

高分子缓蚀剂的合成及其在 钢筋混凝土中的应用

林薇薇 王胜先* 张鉴清

(浙江大学高分子科学与工程学系, 化学系 杭州 310027)

袁 骏 季振国

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 合成了硫脲-二乙烯三胺缩聚物(E-T), 用动电位极化曲线及电化学阻抗谱研究其在混凝土孔隙模拟液及混凝土中对钢筋腐蚀的抑制作用. 结果表明, 这是一种混合型缓蚀剂, 对钢筋的点蚀也有较好的抑制作用. 在模拟液中添加1%该缓蚀剂就可以使氯离子的容忍度从0.02 mol/L提高到0.10 mol/L, 并与NaNO₂有较好的协同作用. 既能吸附于钢筋表面, 还能提高混凝土的密实度, 减缓电解质渗透. 对于钢筋混凝土的腐蚀防护具有一定的应用前景.

关键词 钢筋混凝土, 腐蚀, 缓蚀剂, 聚合物

钢筋的锈蚀是钢筋混凝土结构破坏的主要原因之一. 在普通钢筋混凝土中, 水泥浆体提供碱性环境, 使钢筋表面形成致密的钝化层, 保护钢筋不受腐蚀. 当混凝土中存在大量Cl⁻ (来自于含氯外加剂、海砂、拌和水或海水、防冻剂的渗透等) 或混凝土受到碳化或淡水侵蚀而导致pH值下降时, 钢筋表面钝化层受到破坏而失去保护作用, 钢筋的锈蚀速度大大加快, 锈蚀产物的体积是原来体积的2.5~4倍, 使得混凝土内部产生极大的压应力, 甚至会沿着钢筋方向开裂, 外面的水、氯离子和氧气等会更容易地进入混凝土内部, 使钢筋混凝土结构破坏加剧.

已经提出的保护钢筋的方法有增加保护层厚度、内部掺料、耐蚀钢筋、涂(镀)层钢筋、缓蚀剂、阴极保护等. 其中, 使用缓蚀剂是一种经济实用的方法. 许多化合物曾被或仍被用作钢筋混凝土的缓蚀剂^[1], 如亚硝酸钠(钙)、重铬酸钾、氯化亚锡、硅酸钠、苯甲酸钠、氨水、胍、乙二胺、二环己胺亚硝酸盐^[2]等等. 但有些缓蚀剂如重铬酸钾会使混凝土的压缩强度下降较多(可达20%~40%), 而氯化亚锡则作用时间较短^[3], 常用的缓蚀剂亚硝酸钠和亚硝酸钙虽然对混凝土的强度影响不大并且有较好的缓蚀效果, 但它们属于氧化型缓蚀剂, 只有在较多的用量时才有缓蚀效果, 否则会引起严重的局部腐蚀. 并且亚硝酸盐具有毒性, 已在某些国家禁止使用. 因此, 开发能够减少和替代亚硝酸盐的高效钢筋混凝土用缓蚀剂已成为迫切的工程需要. 我们合成了硫脲-二乙烯三胺缩聚物(E-T), 这是一种弱碱性的水溶性聚合物, 在混凝土孔隙液中不

本文 1998-12-14 收到; 金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目

* 通讯联系人

沉淀,且不易从混凝土中被水浸出.本工作研究了该聚合物用于钢筋混凝土时对钢筋腐蚀的抑制作用,探讨了以此代替亚硝酸盐的可能性.

1 实验部分

腐蚀试样($\varnothing 10 \times 10$ mm)取自钢筋圆棒,成分为(质量分数, %):C 0.150, S 0.020, P 0.026, Si 0.170, Mn 0.420, Fe 余量.两端用环氧树脂密封,侧面为工作面(暴露面积为 1 cm^2),工作面用砂纸逐级打磨,水洗,乙醇、丙酮除油.混凝土模拟液为饱和氢氧化钙溶液,氯离子由氯化钠提供.以饱和甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极.温度为 25 ± 0.1 .电化学测试系统为 Solartron SI 1287 电化学接口和 Solartron 1250 频谱分析仪.极化曲线用动电位法测量,扫描速度为 20 mV/min ,电化学阻抗谱测量的激励信号幅值为 10 mV ,频率范围为 $65 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂对破裂电位的影响

