

文章编号:1008-1534(2025)02-0146-06

新型阻锈剂的合成及对混凝土钢筋性能的影响

张冀男¹, 史兰香²

(1. 北京外企德科人力资源服务上海有限公司, 上海 200010; 2. 石家庄学院化工学院, 河北石家庄 050035)

摘要:为了解决严酷环境下混凝土钢筋的锈蚀问题,以对苯二异氰酸酯或对苯二异硫氰酸酯与化合物(I)缩合合成了 6 种新型阻锈剂 ZS1—ZS6。采用正交试验法,对合成工艺条件进行了优化;用线性极化法和交流阻抗法,对 ZS1—ZS6 的阻锈性能进行测试,筛选出最优阻锈剂;按国家标准方法测试阻锈剂对混凝土性能的影响,又参照 ASTM G31-72(2004)方法,在不同 NaCl 浓度下测试了钢筋的失重率和缓蚀率。结果表明:ZS1—ZS6 最优制备工艺条件为反应温度为 130 °C、对苯二异氰酸酯与二乙烯三胺的物质的量比为 1 : 1.3、反应时间为 24 h;在最优工艺条件下,ZS1—ZS6 的收率达 95.7%~97.2%;ZS1—ZS6 均具有良好的阻锈性能,ZS5 为最优;掺 ZS5 的基准混凝土试件,Cl⁻扩散系数和碳化深度大幅降低,掺 ZS5 前后,混凝土的抗压强度、抗折强度和坍落度变化不大,与混凝土的相容性较好,对施工有利;碳钢在含 ZS5 的 3.5%(质量分数,下同) NaCl 腐蚀介质中浸泡 90 d,容抗曲线半径仍有增长趋势,钢筋失重率低,缓蚀率高,阻锈持久性好。ZS5 能有效阻止混凝土钢筋的锈蚀,显著提高混凝土的耐久性,可广泛应用于腐蚀环境中的建筑物。

关键词:材料失效与保护;阻锈剂;混凝土钢筋;对苯二异氰酸酯;对苯二异硫氰酸酯

中图分类号:TU528 文献标识码:A DOI: 10.7535/hbgykj.2025yx02006

Synthesis of a new corrosion inhibitor and its influence on the properties of concrete reinforcement

ZHANG Ji'nan¹, SHI Lanxiang²

(1. FESCO Adecco Human Resources Service Shanghai Company Limited, Shanghai 200010, China; 2. School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang, Hebei 050035, China)

Abstract: In order to solve the corrosion problem of concrete reinforcement under harsh environment, six new corrosion inhibitors ZS1—ZS6 were synthesized by condensation of 1, 4-phenylene diisocyanate or 1, 4-phenylene diisothiocyanate and compound (I). The orthogonal experimental method was used to optimize the synthesis process conditions; The corrosion resistance performance of ZS1—ZS6 was tested by linear polarization and AC impedance method, and the optimal corrosion inhibitor was selected; The influence of corrosion inhibitor on the performance of concrete was tested according to the national standard method, and weight loss rate and corrosion inhibition rate of steel bars were tested under different NaCl concentrations according to ASTM G31-72 (2004) method. The results show that the optimum preparation conditions of ZS1—ZS6 are as follows: the reaction temperature of 130 °C, the molar ratio of 1 : 1.3 between 1, 4-phenylene diisocyanate and diethylene

收稿日期:2024-06-22;修回日期:2024-11-14;责任编辑:丁军苗

基金项目:河北省重点研发计划项目(21321401D)

第一作者简介:张冀男(1989—),男,河北石家庄人,高级工程师,硕士,主要从事建筑工程技术与管理方面研究。

E-mail: 1029211007@qq.com

张冀男,史兰香. 新型阻锈剂的合成及对混凝土钢筋性能的影响[J]. 河北工业科技, 2025, 42(2): 146-151.

ZHANG Ji'nan, SHI Lanxiang. Synthesis of a new corrosion inhibitor and its influence on the properties of concrete reinforcement[J].

Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2025, 42(2): 146-151.

triamine, and the reaction time of 24 hours; Under the optimum conditions, the yield of ZS1-ZS6 reaches 95.7%~97.2%; ZS1-ZS6 all have good anti-rust performance, with ZS5 being the best. The Cl-diffusion coefficient and carbonization depth of the benchmark concrete specimens doped with ZS5 are greatly reduced, and the compressive strength, flexion strength and slump of concrete have little change before and after mixing with ZS5, indicating good compatibility with the concrete, which is beneficial for construction. After soaking carbon steel in a 3.5% NaCl corrosion medium containing ZS5 for 90 days, the radius of the bulk resistance curve still has an increasing trend, the weight loss rate of steel bars is low, the corrosion inhibition rate is high, and the rust resistance durability is good. ZS5 can effectively prevent the corrosion of concrete reinforcement, significantly improve the durability of concrete, and can be widely used in the construction of buildings in corrosive environment.

Keywords: material failure and protection; rust inhibitor; concrete reinforcement; 1, 4-phenylene diisocyanate; 1, 4-phenylene diisothiocyanate

钢筋的锈蚀是影响混凝土建筑耐久性的主要因素^[1-2],在解冻盐、海洋盐的侵蚀下,仅数年钢筋就会因锈蚀坍塌,经济损失严重。在钢筋混凝土中添加阻锈剂是预防、阻止混凝土钢筋锈蚀的有效途径^[3-4]。早期的阻锈剂主要为亚硝酸盐类,该类阻锈剂在海洋建筑和高速公路等建设中应用广泛,但其存在掺量大、致癌、污染环境等缺陷,逐渐淡出市场^[5-6]。周华林等^[7]对美国 Cortec 公司开发出的系列胺基羧酸盐迁移型阻锈剂(MCI)及其对混凝土的物理力学性能的影响进行了检测,结果表明,MCI可通过渗透、扩散到达混凝土钢筋表面,通过形成钝化膜来抑制钢筋锈蚀,且对混凝土的抗压强度、抗冻融等物理性能不产生影响。仲晓林等^[8]报道了复合型阻锈剂 YJ-504,在实际生产中,双掺矿渣粉和粉煤灰,配制成的高性能混凝土表现出优良的抗氯离子锈蚀和抗冻性能。王胜先等^[9]研发了一种既能切断水泥水化产物中的部分毛细管,又能在钢筋表面形成缓蚀膜的二乙烯三胺-硫脲缩合物,具有双重防锈作用。贺奎等^[10]和费飞龙等^[11]依据咪唑啉季铵盐分子中咪唑啉杂环上的氮原子能与钢筋表面铁原子螯合形成钝化膜的原理,分别制备了抗氯离子侵蚀性能和迁移作用良好的咪唑啉季铵盐类混凝土钢筋阻锈剂。ZHAO等^[12]发现十二烷基苯磺酸三乙醇胺能通过促进碳钢表面形成钝化膜的方式防止钢筋锈蚀。VALEK等^[13]和JIANG等^[14]分别发现维生素 C 和脱氧核糖核酸能阻止钢筋锈蚀。文成等^[15]将阴离子型阻锈剂插入层状双金属氢氧化物(LDHs)层间,LDHs吸收环境中腐蚀性阴离子并通过离子交换释放阻锈

剂,阻止钢筋腐蚀。总之,新型阻锈剂的研究备受重视,但目前市场上高效价廉的阻锈剂品种仍缺乏,制备高性价比的阻锈剂意义重大。

本研究合成了 6 种新型阻锈剂 ZS1—ZS6,它们由对苯二异氰酸酯或对苯二异硫氰酸酯与化合物(I)缩合而成,具有优良的阻止混凝土钢筋锈蚀的性能,能够显著提高混凝土的耐久性。

