

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19120051301881

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钢筋钝化膜电化学特性及其缓蚀剂的研究

Study on the Electrochemical Characteristics of the Passive

Film on Reinforcing Steel and Corrosion Inhibitors

吴 群

指导教师姓名: 杜 荣 归 教授

林 昌 健 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 5 月

论文答辩时间: 2008 年 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Study on the Electrochemical Characteristics of the Passive Film
on Reinforcing Steel and Corrosion Inhibitors



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science

By

Qun Wu

Directed by **Prof. Rong-gui Du**

Prof. Chang-jian Lin

Department of Chemistry, Xiamen University

May, 2008

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人：

2008年5月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (), 在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ()

作者签名:

日期: 2008 年 5 月 日

导师签名:

日期: 2008 年 5 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

钢筋腐蚀是造成钢筋混凝土结构过早失效的首要因素，是当今世界腐蚀科学迫切需要解决的重大问题。混凝土中钢筋的耐蚀性取决于其表面钝化膜的稳定性。混凝土碳化和氯离子侵蚀是引起钢筋去钝化而发生腐蚀的主要原因。国际上钢筋钝化膜特性及其影响因素的研究虽然较多，但许多问题仍未得到满意解决。

本工作应用电化学技术与现代表面分析技术相结合的研究方法，探测钢筋在模拟混凝土孔隙液中的腐蚀行为，研究了钢筋钝化膜半导体特性与耐蚀性的关联，考察了亚硝酸钠和 D-葡萄糖酸钠组成的复合缓蚀剂对钢筋钝化膜半导体特性的影响及其缓蚀作用，对揭示钢筋腐蚀机理和保护钢筋有重要的实用价值和学术意义。

(1) 应用电化学阻抗测量技术，结合 Mott-Schottky 曲线的测试，揭示了预钝化电位对模拟混凝土孔隙液中钢筋的钝化作用及氯离子对钢筋钝性的影响机制。结果表明：选择钝化区不同电位钝化 4800s 后，钢筋表面均处于钝态，呈现高掺杂的 n 型半导体。随着预钝化电位的升高，浅层施主浓度减小，而深层施主浓度增加；在含氯离子（或氯化钠）浓度为 $0.08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟液中浸泡时间较短（24h）后，不会增加施主浓度，钝化膜的 n 型半导体结构也没有改变。

(2) 初步探明了钢筋钝化膜在含有亚硝酸钠和 D-葡萄糖酸钠复合缓蚀剂的模拟混凝土孔隙液中的半导体性质与耐蚀性的关联。结果表明，钢筋在含复合缓蚀剂的溶液中，亚硝酸钠可以使钝化膜在一定的电位区间内呈现单一施主浓度，D-葡萄糖酸钠加入后增大了施主浓度，同时使钝化膜呈现两种施主浓度。

(3) 应用电化学阻抗测试法，结合 AES、XPS、SEM、UV-vis 等表面分析技术，考察了 D-葡萄糖酸钠对钢筋的缓蚀效果，初步探明了这种缓蚀剂的作用机理。D-葡萄糖酸钠在低浓度时通过螯合作用在钢筋表面形成一层复合物，对钢筋有保护作用；浓度达到 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，形成的可溶解性复合物在氯离子环境中溶解速度加快，体相大量 Fe 被消耗，钢筋钝化膜反而遭到破坏。

关键词：钢筋钝化膜；钢筋缓蚀剂；电化学技术

ABSTRACT

The corrosion of reinforcing steel is the main reason for the premature degradation of reinforced concrete structures, which has been a grave problem that urgently needs to be resolved in field of corrosion science in modern society. Whether or not the reinforcing steel in concrete maintains its passivity depends on the stability of the passive film. Carbonation of concrete and chloride ions ingress are the two main reasons which lead to the depassivation and corrosion of reinforcing steel. So far, many investigations have been carried out to explore the properties of the passive film on reinforcing steel. However, there are still a lot of problems that have not been solved in steel corrosion research.

In this work, many research methods including electrochemical measurements and surface analysis techniques were used to study the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions, explore the correlation between semiconductor properties and corrosion resistance for the passive film, and prove the effect of the composite inhibitor comprised of sodium nitrite and D-sodium gluconate on the semiconductor properties of the passive film formed on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions and its inhibition effect, which is of great value in the understanding of corrosion and protection of reinforcing steel.

(1) Electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky plots were used to study the effect of passive potentials and chloride ions on the passivation of reinforcing steel in the simulated concrete pore solutions. The results indicated that the compact passive films were formed on the reinforcing steel surface at different passive potentials from -0.200V to 0.200V vs SCE for 4800s and behaved as n-type semiconductor, the superficial donor densities decreased while the deep donor densities increased with the potential increasing, and the charge transfer resistance of the film reached the highest value at the passive potential 0.200V. Immersed in the simulated concrete pore solution with Cl^- concentration $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH12.50 for 24h, the passive film still behaved as n-type semiconductor and the donor densities did not increase.