破裂电位的大小表征了点蚀的敏感性.极化曲线实验表明,在饱和氢氧化钙溶液中,破裂电位 E_b 随着氯离子浓度的增大而急剧下降,当 $[\text{Cl}^-] = 0.03 \text{ mol/L}$ 时已经开始发生点蚀.加入 1 % E-T 后,相应的 Cl 浓度下, E_b 值明显提高,临界氯离子浓度 $[\text{Cl}^-]_c$ 也提高到 0.10 mol/L (图略).

2.2 缓蚀剂浓度对极化行为的影响

图 1 为不同浓度缓蚀剂下钢筋的阳极和阴极极化曲线,如图,随着缓蚀剂浓度的增大,维钝电流下降,破裂电位提高.对阴极反应的抑制作用也逐渐加强.实验还表明,在含 NaCl 的模拟液中钢筋的极化电阻随 E-T 浓度的增加而线性增加(图略).

E-T 分子中含有大量的伯胺($-\text{NH}_2$)和仲胺($-\text{NH}-$)基团以及一些巯基($-\text{SH}$).根据 Pearson 软硬酸碱(SHAB)理论^[4], RNH_2 为硬碱, RSH 为软碱, E-T 分子兼具硬碱和软碱的特征.埋包在混凝土中的钢筋,其表面为一层钝化膜所覆盖,主要以 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为主,属于硬酸, E-T 中的胺基易于吸附在其上,当有大量的

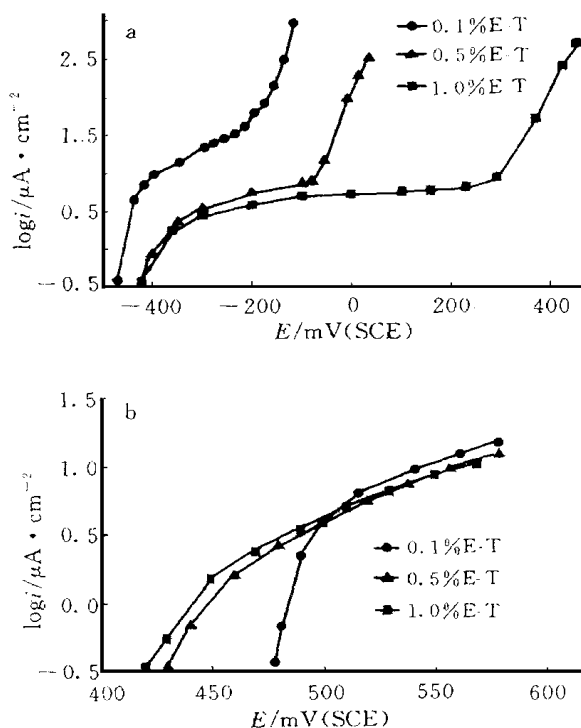


图 1 在含 0.1 mol/L NaCl 的混凝土模拟液(饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)中添加不同浓度缓蚀剂时钢筋的极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of steel in sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ containing 0.1 mol/L NaCl with different dosage E-T
a) anodic polarization, b) cathodic polarization

Cl^- 存在时,吸附在钢筋表面的 Cl^- 可与钝化膜中的铁离子形成可溶性的络合物,使钝化膜减薄直到破坏,暴露出新鲜的钢筋表面,成为腐蚀原电池的阳极,而未破坏的钝化膜则作为阴极。 Fe 属于软酸,因此, E-T 中的软碱部分 -SH 能够很容易的吸附在裸露的钢筋表面,这样,腐蚀过程的阴极反应和阳极反应均受到抑制。缓蚀剂与 Cl^- 在钝化膜上的竞争吸附是决定孔蚀电位的关键因素。缓蚀剂的吸附能力与其 Pearson 硬度、浓度、分子大小有关。根据图 1a 和不同 NaCl 浓度下极化曲线的测定,表明随着 $[\text{E-T}]/[\text{Cl}^-]$ 的增大, E_b 逐步提高,即 E-T 能够有效地屏蔽 Cl^- 在钝化膜上的吸附。只有当 $[\text{Cl}^-]$ 足够大,以至于能够将 E-T 从钝化膜表面排挤掉,才有可能形成孔蚀。因此,临界氯离子浓度 $[\text{Cl}^-]_c$ 也将随着 E-T 浓度的增大而提高。由于 E-T 也能够吸附于钝化膜的缺陷部位,蚀孔的形成和发展必然会受到抑制,图 1a 中孔蚀发展期的斜率逐步下降就证明了这一点。

