木质素磺酸钠衍生物对钢筋的阻锈作用研究

江帅帅¹,杨 恒²,周钰鑫³,季 涛³,牛龙龙³,张士萍³

(1. 安徽建筑大学土木工程学院, 安徽 合肥 230601;

2. 南京水利科学研究院材料结构研究所, 江苏 南京 210029;

3. 南京工程学院建筑工程学院, 江苏 南京 211167)

[摘 要] 钢筋混凝土结构往往因钢筋锈蚀而发生过早破坏,加入阻锈剂可以有效抑制钢筋腐蚀,提高钢筋混凝 土结构的耐久性。木质素磺酸盐作为一种绿色高效组分,具有良好的阻锈性能,但其减水效果较差,单独使用无法 满足现代混凝土大流动度和高强度技术需求。为此,对木质素磺酸钠进行羟基、羧基接枝改性,合成了木质素磺酸 钠衍生物,并将其掺入模拟孔溶液和水泥砂浆中,研究其对钢筋的阻锈作用。结果表明:模拟碱性氯盐环境和砂浆 加速腐蚀环境下,木质素磺酸钠衍生物均可增大电荷转移电阻以及减小腐蚀电流密度,起到显著的阻锈作用;在水 灰比为 0.35 时,掺入木质素磺酸钠衍生物的水泥净浆流动度可达 350 mm,减水效果接近聚羧酸,可满足混凝土的 流动性和强度需求。

[关键词] 木质素磺酸钠;改性;阻锈剂;钢筋;氯离子

[中图分类号] TG174.42 [文献标识码] A doi: 10.16577/j.issn.1001-1560.2024.0184 [文章编号] 1001-1560(2024)08-0115-07

Study on the Corrosion - Inhibiting Effect of Sodium Lignosulfonate Derivatives on Rebar

JIANG Shuaishuai¹, YANG Heng², ZHOU Yuxin³, JI Tao³, NIU Longlong³, ZHANG Shiping³

(1. College of Civil Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;

2. Materials and Structural Engineering Department, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China;

3. School of Architecture Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Reinforced concrete structures often fail prematurely due to rebar corrosion. Adding corrosion inhibitors can effectively mitigate rebar corrosion and enhance the durability of reinforced concrete structures. Lignosulfonate, as a green and efficient component, exhibits good corrosion-inhibiting properties. However, its water-reducing effect is bad, and it cannot independently meet the technological demands of modern concrete technology for high fluidity and strength. In this study, sodium lignosulfonate was modified by grafting hydroxyl and carboxyl groups to synthesize sodium lignosulfonate derivatives. These derivatives were then incorporated into simulated pore solutions and cement mortar to investigate their corrosion-inhibiting effects on rebar. Results showed that, in both simulated alkaline chloride environments and mortar accelerated corrosion environments, the sodium lignosulfonate derivatives increased the charge transfer resistance and reduced the corrosion current density, demonstrating significant corrosion inhibition. When the water-reducing effect comparable to that of polycarboxylate, thus meeting the requirements for concrete flowability and strength.

Key words: sodium lignosulfonate; modification; corrosion inhibitor; rebar; chloride ion

0 前 言

钢筋混凝土结构在土木工程领域广泛应用,但由

收稿日期: 2023-09-22; 修订日期: 2024-01-07

Received: 2023-09-22; Revised: 2024-01-07

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52078247)

Funding: National Natural Science Foundation of China(5207827)

通信作者:张士萍(1982-),博士,教授,主要从事混凝土方面的研究,电话:13770604152,E-mail:18018595459@163.com

Corresponding Author: ZHANG Shiping (1982 -), Ph. D., Professor, Research Focus: Concrete, Tel: 13770604152, E - mail: 18018595459@ 163.com

于其易与所处环境介质发生反应,诱发腐蚀,导致其安 全性和耐久性受到极大影响^[1]。混凝土具有较高的 pH值,促使钢筋表面形成钝化膜,对钢筋起到一定的 保护作用^[2]。但在海洋环境中,氯离子会诱发钢筋表 面钝化膜破坏,导致钢筋锈蚀^[3]。大多数绿色阻锈剂 分子通常含有芳香环、极性官能团和电负性原子,如 P、 N、S 或 O,能够与金属阳离子协同作用,在钢筋表面形 成保护层,抑制腐蚀过程的发展^[4]。但实际混凝土工程 中,阻锈剂与减水剂同时使用,阻锈性能和减水性能常发 生相互干扰^[5]。如能赋予阻锈剂较好的减水效果,将解 决实际工程中减水剂和阻锈剂复配的干扰问题。