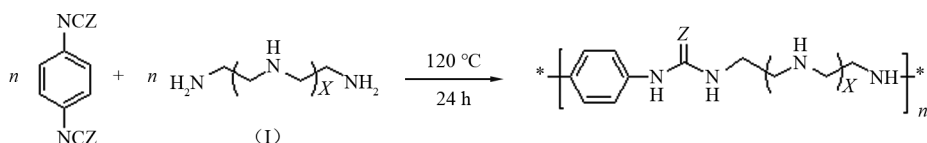
1 实验部分

1.1 材料

对苯二异氰酸酯、对苯二异硫氰酸酯、二乙烯三胺(化合物(I)的 $X=1$)、三乙烯四胺(化合物(I)的 $X=2$)、四乙烯五胺(化合物(I)的 $X=3$)均为化学纯(国药集团化学试剂有限公司);P·O42.5水泥(唐山冀东水泥股份有限公司);粉煤灰(Ⅱ级,灵寿县强东矿产品加工厂);中砂(细度模数 2.8,唐山滦峰科技有限公司);石子(粒径为 5~20 mm,井陘县茂鑫矿业有限公司);自来水;Q235 钢筋($\Phi 0.8 \text{ cm} \times 17 \text{ cm}$,河北秦合重科金属科技有限公司)。

1.2 阻锈剂的合成

在反应器中,加入 1 mol 的对苯二异氰酸酯,搅拌,加入 1.3 mol 的二乙烯三胺,加热至 120 °C,反应 24 h,得到棕色半固体透明物,加入石油醚研磨,过滤,得到浅黄色固体粉末 ZS1;用三乙烯四胺、四乙烯五胺分别替换二乙烯三胺,同法得到 ZS2、ZS3;将对苯二异氰酸酯替换为对苯二异硫氰酸酯,同法分别得到阻锈剂 ZS4、ZS5、ZS6。ZS1—ZS6 为合成的 6 种阻锈剂,以下统称为 ZS。



ZS1 Z为O, X=1; ZS4 Z为S, X=1; ZS2 Z为O, X=2; ZS5 Z为S, X=2; ZS3 Z为O, X=3; ZS6 Z为S, X=3。

图 1 ZS1—ZS6 的合成路线

Fig1 Synthetic routes of ZS1-ZS6

1.3 混凝土试件配合比

ZS1—ZS6 掺量以占水泥量的质量分数计,混凝土试件配合比如表 1 所示。

1.4 试件的制备

混凝土试件的制备 按配合比投料,拌和均匀,倒入 150 mm×150 mm×150 mm 模具中振捣成型,24 h 后拆模,标准养护 7 d 或 28 d。

混凝土钢筋试件制备 在钢筋两端焊好带 PVC 套管的导线,用环氧树脂填堵套管两端,将 2 根光圆 Q235 钢筋按要求埋入混凝土中,试件脱模后,标准养护 28 d。

1.5 测试方法

1.5.1 阻锈剂阻锈性能测试

1) 模拟海水的制备 将 24.6 kg 的 NaCl、5.0 kg 的 Na_2SO_4 、5.1 kg 的 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.83 kg 的 KCl、1.14 kg 的 CaCl_2 加入水中,配制成 1 m^3 的模拟海水。

2) 线性极化法 先将分别掺入 ZS1—ZS6 的

混凝土试件和基准混凝土试件浸入饱和氢氧化钙(国药集团化学试剂有限公司)溶液中 8 h,再将它们放入模拟海水中侵蚀 0、30、90、180 和 365 d,在腐蚀电位(E_{corr})状态下,在 CHI660 电化学工作站进行测试,扫描区间为 $E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$,扫描速度为 0.166 7 mV/s ^[16]。

1.5.2 阻锈剂持久性测试

交流阻抗法 碳钢为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测量振幅为 10 mV,扫描频率为 $10^4 \sim 10^6 \text{ Hz}$ 。将工作电极浸泡在含 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L ZS}$ 、3.5% NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,控制开路电位的变化幅度小于 2 mV,测定并绘交流阻抗图,根据图中容抗曲线半径随时间的变化趋势,判定 ZS1—ZS6 阻锈性能的持久性^[17]。

