

焙烧温度对阻锈剂插层水滑石效果的影响

孙 涛¹, 熊传胜^{1, 2}, 金祖权^{1, 2}, 郭向柯¹, 陈兆毅³

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266520;
3. 中国铁路设计集团有限公司, 天津 266033)

摘要: 研究焙烧温度对 NO_2^- 和维生素 B3(VB3)两种阻锈剂插层水滑石的影响, 通过有机元素和紫外-可见分光光度分析阻锈剂的插层负载率, 采用 OPC、EIS 测试, 分析了阻锈剂插层水滑石对钢筋的防护性能, 利用 SEM 和 XRD 分析插层机理, 结论如下: 焙烧温度对阻锈剂负载率的影响呈先增后减的趋势。对于 NO_2^- , 最佳温度为 500 °C, N 元素含量为 1.63%, 对于 VB3, 最佳温度为 450 °C, 负载率为 21.3 wt. %。温度过低, 水滑石表面能未被充分激发, 温度过高, 水滑石层状结构被破坏, 阻锈剂难以插层。此外, 插层阻锈剂后, 水滑石层间距有不同程度的增大, 且相比 NO_2^- , 插层 VB3 的水滑石分散更加均匀。

关键词: 镁铝水滑石; 亚硝酸盐; VB3; 负载率; 形貌变化

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2023)04-0555-08

Effect of calcination temperature on intercalation hydrotalcite with rust inhibitors

SUN Tao¹, XIONG Chuansheng^{1, 2}, JIN Zuquan^{1, 2}, GUO Xiangke¹, CHEN Zhaoyi³

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;

2. Engineering Research Center of Concrete Technology under Marine Environment, Ministry of Education, Qingdao 266520, China; 3. China Railway Design Corporation, Tianjin 300300, China)

Abstract: In this paper, the effects of calcined temperature on intercalation hydrotalcite with NO_2^- and Vitamin B3 (VB3) as rust inhibitors are studied. The intercalation loading rate of rust inhibitor is analyzed by organic elements and UV visible spectrophotometry, the protective performance of the rust inhibitor intercalated hydrotalcite on the steel bar is analyzed by OPC and EIS tests, and the intercalation mechanism is analyzed by SEM and XRD. The conclusion is as follows: the effect of roasting temperature on the loading rate of rust inhibitor increases first and then decreases. For NO_2^- , the optimum temperature is 500 °C, and the content of N element is 1.63%. For VB3, the optimum temperature is 450 °C, and the loading rate is 21.3 wt. %. When the temperature is too low, the surface energy of hydrotalcite is not fully excited, and when the temperature is too high, the layered structure of hydrotalcite is destroyed, and the rust inhibitor is difficult to intercalate. In addition, the interlayer spacing of hydrotalcite increases in different degrees after intercalation of rust inhibitor, and the hydrotalcite intercalated with VB3 is more evenly dispersed than that of NO_2^- .

Key words: layered double hydroxide; nitrite; VB3; loading rate; change of morphology

钢筋锈蚀是导致混凝土结构失效的重要原因, 柯伟^[1]用 Uhlig 方法和 Hoar 方法得到我国每年钢筋腐蚀损失在 2000 亿元人民币以上。据中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”报道, 在我国“十一五”期间, 每年因钢筋混凝土

结构破坏、劣化所造成的经济损失约占国内生产总值的 3%~4%^[2]。在海洋环境中, 氯离子等有害阴离子侵蚀是造成钢筋锈蚀的主要原因。氯离子是循环参与锈蚀反应的阴离子, 其离子半径小, 在混凝土中的运动难以阻碍, 当其在混凝土中扩

收稿日期: 2022-11-11

修回日期: 2023-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51709253); 中国国家铁路集团有限公司重点课题基金资助项目(N2020G055); 宁波市科技创新 2025 重大专项基金资助项目(2020Z035)

第一作者: 孙 涛(1998—), 男, 硕士, 主要从事海洋环境混凝土结构耐久性研究。E-mail: 885351839@qq.com

通信作者: 熊传胜(1987—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事于水泥基复合材料及其耐久性、材料的腐蚀与防护技术等相关研究工作。E-mail: xiongcs@qut.edu.cn

散到钢筋表面时,因其本身具有一定的络合性,活性较高,会与钢筋表面的钝化膜进行反应破坏钝化膜,在其附着到失去钝化膜保护的钢筋表面上时,附着点处的区域成为一个活化阳极区,而钝化膜未被破坏的区域是面积更大的阴极区,从而形成一个大阳极小阴极的组成,产生的腐蚀电流会加快腐蚀速度形成点蚀,而腐蚀产物的体积是钢筋原体积的2~6倍,而混凝土对锈蚀产物膨胀的限制产生锈胀力。当锈胀力超过混凝土的抗拉强度后,混凝土保护层发生开裂,顺筋裂缝产生,混凝土结构锈裂破坏。