2.3 缓蚀剂的浓度对 pH 值的影响

E-T 中的胺基在水中水解,使其水溶液呈碱性。图 2 表示了在不同 pH 值的 NaOH 中添加一定量的 E-T 后,溶液 pH 值的变化情况。当 pH 11.5 时,较强的碱性环境抑制了 E-T 的水解,使得溶液的 pH 值并不随着 E-T 的添加而升高。这就表明了混凝土孔隙液 (pH = 12.6, 25) 中加入 E-T 后,溶液的 pH 值并未升高,它的缓蚀作用当来自于其在钢筋表面上与 Cl^- 的竞争吸附,而不是象常用的阴极型缓蚀剂 NaOH、 Na_2CO_3 或 NH_4OH 那样由于 $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ 比升高而使钢筋的耐蚀性增强^[5]。

2.4 缓蚀剂 E-T 与其相应单体缓蚀能力的比较

在相同摩尔浓度下,比较不同形式缓蚀剂的极化电阻值。即可看出二乙烯三胺与硫脲的缩聚物 (E-T) 比其相应的单体的缓蚀能力有了较大的提高。缩聚物具有更大的分子尺寸,更多的吸附基团,在钢筋表面上的覆盖面积较大,并且在聚合反应时放出大量能量使得吸附分子之间的斥力下降,所有这些都使得缩聚物在钢筋表面的覆盖度要比相应的单体大得多。硫脲在碱性环境中的缓蚀效率最低,可能与其共轭结构造成胺基上的电荷分散有关,它在聚合物中的作用主要是扩链,即作为交联

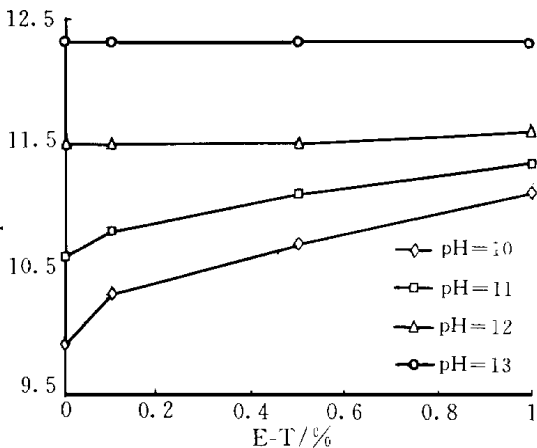


图 2 E-T 浓度对 NaOH 溶液 pH 值的影响

Fig. 2 Effect of E-T concentration on pH of NaOH solution

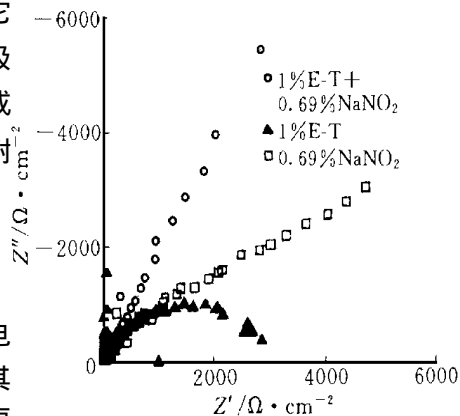


图 3 混凝土模拟液中 E-T 和 NaNO_2 的协同作用——阻抗谱测量

Fig. 3 Nyquist plots for synergetic effect for E-T and NaNO_2 in sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ containing 0.1 mol/L NaCl

单元使二乙烯三胺结合成一个较大得分子. 硫脲与二乙烯三胺等摩尔混合物的极化电阻也要比各个单一组分稍有提高, 说明两者在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中仍有一定的反应活性, 生成了部分的聚合物.

