱、饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中加入 4% 核酸阻锈剂和 0.1 mol/L Na_2SO_4 并钝化 7 d 后钢筋电极的 XPS 粗扫图谱。其中,铁、氧、碳、氮、磷为主要观测元素,其他元素含量较少。检测到 DNA 分子的 5 个基本元素(O, N, Fe, C, P), Ca 元素的存在可能是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉积在钢表面钝化膜上。根据 XPS 图可以推测出共存阴离子存在的条件下核酸阻锈剂的阻

锈机理如下:在腐蚀前期,由于核酸阻锈剂中的磷酸根的强供电子能力与 Fe 的空轨道结合成键,能够在钢筋表面形成一层牢固的薄膜,从而有效地抑制共存阴离子和 Cl⁻ 吸附在钢筋表面;在腐蚀后期,随着 Cl⁻ 含量的增加,Cl⁻ 通过竞争吸附取代共存阴离子成为主要的吸附离子;同时,随着腐蚀的进行,阻锈剂不断被消耗,覆盖在钢筋表面的薄膜逐渐被破坏。因此,核酸阻锈剂只能吸附在电极反应较为活跃的区域,造成点蚀。

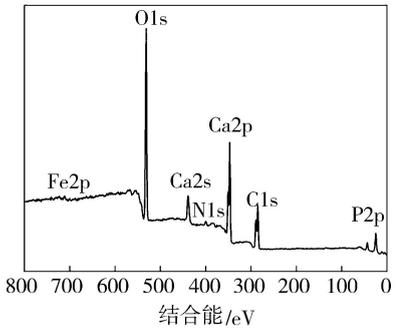


图5 饱和 Ca(OH)₂ 溶液中加入 4% 核酸阻锈剂并钝化 7 d 后钢筋电极的 XPS 粗扫图谱

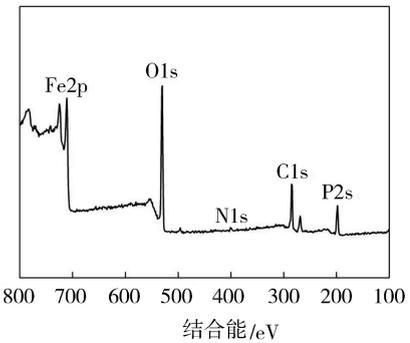


图6 饱和 Ca(OH)₂ 溶液中加入 4% 核酸阻锈剂和 0.1 mol/L NaHCO₃ 并钝化 7 d 后钢筋电极的 XPS 粗扫图谱

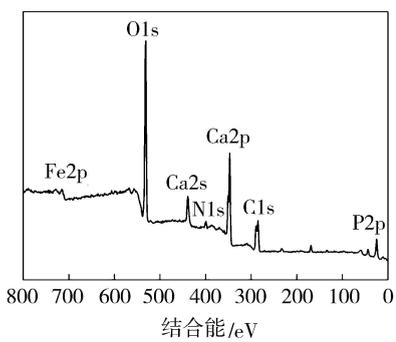


图7 饱和 Ca(OH)₂ 溶液中加入 4% 核酸阻锈剂和 0.1 mol/L Na₂SO₄ 并钝化 7 d 后钢筋电极的 XPS 粗扫图谱

3 结论

a. 人工合成的 20~80 个碱基长度的各种引物的核酸阻锈剂,具有良好的钢筋防蚀效果,共存阴离子 HCO₃⁻ 的存在使得钢筋锈蚀速率明显加快,不同

HCO₃⁻ 浓度对钢筋锈蚀起到加重作用的严重程度大小排序为:0.10 mol/L、0.20 mol/L、0.02 mol/L。核酸阻锈剂的存在能够显著减缓腐蚀倾向的发生,与只有 HCO₃⁻ 的空白样相比,具有很好的阻锈效果。

b. 共存阴离子 SO₄²⁻ 的存在使核酸阻锈剂的阻锈效率降低,且 SO₄²⁻ 的浓度为 0.05 mol/L 时核酸阻锈剂的阻锈效率最低,其次为 0.02 mol/L SO₄²⁻,此时的阻锈效率已经超过了商用阻锈剂的阻锈效率,SO₄²⁻ 的浓度为 0.20 mol/L 时核酸阻锈剂的阻锈效率最高。随着 NaCl 浓度的增加,SO₄²⁻ 对核酸阻锈剂和商用阻锈剂阻锈效率的影响都越来越小,其中,NaCl 浓度达到 0.30 mol/L 时,加入 SO₄²⁻ 的腐蚀体系与没加入 SO₄²⁻ 的腐蚀体系相比,阻锈效率只相差了 1% 左右。

参考文献:

[1] 蒋林华. 混凝土材料学[M]. 南京: 河海大学出版社, 2006.