为了减少氯离子等有害阴离子的破坏,延长混凝土的服役时间,学者们进行了广泛的研究。其中,缓蚀剂因具有施工方便,经济性好,阻锈效果良好等优点,受到人们的广泛关注。但传统缓蚀剂也面临着阻锈效率不佳、长效性不佳、与混凝土兼容性不佳等问题,为了改善这一情况,学者们进行了大量研究。随着研究的深入,层状双氢氧化物因其阴离子吸附性及结构记忆效应成为了研究学者们关注的焦点。Cao^[3]和Xu等人^[4]采用焙烧还原法制备了LDH-NO₃和LDH-NO₂,并发现两种阴离子插层水滑石均能提供有效的防腐保护,其中LDH-NO₂阻锈效果更为良好。Yang、Xu、Cao、Zuo等^[5-6]研究者采用共沉淀法制备了不同种类的有机插层水滑石。在这些研究中,因水滑石具有热稳定性、离子交换性和结构记忆效应等特点,使其成为负载阻锈剂的优良载体。研究表明^[7-8]:当焙烧温度超过170℃时,水滑石材料的层间阴离子和羟基开始脱离;当焙烧温度450~600℃时,水滑石材料中的羟基和层间阴离子会大量脱除形成焙烧产物(CLDHs),但水滑石材料的层间结构却并未彻底坍塌。这一特性为其负载阻锈阴离子提供了空间点位和可能性^[9]。焙烧产物(CLDHs)通过离子交换及结构记忆效应的特性在服役环境中释放阻锈阴离子并吸附氯离子等有害阴离子来抑制腐蚀反应的进行,以达到对钢筋的保护作用。此外,在关于焙烧还原法制备插层水滑石的研究中,焙烧温度不同的研究中区别较大,且不同研究中的合成效果差异也较大。这主要是因为不同类型的阴离子插层进入水滑石层间的难度是大不相同的。目前关于阻锈剂与水滑石的结合机制、合成过程对阻锈剂分子以及水滑石物理化学性质的了解也较缺乏。

本文主要开展不同焙烧温度对阻锈剂插层水滑的影响,通过有机元素分析和紫外-可见分光光度分

析研究焙烧温度对不同阻锈剂的插层负载率,利用SEM和XRD等微观及成分测试手段分析不同焙烧温度下阻锈剂的插层机理,通过OPC、EIS测试,分析了阻锈剂插层水滑石对钢筋的防护性能,钢筋的腐蚀和防护提供了一定的依据与理论支持。

1 原材料与实验方法

1.1 实验材料与仪器

本文所用水滑石为北京爱丽汶森科技有限公司生产的Mg-Al-CO₃型水滑石,化学式为Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃(CO₃)·4H₂O。所用亚硝酸钠、维生素B3等化学试剂均为国药集团化学试剂有限公司的分析纯。

2 阻锈剂插层水滑石的合成及表征

2.1 NO₂-LDH的合成

本文中用于实验的NO₂-LDH的制备方法采用焙烧-还原法,将LDH放置于马弗炉中,升温速度为5℃/min,分别在升温至400、500、600、700℃后焙烧180min,然后冷却至室温,得到焙烧水滑石,即CLDH。取1g CLDH加入到200ml的0.5mol/L的亚硝酸钠溶液中,在室温下于封闭的烧瓶中搅拌12h使离子交换达到平衡,过滤溶液,用去离子水充分洗涤所得滤饼后置于烘箱中80℃烘干8h,所得的粉末即为NO₂-LDH。

2.2 VB3-LDH的合成

将LDH置于马弗炉中,升温速度为5℃/min,分别在升温至450、500、550℃后煅烧180min,然后冷却至室温,得到焙烧水滑石,即CLDH。然后配制200mL浓度为0.3mol/L VB3和0.3mol/L NaOH混合液,加入2g CLDH到混合液中。在搅拌的过程中不断滴加3mol/L NaOH溶液滴加控制,使混合液的pH值稳定在11左右,然后通氮气20min,再将溶液密封。在50℃水浴下,搅拌15h后过滤,用去离子水 and 无水乙醇将沉淀物洗涤至中性,然后在60℃下干燥以获得VB3-LDH。

2.3 有机元素分析

使用有机元素分析仪测定NO₂-LDH中C和N元素的含量,进而计算水滑石负载亚硝酸根的效率。

采用紫外-可见分光光度计(UV-vis)对VB3-LDH中VB3的负载率进行测试。将VB3添加到饱和氢氧化钙溶液中,并稀释至不同浓度(2~20mg/mL),然后在200~400nm范围内测试VB3的吸光度。根据不同浓度VB3在215nm处

吸光度值和浓度的关系, 通过线性拟合获得标准曲线方程. 为了使 VB3-LDH 中的 VB3 完全释放, 采用稀盐酸溶液进行溶解. 取 0.5 g VB3-LDH 添加到 100 mL 的 1 mol/L 稀盐酸溶液中, 用紫外-可见分光光度计测定在 215 nm 处的吸光度值, 对照标准曲线, 得到 VB3 浓度, 进而算 VB3-LDH 中 VB3 的负载率. 负载率由式(1)进行计算, 得

$$LE=(M_{VB3}/M_{VB3-LDH})\times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{VB3} 是 LDH 中负载的维生素 B3 的质量; $M_{VB3-LDH}$ 是 VB3-LDH 的质量.

2.4 腐蚀暴露实验

本文使用的工作电极规格为 1 cm×1 cm×1 cm 的 Q235 碳钢试块, 用环氧树脂包裹仅暴露一侧为暴露面, 暴露面依次使用 200、400、800、1 200、1 500、2 000 目的砂纸进行打磨处理, 直至表面光亮无划痕. 模拟孔溶液为饱和 Ca(OH)₂, 添加 3.5%NaCl 来提供 Cl⁻. 当暴露在 2、8、24、72、120、168、216 h 时测试 OPC 和 EIS.