通过在阻锈剂分子链中引入减水基团或在减水剂 分子链中引入阻锈基团,可合理解决外加剂的多功能 协同要求。如李崇智等^[6]以氨基酸为阻锈成分,利用 自制的氨基酸羧酸酯封端聚醚大单体与丙烯酸合成了 一种阻锈型聚羧酸减水剂,掺该减水剂的水泥净浆流 动度保持性能好,且在含氯盐的复合溶液中,钢筋失重 率明显减少,混凝土中钢筋没有锈蚀,对钢筋具有较好 的阻锈保护功能。苏亚林^[7]以烯丙基三甲基氯化铵为 阻锈成分,与丙烯酸、甲基烯丙基聚氧乙烯醚反应,合 成了一种阻锈型聚羧酸减水剂,掺入改性减水剂后水 泥净浆流动度均在 280 mm 以上,同时其能有效抑制锈 蚀的发生,减缓钢筋的锈蚀速率。

近几年的文献表明^[8-10],木质素磺酸钠对混凝土 中钢筋具有良好的阻锈效果。因此,本工作选取木质 素磺酸钠作为阻锈成分,将其接枝到异戊烯聚氧乙烯 醚上,并与丙烯酸通过自由基聚合成一种新型木质素 磺酸钠衍生物阻锈剂(LS-PCE),通过电化学阻抗谱和 动电位极化曲线研究其在模拟碱性氯盐环境和砂浆加 速腐蚀环境下对钢筋的阻锈作用效果和机理。

1 试 验

1.1 试材及腐蚀环境

(1)试材 试剂木质素磺酸钠(LS)、异戊烯聚氧 乙烯醚(TPEG-2400)、聚羧酸减水剂(PCE)、丙烯酸 (AA)、过硫酸铵(APS)、抗坏血酸(Vc)、巯基丙酸 (MPA)、环氧氯丙烷(ECH)、三氟化硼乙醚溶液 (BF₃-Et₂O)和氢氧化钠均为分析纯。选用P•O42.5 水泥,其化学成分(质量分数,%)如下:CaO57.94,SiO₂ 17.49,Al₂O₃4.47,Fe₂O₃2.90,MgO3.21,SO₃3.60,Na₂O 0.19,K₂O0.85,其余1.31。

(2) LS-PCE 合成 取 75 g TPEG-2400 于烧杯中加热搅拌至 65 ℃完全溶解,加入催化剂 BF₃-Et₂O,然后用蠕动泵连续滴加 0.5 h 的 ECH,滴加结束后保温
2.0 h,制得中间体(Cl-TPEG)。在 80 ℃下,将 pH 值为
13 的 50 g LS 加入 Cl-TPEG 中间体反应 3.0 h,待冷却

到室温后,即可获得未经聚合的木质素磺酸钠聚醚单体(LS-TPEG)。

取 20 g LS-TPEG 和 80 g TPEG-2400 大单体于 250 mL 的三口烧瓶中,加入一定量的蒸馏水配成溶液,随后加入 0.867 g APS 引发剂,用蠕动泵分别滴加 A 液 (11.03 g AA 与 30.59 g 蒸馏水)和 B 液(0.147 g Vc, 0.311 g MPA 与 34.65 g 蒸馏水),A 液滴加 2.0~2.5 h, B 液滴加 3.0 h,滴加结束后继续保温 1.0 h,即得到 LS-PCE,补加蒸馏水使其含固量为 20%。

(3)模拟腐蚀液环境 模拟腐蚀液是质量分数为 3.5%NaCl的饱和Ca(OH)₂溶液,通过NaCl、Ca(OH)₂ 及蒸馏水配制而成。同时,向模拟液中添加不同掺量 的LS-PCE,配制浓度分别为0,1.428,5.714,11.428 g/L 的阻锈溶液,分别对应固含量为0,0.1%,0.2%,0.4%。 采用自制的碳钢工作电极,其中Q235 碳钢尺寸为 1 cm×1 cm×1 cm,1个面与空气接触,其余面用环氧树 脂封装。测试前,采用400、1 000、2 000 目砂纸逐级打 磨碳钢电极工作面,直至表面光洁。