1.5.3 阻锈剂对混凝土性能影响的测试

按国家标准规定的方法^[18-20]测试混凝土的抗压强度、抗折强度、坍落度、氯离子扩散系数和碳化深度。

表 1 混凝土试件配合比

Tab. 1 Mix ratio of concrete specimen

混凝土试件	ω (阻锈剂)/ %	水胶比	ρ (水泥)/ (kg/m^3)	ρ (水)/ (kg/m^3)	ρ (中砂)/ (kg/m^3)	ρ (石子)/ (kg/m^3)	ρ (粉煤灰)/ (kg/m^3)	ρ (外加剂)/ (kg/m^3)	砂率/ %
基准水泥试件	0.0	0.45	272	175	642	1 193	117	5.2	35
掺阻锈剂试件	1.5	0.45	272	175	642	1 193	117	5.2	35

2 结果与讨论

2.1 ZS 合成工艺条件优化

以 ZS1 合成为例优化合成工艺条件。以反应温度、对苯二异氰酸酯与二乙烯三胺的物质的量比、反应时间 3 个因素设计 $L_9(3^3)$ 正交试验(见表 2)。试验结果及分析(见表 3)显示,影响 ZS1 收率大小的因素顺序为 $A > C > B$,即反应温度影响最大,反应时间次之,对苯二异氰酸酯与二乙烯三胺的物质的量比影响最小,最佳组合为 $A_3 B_2 C_3$,最佳工艺参数为反应温度为 130 $^\circ\text{C}$ 、对苯二异氰酸酯与二乙烯三胺的物质的量比为 1 : 1.3、反应时间为 24 h。ZS2—ZS6 的最佳合成工艺参数与 ZS1 一致,在最佳工艺条件下 ZS1—ZS6 的收率为 95.7%~97.2%。

表 2 正交试验因素水平

Tab. 2 Orthogonal experimental factor level

水平	反应温度/ $^\circ\text{C}$	对苯二异氰酸酯与二乙 烯三胺的物质的量比	反应时间/h
	A	B	C
1	110	1 : 1.0	12
2	120	1 : 1.3	18
3	130	1 : 1.5	24

表 3 正交试验结果与分析

Tab. 3 Orthogonal experiment results and analysis

试验号	A	B	C	ZS1 收率/%
1	1	1	1	70.2
2	1	2	2	81.0
3	1	3	3	79.5
4	2	1	2	88.3
5	2	2	3	97.7
6	2	3	1	87.6
7	3	1	3	95.0
8	3	2	2	90.2
9	3	3	1	96.1
K_1	76.9	84.5	84.6	
K_2	91.2	89.6	86.5	
K_3	93.8	87.7	90.7	
R	16.9	5.1	6.1	

2.2 阻锈剂的阻锈性能

按“1.5.1”项下方法,分别测试混凝土钢筋在模拟海水中的腐蚀电位(E_{corr})、极化电阻(R_p)与腐蚀电流密度(I_{corr})随侵蚀时间的变化情况(结果见图 2—4),综合判定 ZS1—ZS6 的阻锈性能。

依据 ASTM C876—15^[21]中钢筋 E_{corr} 值与腐蚀状态的关系,判定混凝土钢筋的腐蚀状态。由图 2 可知,空白组混凝土中钢筋的 E_{corr} 值一直为负移状态,侵蚀 90 d 后, E_{corr} 值低于临界值 -276 mV,判定

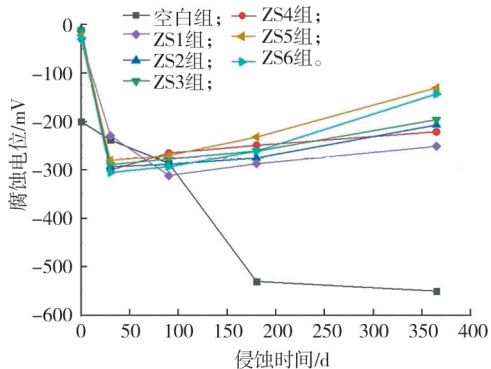


图 2 混凝土钢筋的腐蚀电位随侵蚀时间的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of corrosion potential of concrete reinforcement with corrosion time