2.5 与氧化型缓蚀剂的协同作用

NaNO_2 是一种氧化型缓蚀剂, 能够将钢筋表面的阳极产物 Fe^{2+} 氧化为 Fe_2O_3 , 形成和修补钝化膜, 与 E-T 复配使用可以增强 E-T 的阳极极化, 又可以减少 NaNO_2 的需用量, 降低其所谓“危险缓蚀剂”的危险性. 还可以减少亚硝酸盐对环境的污染. 图 3 表明 1 % 的 E-T 与 0.1 mol/L 的 NaNO_2 复配后缓蚀效率比单独使用要高的多. 阻抗谱数据的解析根据文献^[6,7]进行.

2.6 E-T 对钝化膜组成的影响

图 4 为在含 3 % E-T 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 钢片经钝化后的 XPS 谱图分析, 可以看出, 钢筋试片的钝化膜中含有 C、N、O、Fe 等元素, 相对含量随着钝化膜的深度而变化. N 元素的含量表示了缓蚀剂 E-T 在钝化膜中的掺杂程度. 越是靠近钝化膜的外层 E-T 的含量越高. 嵌入在钝化膜 Fe-O 晶格中的 E-T 分子必然会对钢筋的耐蚀性能产生影响, 从以上的电化学测试结果可以看出这种影响是积极的.

2.7 真实环境下的缓蚀行为

图 5 为钢筋混凝土试样 ($\varnothing 10 \times 150$ mm 钢筋埋置于 $\varnothing 50 \times 150$ mm 的圆柱形混凝土试样, 埋入深度 120 mm. 水泥为 525[#] 波特兰水泥, 水灰比 0.45, 胶砂比 0.5) 在 3.5 % NaCl 溶液中浸泡 4 周后的阻抗谱. 在 Nyquist 图中, 高频部分在实轴上的截距代表了混凝土的孔隙电阻, 低频部分则表征了钢筋表面的电化学反应^[8]. 由图中可以看出加入 E-T 后钢筋表面的界面电荷转移电阻增加, 说明腐蚀速度下降, 并且混凝土的孔隙电阻亦有所增加, 表明加入 E-T 后混凝土的密实度提高了, 对氯离子阻挡能力得到了加强^[9].

3 结 论

1) 硫脲-二乙烯三胺缩聚物是一种混合型缓蚀剂, 能够在碱性环境下抑制钢筋的点蚀.

2) 硫脲-二乙烯三胺缩聚物与亚硝酸盐具有良好的协同效应, 能显著减少亚硝酸盐的需用量.

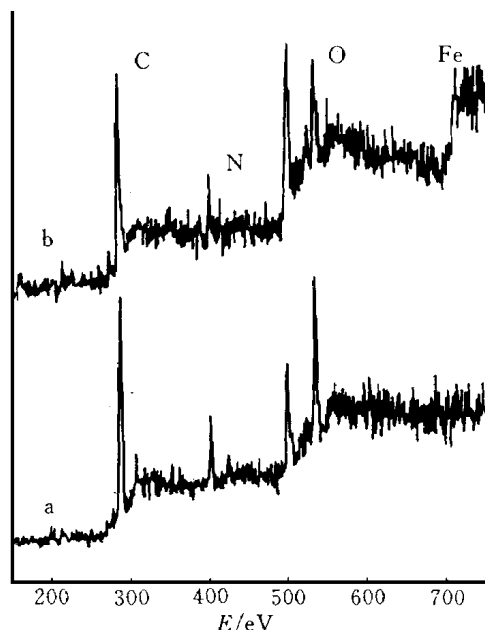


图 4 钢筋试片在含 3 % E-T 的 1 mol/L NaOH 溶液中经 10 min 阴极还原, 15 min 阳极钝化后的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of the steel sheet after 10 min cathode reducing (- 1 200 mV vs. SCE) and 15 min anode passivation (- 150 mV vs. SCE) in 0.1 mol/L NaOH containing 3 % E-T
a) original surface, b) Ar ions sputtering 30 s