(4)实际混凝土环境 采用饱和 NaCl 溶液作为加 速腐蚀液,在自制的碳钢电极基础上灌注 1 cm 厚度的 砂浆加工而成,砂浆所有材料质量比为水泥:砂: 水:氯化钠=1.000:3.000:0.500:0.015,所用拌合 水中掺入不同浓度(0,1.428,5.714,11.428 g/L)的阻锈 剂并充分搅拌至均匀,成型后的电极置于标准养护箱 中养护 28 d,再进行相关电化学测试。

1.2 测试分析

(1) FT - IR 红外光谱 取一定量的 PCE、LS 和 LS-PCE试样,依次倒在溴化钾(KBr)窗片上开始测试, 在 Vertex80 傅立叶红外光谱仪上扫描红外吸收光谱 图,扫描范围 0~4 500 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,间隔为 1 cm⁻¹,分辨率为4,扫描背景为空气。

(2)电化学测试 用铂电极作对比电极、饱和甘汞 电极作参比电极,碳钢电极或水泥砂浆碳钢作工作电 极,在室温条件(26 °C)下,用 CHI604E 电化学工作站 进行三电极体系的电化学测试。首先进行开路电位 (*OCP*)的测试。当电位稳定后(直到最后 300 s 内电位 变化不超过 2 mV)再进行交流阻抗谱(EIS)测试,频率 范围 $1 \times (10^{-2} \sim 10^5)$ Hz。最后进行动电位极化曲线 (Tafel)测试,扫描速率 1.67 mV/s,电位范围为开路电 位值±250 mV。

(3) 净浆流动度 将 105 mL 的 LS-PCE 溶液与 300 g 水泥搅拌成水泥净浆, 并参照 GB/T 8077-2012"混凝 土外加剂匀质性试验方法(2)"测试净浆流动度^[11]。

117

(4) 水泥胶砂强度 1 350 g 标准砂、450 g 水泥分 别与 225 mL 浓度为 0, 1.428, 5.714, 11.428 g/L 的 LS-PCE溶液搅拌成水泥胶砂, 并参照 GB/T 17671-1999"水泥胶砂强度检验方法"测试水泥胶砂强度^[12]。

2 结果与讨论

2.1 合成物分子结构

PCE、LS 和合成 LS - PCE 的红外吸收光谱对比见 图 1 所示。其中 PCE 分子在 3 420.1 639.1 101.953 cm⁻¹出现特征吸收峰,分别对应酚羟基伸缩振动、C=O 伸缩振动、C-O-C 对称伸缩振动以及-C-OH 面外弯曲 振动;而LS分子在3438,2936,1644 cm⁻¹处出现特征 吸收峰,分别对应羟基的伸缩振动、C-H伸缩振动吸收 以及 C=O 伸缩振动。LS-PCE 红外光谱图上对应酚羟 基伸缩振动的特征吸收峰位置偏移至3444 cm⁻¹:对应 C=O 伸缩振动的特征吸收峰位置偏移至 1 639 cm⁻¹; 对应 C-H 伸缩振动的特征吸收峰位置偏移至 2 913 cm⁻¹;对应苯环伸缩振动的特征吸收峰位置偏移至 1 642 cm⁻¹;对应-C-OH 面外弯曲振动的特征吸收峰 位置偏移至1101 cm⁻¹。红外吸收光谱对比结果表明 LS-PCE 中含有 PCE 与 LS 的分子特征官能团, PCE 特 征官能团接枝到 LS 分子上,即本试验成功合成木质素 磺酸钠衍生物 LS-PCE。



2.2 模拟腐蚀液环境下阻锈作用

碳钢在添加不同浓度 LS-PCE 阻锈剂的模拟腐蚀 液中的电极交流阻抗谱如图 2。从图 2a 可以看出,所 有电极的 Nyquist 谱表现为一段近似压扁的圆弧,且圆 弧半径随着模拟腐蚀液中 LS-PCE 浓度的增大而增大, 说明高浓度阻锈剂下碳钢电极表面形成的钝化膜或保 护膜更加致密^[13]。从图 2b 可以看出,随着模拟腐蚀液 中 LS-PCE 阻锈剂浓度的增加,碳钢电极的相位角值逐渐增大,低频区的阻抗模值也均逐渐增大,说明 LS-PCE可以有效抑制碳钢的锈蚀,且随着阻锈剂浓度的增加,阻锈效果越好。Nyquist 谱和 Bode 谱均表明碳 钢电极阻锈效果随着模拟腐蚀液中 LS-PCE 浓度的增加而提升,在阻锈剂浓度为 11.428 g/L 时,阻锈效果为 最佳。