空白组混凝土钢筋的腐蚀率大于 90%。掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的腐蚀电位 E_{corr} 值,随着侵蚀时间的延长均出现先负移后正移的趋势。侵蚀 30 d 后,掺 ZS1—ZS6 混凝土中钢筋的 E_{corr} 值均发生了负移,侵蚀 90 d 后,掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的 E_{corr} 值发生正移。侵蚀 365 d,掺 ZS1—ZS6 的混凝土钢筋的 E_{corr} 值在 $-130 \sim -251$ mV,处于 $-126 \sim -276$ mV 腐蚀概率不确定的范围内,判定为腐蚀概率不确定。其中,掺 ZS5 混凝土中钢筋的 E_{corr} 值为 -130 mV,非常接近腐蚀概率小于 10% 的腐蚀电位临界值 -126 mV,有望成为优秀的混凝土钢筋阻锈剂。

由图 3 可知,掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的极化电阻 R_p 呈现出先增大后趋于稳定的趋势,说明随着侵蚀时间的延长,钢筋腐蚀速率逐渐减小。侵蚀 365 d,空白组混凝土钢筋的 R_p 值为 $155 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,小于腐蚀/钝化界限参考值^[22] $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,处于腐蚀状态。侵蚀 30 d,掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的 R_p 值均小于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,判定钢筋表面处于活化状态;侵

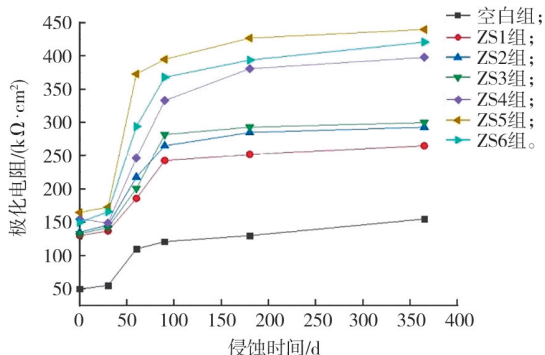


图 3 混凝土钢筋的极化电阻随侵蚀时间的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of polarization resistance of concrete reinforcement with erosion time

蚀 60 d,掺 ZS4—ZS6 混凝土钢筋的 R_p 值接近或高于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$;侵蚀 180 d,掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的 R_p 值均高于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,说明混凝土钢筋表面的钝化膜已完整形成,判定混凝土钢筋处于钝化状态。掺 ZS5 混凝土钢筋的 R_p 值最大,说明 ZS5 阻锈性能最好。

由图 4 可知,掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的腐蚀电流密度 I_{corr} 随侵蚀时间的延长逐渐降低。侵蚀 60 d,掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的 I_{corr} 值在 $0.14 \sim 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间,小于等于腐蚀电流密度临界值 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明掺 ZS1—ZS6 混凝土钢筋的腐蚀速率很小,判定混凝土钢筋处于钝化状态。

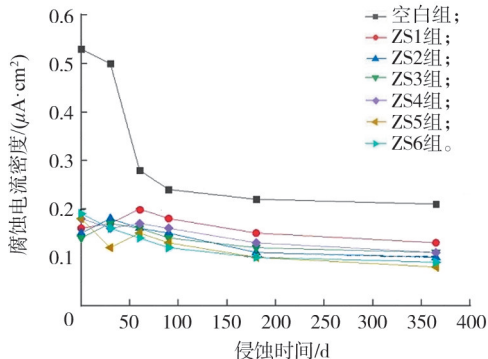


图 4 混凝土钢筋的腐蚀电流密度随侵蚀时间的变化曲线

Fig. 4 Variation curves of corrosion current density of concrete reinforcement with erosion time

混凝土钢筋处于钝化状态时,钢筋表面存在一层氢氧化铁膜,ZS1—ZS6 迁移到钢筋表面,分子结构中的硫脲基、脲基和 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 与氢氧化铁形成稳定的五元环螯合物吸附在钢筋表面上成膜,辅以硫脲基、脲基和 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 间的氢键作用,使膜更加稳定、牢固。当钢筋表面受到腐蚀后,ZS 分子中的硫脲基、脲基和 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 立即迁移吸附到钢筋表面的腐蚀活性点位,与裸露出的 Fe 原子或腐蚀产生的 Fe^{2+} 发生螯合作用成膜,同时,ZS 分子结构中疏水性的苯环的大 π 键与硫脲基、脲基共轭,再在外层形成一层致密的疏水保护膜,双膜叠加,快速将钢筋表面的 H_2O 、 Cl^- 和氧离子等腐蚀性物质挤出,阻止钢筋表面的电化学反应、 H^+ 及盐类的腐蚀。另外,ZS 分子结构中的仲胺基显碱性,能中和水泥二次水化产生的酸性介质,避免混凝土出现局部酸化而遭到破坏。ZS 分子中的 SH 基的疏水性强于 OH 基,所以 ZS4—ZS6 的阻锈性能比 ZS1—ZS3 略强。ZS 分子单元中 X 的数值影响阻锈性能,使用 $X=2$ 的化合物(I)制备的 ZS 的阻锈性能比使用 $X=1$ 和 $X=3$ 的化合物(I)制备的 ZS