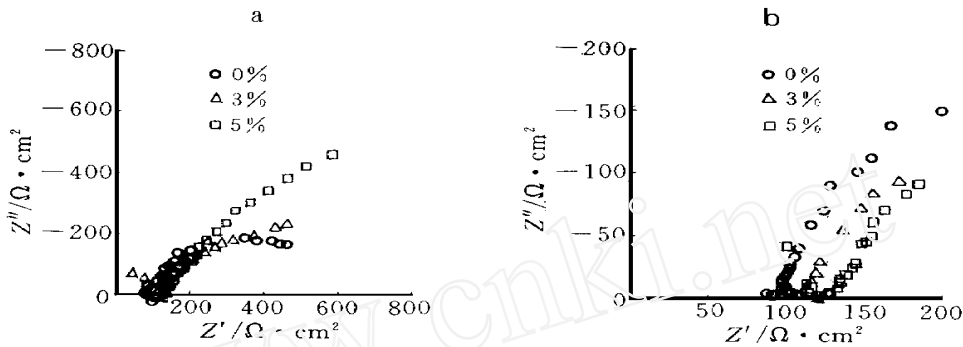


图 5 混凝土钢筋试样在 3.5 % NaCl 的 E-T 溶液中浸泡 4 周后阻抗谱

Fig. 5 Nyquist plot of steel in concrete containing different E-T dosage after 4 weeks immersion in 3.5 % NaCl solution

a) portion of low frequency

b) portion of high frequency

3) 在混凝土中, 硫脲-二乙烯三胺缩聚物既能有效地吸附于钢筋的表面上, 又能提高混凝土的密实度, 减少腐蚀介质的渗透, 对钢筋的腐蚀防护起到双重保护作用。

4) 硫脲-二乙烯三胺缩聚物对于钢筋混凝土腐蚀防护具有一定的应用前景。

Synthesis and Application of Polymeric Corrosion Inhibitor for Reinforced Concrete

Lin Weiwei Wang Shengxian* Zhang Jianqing

(Dept. of Polymer Science and Engin., Dept. of Chem., Zhejiang Univ., Hangzhou 310027)

Yuan Jun Ji Zhengguo

(State Key Laboratory of Si Material Science, Zhejiang Univ., Hangzhou 310027)

Abstract A new polymer E-T was synthesized and used as a corrosion inhibitor for reinforced concrete. The inhibitive behavior and mechanism were studied with linear polarization, Tafel polarization, EIS and XPS method in simulated pore solution system with concrete samples. The result showed that the polymer was a mixing type inhibitor. A 1 % dosage was sufficient to inhibit the corrosion of steel in simulated pore solution system. The salt endurance was enhanced from 0.02 mol/L to 0.10 mol/L. The result also showed the good synergetic effect of NaNO_2 , especially in low NaNO_2 concentration. The EIS showed that E-T has dual function on reinforced concrete, i.e., densifying the concrete pore structure and adsorbing on the surface of the reinforcement.

ing rebar.

Key words Concrete ,Corrosion ,Inhibitor ,Polymer.

References

- 1 Berke N S. Material Performance ,1989 ,10 :41
- 2 WO 87/06958
- 3 Ping Gu ,Elliott S ,Hristova R et al. ACI Materials Journal ,1997 ,94(5) :385
- 4 Pearson R G. J. Am. Chem. Soc. 1963 ,85 :3 533
- 5 Goni S. ,Andrade C. Cement and Concrete Research ,1990 ,20 :525
- 6 刘晓敏 ,史志明 ,林海潮 ,宋光铃 ,曹楚南. 中国腐蚀与防护学报 ,1997 ,17(1) :19
- 7 张鉴清 ,孙国庆 ,曹楚南. 腐蚀科学与防护技术 ,1994 ,6(4) :318
- 8 Rodríguez P , Ramírez E , González J A. Magazine of Concrete Research ,1994 ,46(6) :81
- 9 McCarter W J. Cement and Concrete Research ,1990 ,20 :891