图 2 碳钢在含不同浓度 LS-PCE 的模拟腐蚀液中的交流阻抗谱 Fig. 2 AC impedance spectra of carbon steel in simulated corrosion fluid with different concentrations of LS-PCE

采用图 3 等效电路图对测试所得交流阻抗谱结果 进行拟合,所得电化学参数列于表 1。



交流阻抗谱拟合等效电路 Fig. 3 Fitting equivalent circuit diagram of AC impedance spectroscopy in simulated corrosion fluid containing

different concentrations of LS-PCE

表 1 碳钢电极在含不同浓度 LS-PCE 的模拟腐蚀液中交流阻抗谱的拟合参数 Table 1 Fitting parameters of AC impedance spectra of carbon steel electrodes in simulated corrosion fluids containing different concentrations of LS-PCE

$\rho/(g \cdot L^{-1})$	$R_{\rm s}/$ ($\Omega \cdot {\rm cm}^2$)	$\frac{CPE_1}{(\mu F \cdot cm^{-2})}$	n_1	$R_{ m f}/$ ($\Omega \cdot m cm^2$)	$\frac{CPE_2}{(\mu F \cdot cm^{-2})}$	n_2	$R_{ m ct}/$ $(\Omega \cdot { m cm}^2)$	${m \eta}_{ m E}$ /%
0	6.740	58.48	0.910 0	10 850	1 875.000	0.340 0	1 010	-
1.428	6.852	34.41	0.912 2	96 900	12.570	0.542 0	227 300	96.3
5.714	6.883	33.99	0.897 5	156 900	11.830	0.381 8	302 800	97.4
11.428	3.317	19.43	0.243 9	346 700	2.776	0.913 4	639 600	98.8

其中: R_s 为溶液电阻; R_f 为膜电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; CPE_1 由膜电容 C_f 和弥散指数 n_1 组成; CPE_2 由双电层电 容 C_{dt} 和弥散指数 n_2 组成。相应的阻锈效率 η_E 通过式 (1)^[14,15]计算:

$$\boldsymbol{\eta}_{\mathrm{E}} = (R_{\mathrm{p}}, -R_{\mathrm{p}}) / R_{\mathrm{p}}, \qquad (1)$$

式中: $R_p = R_{et} + R_f$, $R_p 和 R_p$, 分别为未添加阻锈剂和添加 阻锈剂后的碳钢电极的极化电阻。

从表1可以看出,随着模拟腐蚀液中LS-PCE 阻锈 剂浓度的增大,*R*_{et}越来越大,说明LS-PCE 浓度的增加 有助于其在碳钢表面与氯离子发生竞争吸附,形成吸附 保护膜,保护碳钢钝化膜的完整性,有效抑制碳钢腐蚀。 同时,当模拟腐蚀液中添加LS-PCE 后,所有浓度下LS-PCE 的阻锈效率均可达 96%以上,表明LS-PCE 在高碱 性氯离子腐蚀环境下表现出良好的碳钢锈蚀抑制效果。

碳钢电极在不同浓度 LS-PCE 阻锈剂腐蚀模拟液 中的动电位极化曲线如图 4 所示。可以发现,溶液中 添加 LS-PCE 阻锈剂后,碳钢电极的阳极极化曲线和阴 极极化曲线均向电流密度减小的方向发生一定程度移 动,表明 LS-PCE 能同时抑制阳极反应和阴极反应,在 电极表面可形成较为完整的吸附膜。



对各浓度 LS - PCE 的模拟腐蚀液中的碳钢电极 Tafel 极化区间进行拟合,得到不同电极的腐蚀电流密 度,相应的阻锈效率 η_{T} 通过公式(2)计算:

$$\boldsymbol{\eta}_{\mathrm{T}} = (J_{\mathrm{corr}} - J'_{\mathrm{corr}}) / J_{\mathrm{corr}}$$
(2)

式中:J'_{cor}为添加阻锈剂后的腐蚀电流密度;J_{cor}为空 白组腐蚀电流密度。相关拟合参数列于表 2,可以看 出,在所有测试浓度下,LS - PCE 的阻锈效率均高于 90%,阻锈效率与阻抗谱拟合结果基本保持一致,表明 在高碱性氯离子腐蚀环境下 LS - PCE 表现出良好的碳 钢锈蚀抑制作用。