2.5 电化学测试

采用电化学方法测试阻锈剂插层水滑石对钢筋的防护效果. 所用电化学工作站为阿美特克商贸有限公司生产的 4 000 A 型工作站, 采用三电极体系进行测试, 其中参比电极饱和甘汞电极, 铂片为对电极, 电解液为模拟混凝土孔溶液, 工作电极为表面为 1 cm² 的 Q235 碳钢. 当工作电极在电解液中浸泡一定时间后, 对其测试开路电位和交流阻抗谱.

2.6 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪 Bruker D8 Advance 来测试 NO₂-LDH 和 VB3-LDH, 测试参数为 40 kV 和 200 mA, 在 Cu K 射线下进行测试, 扫描速度为 2°/min, 扫描范围为 5~70°.

2.7 扫描电镜分析(SEM)

采用扫描电镜 TM3000, 电压 15 kV 来观察 NO₂-LDH 和 VB3-LDH 特征形貌的变化, NO₂-LDH 和 VB3-LDH-VB3 粉末预先进行喷金处理.

3 实验结果与分析

3.1 焙烧温度对阻锈剂插层水滑石(An-LDH)的阻锈剂负载率的影响

3.1.1 NO₂-LDH

使用焙烧复原法制备的 NO₂-LDH, 在焙烧温度为 400、500、600、700 °C 时 N 元素含量分别达到 0.99%、1.63%、1.54% 和 0.84%. 其中 N 元素含量最高的为 500 °C 焙烧的水滑石粉末合成的 NO₂-LDH, 这是由于 LDH 的热稳定性, 当焙烧

温度在 450~600 °C 时, 层间 CO₃²⁻ 大量分解且羟基逐渐脱除, 在此焙烧温度范围内, 自然水滑石的层状结构会被逐渐破坏但并没有彻底坍塌, 从而形成焙烧水滑石(CLDH). CLDH 在亚硝酸钠盐溶液中会吸收 NO₂⁻ 重新形成层状结构, 达到负载阻锈剂的效果. 当焙烧温度达到或超过 600 °C 时, 水滑石材料则会发生部分烧结, 溶液中的 NO₂⁻ 失去部分附着点位, 使负载率有所降低. 当焙烧温度继续升高时, 水滑石的层间结构被完全破坏, 失去负载阻锈剂的能力, 形成层状双金属氧化物.

表 1 不同焙烧温度的 NO₂-LDH 的 C 元素和 N 元素含量

Tab. 1 Contents of element C and N of NO₂-LDH at different roasting temperatures

元素	焙烧温度/°C			
	400	500	600	700
C/%	1.96	1.9	1.79	1.82
N/%	0.99	1.63	1.54	0.84
C/N	1.98	1.17	1.16	2.17

3.1.2 VB3-LDH

利用紫外-可见分光光度计测得 VB3 的紫外光吸附标准曲线(图 1), 根据标准曲线测出当焙烧温度为 450 °C 时, 溶液中 VB3 的浓度为 10.65 mg/ml, 计算得出 VB3 的负载率为 21.3%, 当焙烧温度为 500 °C 时, 溶液中 VB3 的浓度为 3.63 mg/ml, 计算得出 VB3 的负载率为 7.3%, 当焙烧温度为 550 °C 时, 溶液中 VB3 的浓度为 2.15 mg/ml, VB3 的负载率为 4.3%. 出现这一结果的原因是, 当温度过高时, 可能对 LDH 造成一定程度上的不可逆破坏, 使得在后续 VB3 进入水滑石层间更为困难.

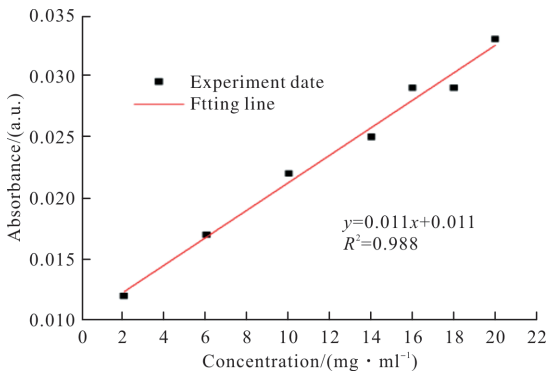


图 1 VB3 的紫外光吸附标准曲线

Fig. 1 UV-vis absorption standard curve of VB3

3.2 焙烧温度对 An-LDHs 在模拟混凝土孔溶液中防腐性能的影响

3.2.1 开路电位测试

在电化学测试中, 通常用开路电位来粗略评价金属的锈蚀状态, 开路电位越正, 金属锈蚀的

概率越低,当开路电位小于 400 mV 时,金属已经发生锈蚀的可能性在 90% 以上。图 2 给出了工作电极在模拟孔溶液及掺入不同焙烧温度制成的 NO_2 -LDH 的模拟孔溶液中浸泡一定时间后测得的开路点位。从图 2(a)中可以看到,空白组的工作电极表现出最负的开路电位,在浸泡 8 h 后,空白组工作电极的开路电位已经低于 400 mV,且持续变负,这表明该组工作电极在浸泡 8 h 后可能已经锈蚀。而模拟孔溶液中掺入不同焙烧温度制成的 NO_2 -LDH 的工作电极,开路电位在 8 h 时均保持较正的开路电位,在 168 h 后开路电位依然在 400 mV 以上,这表明 400~700 °C 的焙烧温度制成的 NO_2 -LDH 均能较好地减缓钢筋锈蚀的速度。