[2] 刘大智, 储洪强, 蒋林华. 聚合物水泥砂浆的耐腐蚀性能[J]. 水利水电科技进展, 2008, 28(6): 12-14. (LIU Dazhi, CHU Hongqiang, JIANG Linhua. Corrosion resistance of polymer cement mortar [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2008, 28(6): 12-14. (in Chinese))

[3] 彭艳周, 高军, 徐港, 等. 盐冻融环境下钢筋混凝土结构锈蚀寿命预测[J]. 水利水电科技进展, 2019, 39(3): 44-49. (PENG Yanzhou, GAO Jun, XU Gang, et al. Prediction for corrosion life of reinforced concrete structures under salt freeze-thaw environment [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2019, 39(3): 44-49. (in Chinese))

[4] 蒋林华, 白舒雅, 徐金霞, 等. 钢筋锈蚀氯离子临界浓度研究进展[J]. 水利水电科技进展, 2015, 35(5): 77-82. (JIANG Linhua, BAI Shuya, XU Jinxia, et al. Review on research of threshold chloride concentration of reinforcing steel corrosion in concrete [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2015, 35(5): 77-82. (in Chinese))

[5] 陈平, 徐金霞, 冯伟, 等. 聚羧酸减水剂对水泥浆结合氯离子性能的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2019, 47(1): 48-54. (CHEN Ping, XU Jinxia, FENG Wei, et al. Influence of polycarboxylate superplasticizer on the chloride binding in cement paste [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2019, 47(1): 48-54. (in Chinese))

[6] 余其俊, 费飞龙, 韦江雄, 等. 阳离子型咪唑啉阻锈剂的合成及防腐蚀性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(10): 134-141. (YU Qijun, FEI Feilong, WEI Jiangxiong, et al. Synthesis of cationic

- imidazoline corrosion inhibitor and its corrosion inhibition performance [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2012, 40(10): 134-141. (in Chinese)
- [7] 金伟良, 吴航通, 许晨, 等. 钢筋混凝土结构耐久性提升技术研究进展 [J]. 水利水电科技进展, 2015, 35(5): 68-76. (JIN Weiliang, WU Hangtong, XU Chen, et al. Research progress on durability improvement technology of reinforced concrete structures [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2015, 35(5): 68-76. (in Chinese))
- [8] 蒋正武, 荆锋, 孙振平, 等. 电沉积法修复钢筋混凝土裂缝的基础研究 [J]. 水利水电科技进展, 2007, 27(3): 5-8. (JIANG Zhengwu, XING Feng, SUN Zhenping, et al. Basic research on repairing reinforced concrete cracks by electrodeposition [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2007, 27(3): 5-8. (in Chinese))
- [9] AL-AMOUDI O S B, MASLEHUDDIN M, LASHARI A N, et al. Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(4/5): 439-449.
- [10] LEE H S, RYU H S, PARK W J, et al. Comparative study on corrosion protection of reinforcing steel by using amino alcohol and lithium nitrite inhibitors [J]. Materials, 2015, 8(1): 251.
- [11] GARCÉS P, SAURA P, MÉNDEZ A, et al. Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period [J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 498-509.
- [12] 马世豪, 李伟华, 郑海兵, 等. 钢筋阻锈剂的阻锈机理及性能评价的研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(12): 963-968. (MA Shihao, LI Weihua, ZHENG Haibing, et al. Research progress of anti-corrosion mechanism and performance evaluation of corrosion inhibitor steel bar [J]. Corrosion and Protection, 2017, 38(12): 963-968. (in Chinese))
- [13] JIANG Shaobo, JIANG Linhua, WANG Zhuyin, et al. Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions [J]. Construction and Building Materials, 2017, 150: 238-247.
- [14] JIANG Shaobo, GAO Song, JIANG Linhua, et al. Effects of deoxyribonucleic acid on cement paste properties and chloride-induced corrosion of reinforcing steel in cement mortars [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 91: 87-96.
- [15] ZHOU J, CHEN X, CHEN S. Durability and service life prediction of GFRP bars embedded in concrete under acid environment [J]. Nuclear Engineering & Design, 2011, 241(10): 95-102.
- [16] 陈四利, 张精禹, 宁宝宽, 等. 硫酸钠溶液对水泥土抗剪强度的影响试验 [J]. 水利水电科技进展, 2015, 35(6): 82-85. (CHEN Sili, ZHANG Jingyu, NING Baokuan, et al. Influence of sodium sulfate solution on shear strength of soil-cement [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2015, 35(6): 82-85. (in Chinese))
- [17] 李吉林. 山东某大型电厂桩基混凝土防腐性试验 [J]. 水利水电科技进展, 2013, 33(6): 87-90. (LI Jilin. Corrosion resistance test of pile foundation concrete of a large power plant in Shandong province [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2013, 33(6): 87-90. (in Chinese))
- [18] 蒋林华, 刘蓉, 莫莉莉, 等. 阳离子类型对混凝土中钢筋腐蚀临界氯离子浓度的影响 [J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2013, 34(4): 476-480. (JIANG Linhua, LIU Rong, MO Lili, et al. Effect of chloride cation type on chloride threshold value for steel corrosion in concrete [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2013, 34(4): 476-480. (in Chinese))
- [19] 蒋林华, 姜少博, 王珠银, 等. 核酸阻锈剂在模拟混凝土孔溶液中 对钢筋的阻锈作用 [J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 870-875. (JIANG Linhua, JIANG Shaobo, WANG Zhuyin, et al. Corrosion inhibition effect of nucleic acid corrosion inhibitor on rebar in simulated concrete pore solutions [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 870-875. (in Chinese))
- [20] SOLMAZ R RAHIN E A, DÖNER A, et al. The investigation of synergistic inhibition effect of rhodamine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3231-3240.
- [21] AHMAD S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction: a review [J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(4): 459-471.
- [22] MONTEMOR M F, SIMOES A M P, FERREIRA M G S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques [J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(4): 491-502.

(收稿日期: 2019-04-18 编辑: 郑孝宇)