的阻锈性能好。因为使用 $X=1$ 的化合物(I)制备 ZS 时, 所得 ZS 的结构单元中不含 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$, 减少了一 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 与钢筋表面的 Fe 原子或 Fe^{2+} 的螯合作用, 使 ZS 成膜能力减弱; 使用 $X=3$ 的化合物(I)制备 ZS 时, 所得 ZS 的结构单元中含 2 个 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 基团, 虽然分子的螯合作用增强, 但分子单元体积变大, 柔性增强, 吸附于钢筋表面成膜的完整性、致密性减弱, 阻锈效率降低。

2.3 不同 Cl^- 浓度下 ZS5 的阻锈性能

以权威部门检测认定的具有良好抗氯离子性能

表 4 不同氯化钠浓度下掺不同阻锈剂钢筋的失重率和缓蚀率

Tab. 4 Weight loss rate and corrosion inhibition rate of reinforcement with different NaCl content

$w(\text{NaCl})/\%$	失重率/ $\%$			缓蚀率/ $\%$	
	空白组	掺 ZS5	掺 AMCI	掺 ZS5	掺 AMCI
1.5	1.215	0.233		80.79	
2.5	1.332	0.170		87.24	
3.5	1.398	0.106	0.124	92.42	91.13
4.5	1.385	0.134		90.31	

2.4 阻锈剂的阻锈持久性

按“1.5.2”项下方法测定并绘交流阻抗图(见图 5), 根据容抗曲线半径随时间的变化趋势, 判定 ZS5 阻锈性能的持久性。结果显示, 碳钢在 3.5% NaCl 碱性溶液中浸泡 0~60 d, ZS5 的容抗曲线半径随着时间的延长明显增大, 浸泡 60~90 d, 容抗曲线半径的增长趋于缓慢, 但依然保持增长趋势, 判定 ZS5 的阻锈持久性良好。归因于 ZS5 能在碳钢/腐蚀介质的相界面形成钝化膜, 随着浸泡时间的延长, 钝化膜的厚度和致密性不断增大, 腐蚀粒子向碳钢迁移的阻抗也不断增大, 抑制锈蚀性能不断增强。

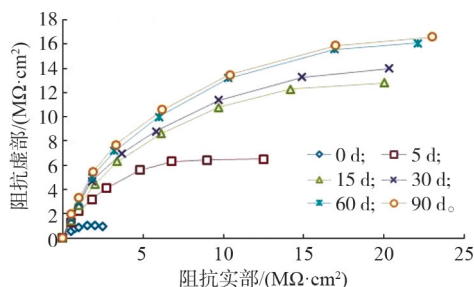


图 5 ZS5 在腐蚀介质中阻锈性能随时间变化的交流阻抗图

Fig. 5 AC impedance diagram of corrosion resistance of ZS5 over time in corrosive media

2.5 ZS5 对混凝土性能的影响

ZS5 掺量为水泥质量的 1.5%, 试件标准养护 28 d, 考察 ZS5 对混凝土主要力学性能的影响(试验结果见表 5)。结果显示, ZS5 对混凝土的抗压强度、抗折强度和坍落度有一定改善效果, 但与基准混