由图 2(b)可以看出,模拟孔溶液中掺入焙烧温度为 450 °C 时制成的 VB3-LDH 的工作电极开路电位最正,在浸泡 216 h 后依然开路电位依然在 400 mV 以上,这说明 VB3 负载较为成功,在此焙烧温度下制备的 VB3-LDH 能为钢筋提供长效的保护。而 500 °C 和 550 °C 在浸泡时间达到 216 h 时,开路电位较空白组依然较正,但开路电位此时在 400 mV 左右,碳钢表面可能已经发生了点蚀。

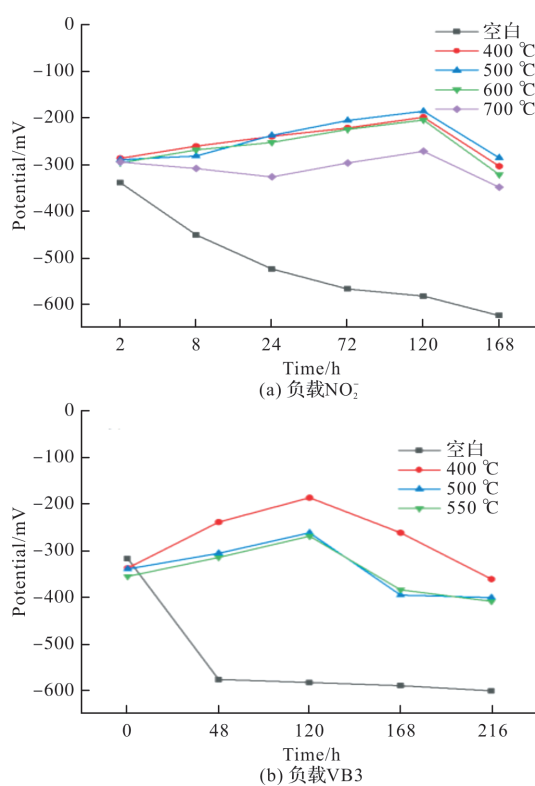


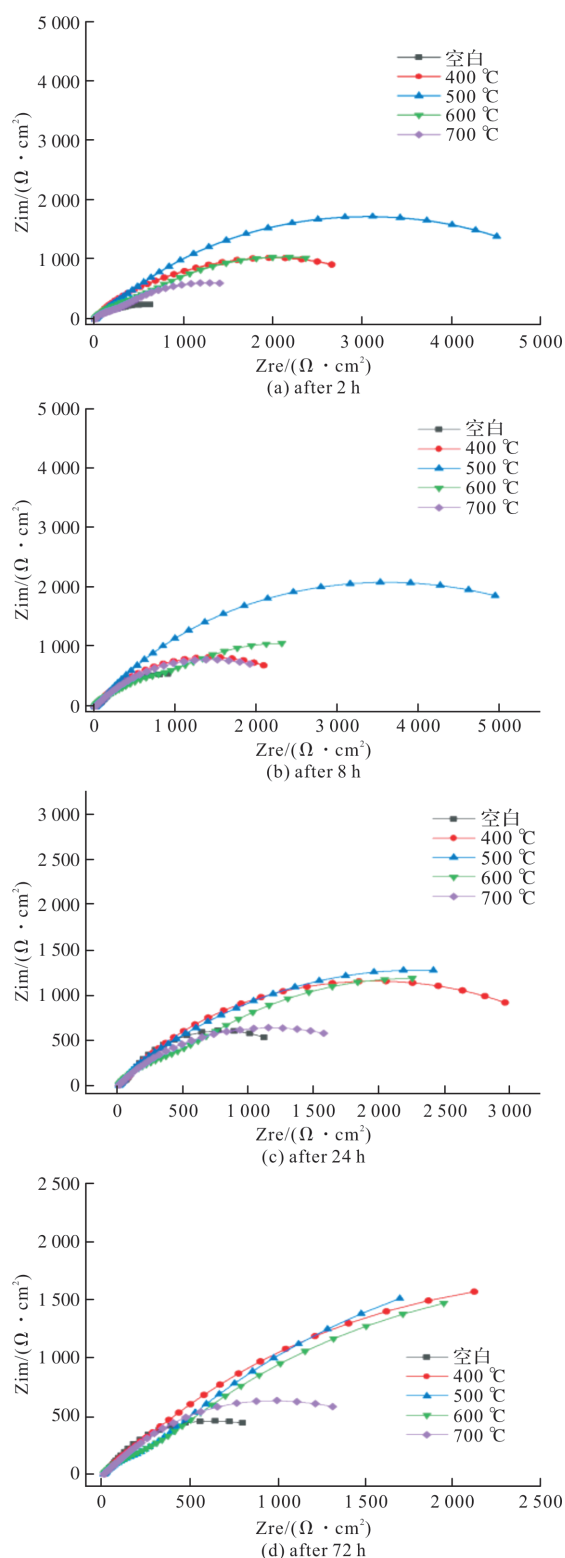
图 2 不同浸泡时间下碳钢的交流阻抗谱

Fig. 2 AC impedance spectra of carbon steel at different soaking times;