(2) Correlation of semiconductor properties and corrosion resistance for the passive films formed on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions with the

composite inhibitor comprised of sodium nitrite and D-sodium gluconate was primarily proved up. The results showed that the composite inhibitor had good effects on the corrosion resistance of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions with chloride ions. The Mott-Schottky plots indicated the passive film on reinforcing steel in the solutions with nitrite sodium behaved as *n*-type semiconductor and exhibited a certain donor density, while the addition of D-sodium gluconate to the solution the donor densities of the passive film increased.

(3) The inhibitive effect and adsorption behavior of D-sodium gluconate for the reinforcing steel immersed in the simulated concrete pore solution with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ were investigated by AES, XPS, SEM, UV-vis and so on. The results indicated that D-sodium gluconate with a lower concentration had obvious inhibiting effects on the reinforcing steel by forming a protective soluble complex, and the depassivation of reinforcing steel occurred due to the soluble complex dissolution when D-sodium gluconate concentrations reached $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key Words: Passive Film on Reinforcing Steel; Corrosion Inhibitors for Reinforcing Steel; Electrochemical Techniques.

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪 论	1
1.1 混凝土中钢筋腐蚀与保护概述	1
1.2 混凝土中钢筋的钝化及其腐蚀的基本历程	2
1.2.1 混凝土中钢筋的钝化	2
1.2.2 钢筋的腐蚀	3
1.2.3 钢筋的去钝化	3
1.3 钢筋钝化膜的特性及其研究进展	5
1.3.1 钝化膜的半导体特性及其与金属耐蚀性的关联	5
1.3.2 钢筋钝化膜特性的研究进展	6
1.4 缓蚀剂及其在混凝土中钢筋保护方面的应用	8
1.4.1 钢筋阻锈剂的分类	8
1.4.2 缓蚀剂作用机理的研究方法	9
1.4.3 钢筋缓蚀剂的研究进展	11
1.5 本论文的研究目的和设想	13
参考文献	15
第二章 实验方法	24
2.1 电化学技术	24
2.1.1 电化学阻抗测试	24
2.1.2 动电位极化曲线	27
2.2 Mott-Schottky 分析	27
2.2.1 半导体中的电子状态	28

2.2.2 半导体的空间电荷层和能带弯曲	28
2.2.3 半导体的 Mott-Schottky 公式	30
2.3 扫描电子显微镜	32
2.4 X 射线光电子能谱	33
2.4.1 原理	33
2.4.2 定性分析	34
2.4.3 定量分析	35
2.5 紫外-可见吸收光谱	36
2.5.1 原理	36
2.5.2 溶液中物质含量的测定	36
2.5.3 紫外光谱用于鉴定化合物	37
2.6 溶液的配制与选择	37
参考文献	39
第三章 预钝化电位和氯离子对钢筋钝化膜电化学特性的影响	41
3.1 引言	41
3.2 实验	41
3.2.1 试剂及其溶液	42
3.2.2 钢筋电极的制备	42
3.2.3 电化学测试	43
3.3 结果与讨论	43
3.3.1 钢筋极化曲线	43
3.3.2 不同预钝化电位下钝化膜的电化学特性	44
3.3.3 预钝化后氯离子对钝化膜半导体特性的影响	46
3.4 结论	48
参考文献	49

第四章 复合缓蚀剂对钢筋的缓蚀效应及其钝化膜半导体特性的影响	
.....	51
4.1 引言	51
4.2 实验	52
4.2.1 试剂及其溶液	52
4.2.2 钢筋电极的制备	52
4.2.3 电化学测试	52
4.3 结果与讨论	53
4.3.1 单一缓蚀剂对钢筋的缓蚀作用	53
4.3.2 氯离子对钢筋在外加复合缓蚀剂的模拟液中腐蚀行为的影响作用	
.....	56
4.3.3 含有缓蚀剂的模拟液中钢筋钝化膜的半导体性质	57
4.3.4 氯离子对含有缓蚀剂的模拟液中钢筋钝化膜半导体性质的影响	
.....	59
4.4 结论	60
参考文献	62
第五章 D-葡萄糖酸钠对模拟混凝土孔溶液中钢筋缓蚀的机理研究	
.....	64
5.1 引言	64
5.2 实验	65
5.2.1 试剂及其溶液	65
5.2.2 钢筋电极的制备	65
5.2.3 电化学测试	65
5.2.4 钢筋表面钝化膜组成及形貌的表征	65
5.3 结果与讨论	66
5.3.1 电化学阻抗谱	66
5.3.2 反应溶液的UV-vis分析	67
5.3.3 钝化膜的组成	70

5.3.4 钢筋钝化膜形貌	76
5.3.5 D-葡萄糖酸钠缓蚀机理解释	79
5.4 结 论	80
参考文献	81
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文	83
致 谢	84

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库