的阻锈剂 AMCI^[10] 为对照, 参照 ASTM G31-72 (2004) 实验方法, 空白组不掺阻锈剂, 实验组掺 ZS5 或 AMCI, 固定 ZS5 或 AMCI 在腐蚀溶液中的浓度为 4.0×10^{-3} mol/L。30 °C 下, 将钢筋浸入含 NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 168 h, NaCl 的质量分数分别为 1.5%、2.5%、3.5%、4.5%, 以钢筋的失重率、ZS5 或 AMCI 的缓蚀率考察其阻锈性能(见表 4)。结果显示, 当 NaCl 浓度为 3.5% 时, 空白组钢筋失重率达 1.398%, 最大。掺 ZS5 组的钢筋的失重率为 0.106%, 缓蚀率为 92.42%, 相较 AMCI, ZS5 的阻锈性能略好。

凝土指标相差不大, 说明 ZS5 与基准混凝土的相容性较好, 对混凝土施工有利。

表 5 ZS5 对混凝土性能的影响

Tab. 5 Effect of ZS5 on mechanical properties of concrete

试件	抗压强度比/ $\%$	抗折强度比/ $\%$	坍落度/mm
基准试件	100	100	176
掺 ZS5 试件	105	104	180

2.6 ZS5 对 Cl^- 扩散系数的影响

用 RCM 试验测定定期龄 28 d 的掺 ZS5 混凝土试件的 Cl^- 扩散系数, 试验结果见表 6。结果显示, 与基准混凝土试块相比, 掺 ZS5 的混凝土试块的 Cl^- 扩散系数降低 54.8%, 说明 ZS5 能快速迁移到钢筋表面形成致密的钝化膜, 能有效挤出钢筋表面的 Cl^- 并切断 Cl^- 与钢筋的接触。

表 6 ZS5 对混凝土 Cl^- 扩散系数的影响

Tab. 6 Effect of ZS5 on Cl^- diffusion coefficient of concrete

试件	Cl^- 扩散系数 $\times 10^{-12}/(\text{m}^2/\text{s})$
基准试件	5.91
掺 ZS5 试件	2.67

2.7 ZS5 抗混凝土碳化性能

ZS5 分子中具有碱性的仲胺基, 能快速中和进入混凝土结构中的 CO_2 , 抑制混凝土 pH 值的下降, 降低混凝土的碳化几率。试验对掺 ZS5 的混凝土试块进行 0、7、14、28、56 d 的碳化深度测试, 结果如图 6 所示。结果表明, 与基准混凝土试块相比, 掺 ZS5 混凝土试块 56 d 的碳化深度降低 35%。

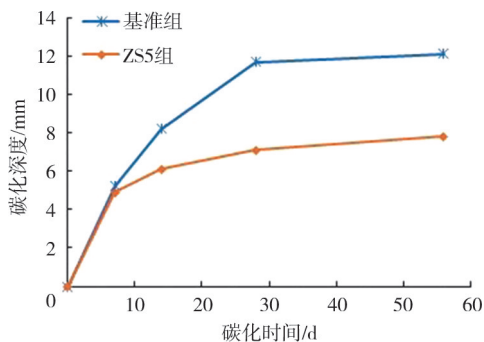


图 6 混凝土碳化深度

Fig. 6 Concrete carbonation depth

3 结 语

本文以对苯二异氰酸酯或对苯二异硫氰酸酯与化合物(I)经缩合反应,成功合成了6种新型阻锈剂ZS1—ZS6,并测定了其阻止混凝土钢筋锈蚀的性能。主要结论如下。

1) ZS1—ZS6最佳合成工艺条件为反应温度为130℃、对苯二异氰酸酯或对苯二异硫氰酸酯与化合物(I)的物质的量比为1:1.3、反应时间为24h,在最佳工艺条件下,ZS1—ZS6的收率为95.7%~97.2%。

2)在模拟海水中,分别将掺ZS1—ZS6的混凝土钢筋试件侵蚀365d, E_{corr} 值在 $-130 \sim -251$ mV之间;侵蚀180d, R_p 值均大于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$;侵蚀60d, I_{corr} 值在 $0.14 \sim 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间,说明ZS1—ZS6具有优异的阻锈性能,且以ZS5的阻锈性能最好。