3.2.2 交流阻抗谱

图 3 给出了钢筋电极浸泡不同龄期的 Nyquist

图,由图 3(a)可以看出,当工作电极在模拟孔溶液和添加了不同焙烧温度制备的 NO_2 -LDH 的模拟孔溶液中浸泡 2 h 后,并未出现 Warburg 阻抗,这说明此时碳钢表面的钝化膜还未被破坏,可溶金属物质还没有从钢筋表面扩散到模拟孔溶液中,溶解氧也没有扩散到钢筋表面。图 3(b)当工作电极浸泡 8 h 后,Warburg 阻抗出现,碳钢表面的钝化膜被破坏。



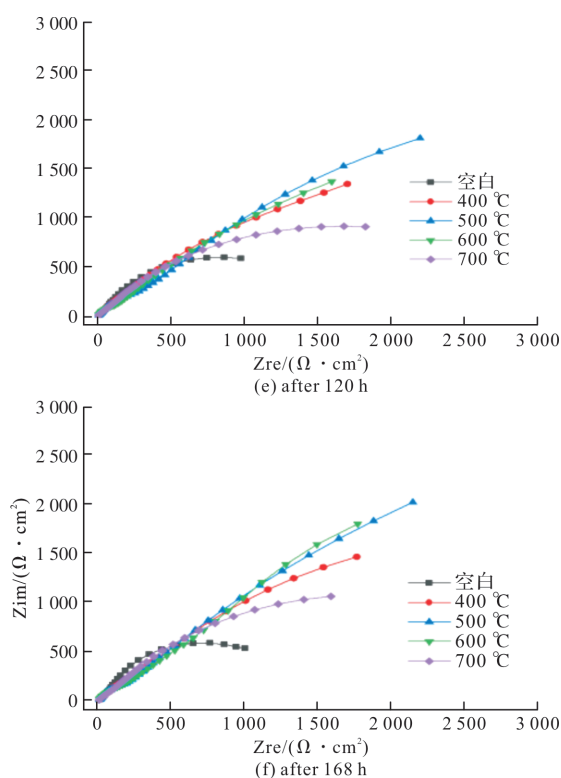
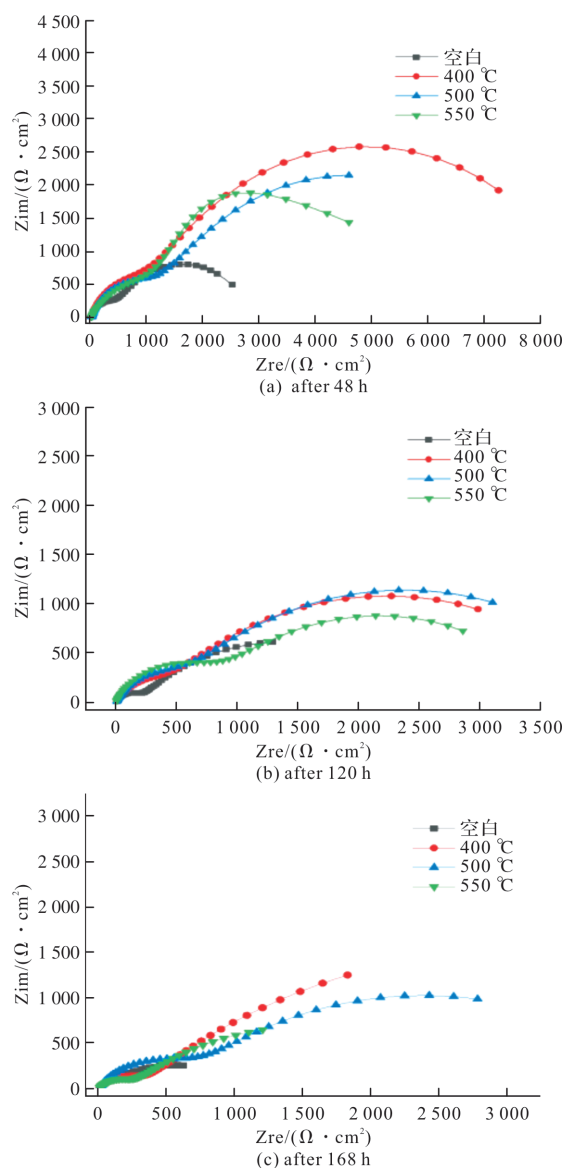
图3 碳钢浸泡后的 NO_2 -LDH Nyquist图Fig. 3 Carbon steel soaking: NO_2 -LDH Nyquist diagram

图3(c)工作电极在模拟孔溶液中浸泡24 h后,模拟孔溶液中掺入500 °C和600 °C焙烧后制成的 NO_2 -LDH的工作电极Warburgu阻抗消失,此时,这两种样品的 NO_2^- 被释放到溶液中起到了保护碳钢表面的效果,同时,溶液中的 Cl^- 不断被LDH吸附,溶液中的 Cl^- 浓度不断下降也起到了保护钢筋的作用。而掺入400 °C和700 °C焙烧后制成的 NO_2 -LDH的工作电极以及空白组的工作电极,Warburgu阻抗依然存在,说明此时并未起到显著的钢筋保护作用。图3(d)碳钢试块在浸泡72 h后,掺入400 °C和600 °C焙烧后制成的 NO_2 -LDH的工作电极容抗弧增大,这是由于因焙烧温度的原因,在这两个焙烧温度下制备的 NO_2 -LDH有部分的附着点位并未负载上 NO_2^- ,在溶液浸泡一段时间后,这部分未附着 NO_2^- 的LDH在水中完成重构,使溶液中的 Cl^- 含量降低,并释放出大量的 OH^- ,提高了溶液的PH值,使钢筋腐蚀速率变慢。从图可以看出,图3(f)在浸泡168 h后掺入500 °C焙烧后制成的 NO_2 -LDH的碳钢试块,容抗弧较空白组试块依旧很大,600 °C和400 °C焙烧后制成的 NO_2 -LDH也表现出较为优秀的缓释效果,证明500 °C的焙烧温度制成的 NO_2 -LDH阻锈效果最好,400 °C和600 °C的焙烧温度下制成的 NO_2 -LDH也能对钢筋起到长效保护。

如图4(a)所示,当工作电极在模拟孔溶液和

添加了不同焙烧温度制备的VB3-LDH的模拟孔溶液中浸泡48 h后,添加了不同焙烧温度制备的VB3-LDH的模拟孔溶液的工作电极的容抗弧有明显的增大,这是因为VB3-LDH中的VB3释放到了溶液当中,同时由于离子交换的特性,溶液中的 Cl^- 被吸附到了LDH中,使得溶液中的 Cl^- 浓度降低,这两者起到协同效应,是碳钢表面得到保护。其中,模拟孔溶液中掺入在450 °C的焙烧温度下制备的VB3-LDH的工作电极,容抗弧半径明显较掺入500 °C和550 °C的焙烧温度制备成的VB3-LDH的工作电极更大,这是因为在此温度下制成的VB3-LDH样品VB3负载率更高,在溶液中能释放更多的阻锈阴离子,起到了更好的保护作用。图4(e)当工作电极浸泡216 h后,模拟孔溶液中掺入在450 °C的焙烧温度下制备的VB3-LDH的工作电极容抗弧依然保持较大半径,说明在此温度下焙烧制成的VB3-LDH的阻锈效果较好,且能长期对钢筋形成保护。



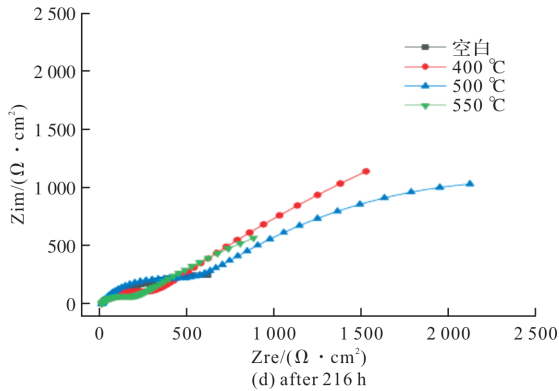


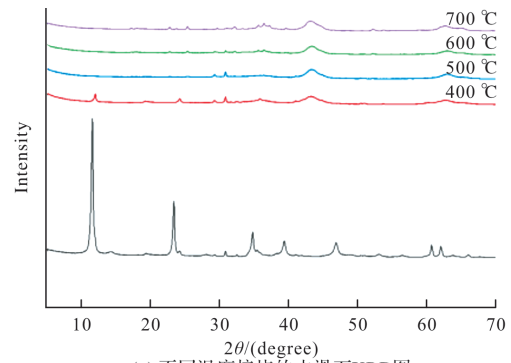
图4 碳钢浸泡 VB3-LDH3 后的 Nyquist 图

Fig. 4 Carbon steel soaking: VB3-LDH Nyquist diagram

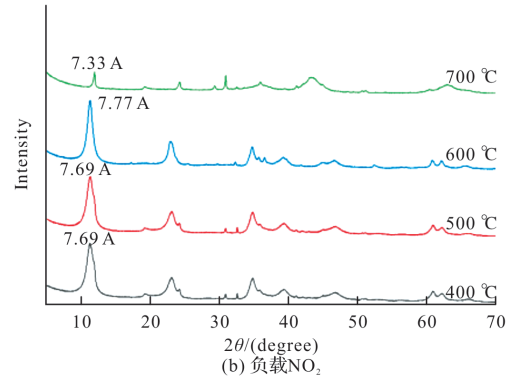
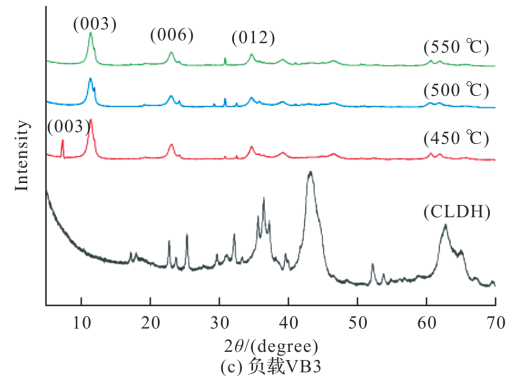
3.3 焙烧温度对 An-LDHs 物相成分及微观形貌的影响