3)钢筋在掺ZS5的含3.5% NaCl的腐蚀介质中浸泡168h,失重率0.106%,缓蚀率92.42%,防腐蚀性能良好;浸泡90d,容抗曲线半径依然保持增长趋势,显示出ZS5具有良好的抗 Cl^- 性能和阻锈持久性能。

4)与基准混凝土相比,掺ZS5混凝土的 Cl^- 扩散系数降低54.8%,碳化深度降低35%,耐久性显著提升。ZS5与混凝土具有良好的相容性,有利于施工。

ZS1—ZS6尤其是ZS5表现出了突出的阻锈性能,在此基础上,后期将开展混合型ZS系列阻锈剂的研究,以期进一步提高其阻锈性能,改善严酷环境下混凝土钢筋的锈蚀问题。

参考文献/References:

[1] 李震,朱雅仙,蔡伟成,等. 钢筋混凝土腐蚀实海暴露试验[J]. 混凝土,2010(2):25-28.

LI Zhen, ZHU Yaxian, CAI Weicheng, et al. Coastal exposure

test of corrosion of rebar in concrete[J]. Concrete, 2010(2): 25-28.

- [2] MEHTA P K, BURROWS R W. Building durable structures in the 21 century[J]. Concrete International, 2001, 23(3): 57-63.
- [3] 李建勇,杨红玲. 国外混凝土钢筋锈蚀破坏的修复和保护技术[J]. 建筑技术, 2002, 33(7): 491-493.
LI Jianyong, YANG Hongling. Renew and remedy technique of corroded rebar in reinforced concrete in foreign countries[J]. Architecture Technology, 2002, 33(7): 491-493.
- [4] 徐宁,杨恒,熊传胜,等. 钢筋混凝土中防腐添加剂的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(1): 1-21.
XU Ning, YANG Heng, XIONG Chuansheng, et al. Research progress of anti-corrosion additives in reinforced concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(1): 1-21.
- [5] 屈文俊,王哲. 表面应用迁移型阻锈剂研究新进展[J]. 结构工程师, 2009, 25(6): 150-154.
QU Wenjun, WANG Zhe. Recent development of surface-applied migrating corrosion inhibitor for steel in concrete[J]. Structural Engineers, 2009, 25(6): 150-154.
- [6] 徐永模. 迁移性阻锈剂: 钢筋混凝土阻锈剂的新发展[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 94-101.
XU Yongmo. Migrating corrosion inhibitor: A new development of corrosion inhibitors for steel bar in concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(1): 94-101.
- [7] 周华林,望树岑,胡达和. 一种新型渗透、迁移、复合型钢筋阻锈剂[J]. 公路, 2002(1): 97-104.
ZHOU Hualin, WANG Shucen, HU Dahe. The utility model relates to a novel penetration, transfer and composite rust inhibitor for steel bars[J]. Highway, 2002(1): 97-104.
- [8] 仲晓林,王建成,王建,等. 复合型混凝土防腐阻锈剂的性能研究[J]. 混凝土, 2008(5): 61-63.
ZHONG Xiaolin, WANG Jiancheng, WANG Jian, et al. Properties of corrosion inhibiting composite concrete additive[J]. Concrete, 2008(5): 61-63.
- [9] 王胜先,林薇薇,李悦,等. 新型阻锈剂对钢筋混凝土阻锈作用的研究(I): 对电化学阻抗特性的影响[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(4): 310-315.
WANG Shengxian, LIN Weiwei, LI Yue, et al. Study of corrosion inhibition by new inhibitor in concrete (I): Effect on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Building Materials, 2000, 3(4): 310-315.
- [10] 贺奎,王二坡,王万金,等. AMCI迁移型防腐阻锈剂的性能研究[J]. 混凝土, 2010(8): 61-63.
HE Kui, WANG Erpo, WANG Wanjin, et al. Property research of a kind of migrating corrosion inhibitor-AMCI[J]. Concrete, 2010(8): 61-63.
- [11] 费飞龙. 新型电迁移性阻锈剂的研制及其阻锈效果与机理的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
FEI Feilong. The Investigation on the Preparation of a Tailored Electro-Migrating Corrosion Inhibitor and Its Corrosion Inhibition Performance and Mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.