图 5(a)为不同温度焙烧的水滑石 XRD 图,其中自然水滑石(003)、(006)、(012)、(015)、(018)的晶面衍射峰出现于 $2\theta = 11.64^\circ$ 、 23.46° 、 34.88° 、 39.44° 、 46.96° 等处,这与水滑石标准卡片完全一致,表明本试验所使用的水滑石为标准成品,纯度较高。同时,样品的高角衍射峰平缓微弱,低角衍射峰则尖锐细窄,这是层状水滑石类化合物的主要特征之一^[10]。水滑石层间阳离子的特征峰为(110)衍射峰,水分子的特征峰为(113)衍射峰,两者共存是水滑石层状结构对称性良好的标志^[11]。当焙烧温度达到 400°C 时,水滑石样品在 43.42° 和 64.18° 处产生新的衍射峰,此物相归于 MgO ,在此温度下水滑石中的 Al^{3+} 可能已经散布于 MgO 结构中^[12]。当焙烧温度达到 400°C 时,水滑石样品出现更为锐利的 MgO 衍射峰,并生成 MgAl_2O_4 尖晶石相;当焙烧温度达到 700°C 时, MgO 和 MgAl_2O_4 尖晶石相衍射峰表现的更为明显,这也与文献中的研究一致^[13]。

如图 5 所示,焙烧水滑石在亚硝酸钠盐溶液和 VB3 溶液中搅拌一定时间后,水滑石的特征峰重新出现,这意味着水滑石层间重新嵌入了新的相应阴离子。这是由于水滑石具有结构记忆的特点,其在进入服役环境中后,由于对氯离子的离子亲和性高于亚硝酸根和 VB3,是的氯离子置换出了插层水滑石层间的亚硝酸根和 VB3,起到了对钢筋的保护效果。由图 5(b)可知,与 CO_3 -LDH 相比, NO_2 -LDH 的(003)特征峰较弱且较宽,这是由于 NO_2 -LDH 较小的晶体尺寸和大气中 CO_2 的影响。另一方面,与 CO_3 -LDH 相比, NO_2 -LDH 的层间距变化也进一步证明 NO_2^- 的插入。



(a) 不同温度焙烧的水滑石XRD图

(b) 负载 NO_2 

(c) 负载 VB3

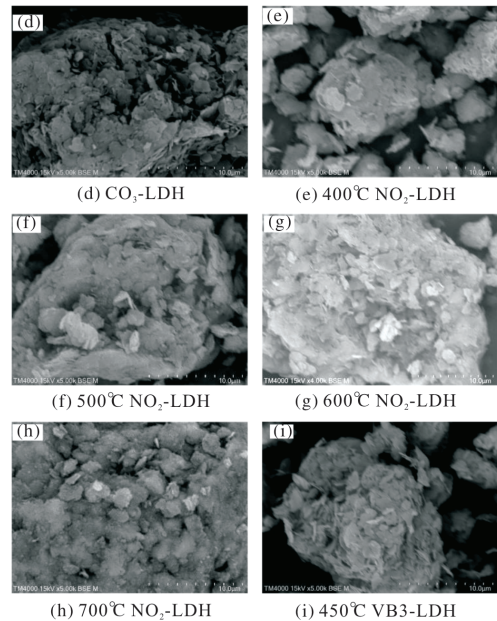


图5 不同温度焙烧的水滑石及负载阻锈剂后的 XRD 图和微观形貌图

Fig. 5 XRD patterns of hydrotalcite calcined at different temperatures and loaded with rust inhibitor

由图5(c)可知,在450℃的焙烧温度下,经过15h的搅拌,复原后的水滑石在 $2\theta=7.46^\circ$ 处分解出一个(003)峰,通过布拉格公式可以计算出对应的晶面间距是1.18 nm. 减去水滑石层板的层厚度(约0.48 nm^[14]),可计算层间距为0.7 nm($\text{CO}_3\text{-LDH}$ 为0.3 nm),这说明VB3分子被成功插入到水滑石层间,即成功制备出VB3-LDH. 而当焙烧温度为500℃和550℃时,(003)峰都位于 $2\theta=11.49^\circ$ 处,并未在 $2\theta=7.46^\circ$ 处出现特征峰,说明VB3并未被成功插层进入水滑石.

图5(d)~(i)为不同阴离子、不同焙烧温度下的插层水滑石微观形貌图. 从图中可以看到,所有的测试样品颗粒之间相互堆积,且均呈现出层片状结构,这也与其他文献上的研究一致^[15-17]. 其中 $\text{CO}_3\text{-LDH}$ 边缘锋利且排列有序,呈现出典型的六边形形状. 通过焙烧还原法将 NO_2^- 插入水滑石层间后,颗粒更倾向于无序排列,微观形貌的变化进一步证明了水滑石层间阴离子的变化. $\text{NO}_2\text{-LDH}$ 粒径分散较 $\text{CO}_3\text{-LDH}$ 更加均匀,这是由于 NO_2^- 的离子半径要小于 CO_3^{2-} . 阴离子半径越大,当其进入水滑石层间后会使得水滑石的层间距也相应增大,规整性变差,引起水滑石的外观形貌发生变化. 当焙烧温度达到700℃时,LDHs材料则会发生部分烧结,形成 MgAl_2O_4 和 MgO 尖晶石固溶体. 而对于VB3-LDH,在450℃的焙烧温度下合成的样品,焙烧后水滑石的形态与原始的 $\text{CO}_3\text{-LDH}$ 相似,这说明焙烧后虽然层间阴离子发生热分解导致层板结构坍塌,但仍然保持片状结构.VB3-LDH比 $\text{CO}_3\text{-LDH}$ 和 CLDH 更薄、分散更加均匀,且复原后能观察到经典的六边形形状,这是由于插层后LDH具有更好的分散性.

4 结论

(1)从焙烧温度对阻锈剂插层水滑石负载率的影响来看,对于 $\text{NO}_2\text{-LDH}$,最适合的焙烧温度为500℃,在此温度下利用焙烧复原法制得的 $\text{NO}_2\text{-LDH}$ 的C/N比可以达到1.17;对于VB3-LDH,最适合的焙烧温度为450℃,在此温度下利用焙烧复原法制得的VB3-LDH的VB3负载率为21.3%. 这是因为当温度过低时,水滑石的表面能未能够被充分激发,使得亚硝酸根与水滑石表面的结合更为困难,焙烧温度过高时,可能对LDH造成一定程度上的不可逆破坏,使得在后续VB3进入水滑石层间更为困难;

(2)从对钢筋防腐性能来看,对于 $\text{NO}_2\text{-LDH}$ 来说,500℃的焙烧温度合成的插层水滑石在模拟孔溶液中的防腐性能最佳,400℃和600℃的焙烧温度合成的插层水滑石也能在一定时间为钢筋提供保护:对于VB3-LDH来说,450℃焙烧温度合成的插层水滑石在模拟孔溶液中的防腐性能最佳;

(3)从微观形貌来看, $\text{NO}_2\text{-LDH}$ 和VB3-LDH较 $\text{CO}_3\text{-LDH}$ 粒径均分散更加均匀. 其中 $\text{NO}_2\text{-LDH}$ 的层间距更小,颗粒更倾向于无序排列;VB3-LDH复原后能观察到经典的六边形形状,片状结构更薄且分散更加均匀.

参考文献 References

- [1] 柯伟. 中国工业与自然环境腐蚀调查的进展. 腐蚀与防护[J]. 2004(1):1-8.
KE Wei. Progress in public inquiry concerning corrosion in Chinese industrial and natural environments. Corrosion and protection[J]. 2004(1):1-8.
- [2] HOU B, LI X, MA X, et al. The cost of corrosion in China[J]. NPJ Materials Degradation, 2017, 1(1): 4.
- [3] CAO Y, DONG S, ZHENG D, et al. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 166-179.
- [4] XU J X, SONG Y B. Chloride removal and corrosion inhibitions of nitrate, nitrite-intercalated Mg-Al layered double hydroxides on steel in saturated calcium hydroxide solution[J]. Applied Clay Science, 2018, 163: 129-136.
- [5] CAO Y, ZHENG D, DONG S, et al. A composite corrosion inhibitor of Mg-Al layered double hydroxides co-intercalated with hydroxide and organic anions for carbon steel in simulated carbonated concrete pore solutions[J]. Cement & Concrete Research, 1981, 11: 383-392.
- [6] YANG Z, FISCHER H, CEREZO J, et al. Amino-benzoate modified MgAl hydrotalcites as a novel smart additive of reinforced concrete for anticorrosion applications[J]. Construction & Building Materials, 2013, 47: 1436-1443.
- [7] XU J, SONG Y, TAN Q, et al. Chloride absorption by nitrate, nitrite and aminobenzoate intercalated layered double hydroxides[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(10): 5908-5916.
- [8] BERNARDO M P, MOREIRA F K V. Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications [J]. Applied

- Clay Science, 2017, 137: 143-150.
- [9] 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: 圳大学, 2019.
- WU Bo. repARATION of inhibitor ions intercalation modified hydrotalcite and its application in cement mortar [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019.
- [10] CAVANI F, Trifirò F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [11] 赵宇, 杨玉彬, 徐冰. 锌铝水滑石材料的合成及其电化学性能[J]. 大连交通大学学报, 2018, 39(5): 48-52.
- ZHAO Yu, YANG Yubin, XU Bing. Fabrication and electrochemical properties of Zn-Al-LDHs materials [J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2018, 39(5): 48-52.
- [12] 上官荣昌. 焙烧温度对镁铝水滑石焙烧产物物性影响的研究[J]. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2002(1): 67-69, 73.
- SHANGGUAN Rongchang. Study on the effect of calcination temperature on the physical properties of calcined products of Mg-Al hydrotalcite [J]. Journal of Huaiyin Teachers College (Natural Science Edition), 2002(1): 67-69, 73.
- [13] 生秋平. 焙烧水滑石在氯离子环境下对钢筋腐蚀的影响[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2021. 000055.
- SHENG Qiuping. Effect of calcined hydrotalcite on steel bar corrosion in chloride ion environment [D]. Wulumuqi: Xinjiang University, 2021. 000055.
- [14] BRINDLEY G W, KAO C C. Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 1984, 10(4): 187-191.
- [15] EVANS D G, DUAN X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine[J]. Chemical Communications, 2006, 37(15): 485-496.
- [16] WANG Y, ZHANG D. Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn-Al layered double hydroxides[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(11): 3185-3194.
- [17] CHEN Y, SHUI Z, 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.

(编辑 郑晓龙 沈 波)