表 2 碳钢电极在含不同浓度 LS-PCE 的模拟 腐蚀液中 Tafel 极化拟合参数

 Table 2
 Tafel polarization fitting parameters of carbon

 steel electrode in simulated corrosion fluid containing

 different concentrations of LS-PCE

$\rho/(g \cdot L^{-1})$	$E_{\rm corr}/{ m V}$	$egin{aligned} eta_{\mathrm{c}}/\ &(\mathrm{V}\!\cdot\!\mathrm{dec}^{-1}) \end{aligned}$	$egin{array}{c} eta_{a}/\ (V \cdot dec^{-1}) \end{array}$	$J_{\rm corr}/$ (A·cm ⁻²)	$\eta_{ m T}$ /%
0	-0.574	7.551	8.690	2.557×10^{-6}	-
1.428	-0.462	8.522	4.881	1.829×10^{-7}	92.8
5.714	-0.482	8.349	4.109	1.312×10 ⁻⁷	94.9
11.428	-0.455	9.816	3.178	6.516×10 ⁻⁸	97.5

综合以上电位、阻抗谱和极化曲线测试结果,说明 LS-PCE 在模拟腐蚀液中的阻锈以碳钢表面吸附成膜 作用为主,浓度越高,碳钢表面的吸附膜层越完整致 密,对碳钢钝化膜的保护作用越好,阻锈效果越佳。

2.3 浸泡3d水泥砂浆环境下阻锈作用

添加不同浓度 LS-PCE 阻锈剂的水泥砂浆碳钢电 极在饱和氯化钠溶液中浸泡 3 d 时间下交流阻抗谱如 图 5 所示。从图 5a 可以看出,所有电极均出现 2 段容 抗弧,掺入 LS-PCE 的水泥砂浆碳钢电极,圆弧的半径 较空 白组 增大,电极反应法拉第过程减慢,说明 LS-PCE阻锈剂对碳钢电极能起到一定的锈蚀抑制作 用。从图 5b 可以看出,所有电极均出现 2 个波峰,说

119

明电化学反应过程出现 2 个时间常数, 对应 Nyquist 谱中的 2 段容抗弧; 且随着模拟腐蚀液中 LS-PCE 浓度的 增大, 水泥砂浆碳钢电极的相位角值和低频区的阻抗

模值均逐渐增大,说明 LS-PCE 浓度的增加有助于其在 碳钢表面吸附,在碳钢表面钝化膜破坏-修复竞争过程 中有助于钝化膜的修复过程。





Fig. 5 AC impedance spectrum of cement mortar carbon steel electrode with different concentrations of LS-PCE inhibitor at 3 d

采用图 6 等效电路图对测试所得交流阻抗谱结果 进行拟合,所得电化学参数列于表 3,其中 R_{e} 为水泥砂 浆电阻,相应的阻锈效率 η_{F} 通过式(1)进行计算。

图 7 为添加不同浓度 LS-PCE 阻锈剂的水泥砂浆 碳钢电极在饱和氯化钠溶液中 3 d 动电位极化曲线。 从极化曲线可以看出,水泥砂浆中添加 LS-PCE 阻锈剂 后,碳钢电极的阳极极化曲线和阴极极化曲线均向电 流密度减小的方向发生一定程度移动,表明 LS-PCE 能 同时抑制阳极反应和阴极反应。



图 6 含不同浓度 LS-PCE 的水泥砂浆中 交流阻抗谱拟合等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit diagram of AC impedance spectrum fitting in cement mortar with different concentrations of LS-PCE

表 3 水泥砂浆电极在含不同浓度 LS-PCE 的模拟腐蚀液中交流阻抗谱的拟合参数 Table 3 Fitting parameters of AC impedance spectra of cement mortar electrodes in simulated corrosion fluids containing different concentrations of LS-PCE

$\rho/(g\cdot L^{-1})$	$R_{\rm c}/$ ($\Omega \cdot {\rm cm}^2$)	$\frac{CPE_1}{(\mu F \cdot cm^{-2})}$	n_1	$R_{ m f}$ /($\Omega \cdot m cm^2$)	$\frac{CPE_2}{(\mu F \cdot cm^{-2})}$	n_2	$R_{\rm ct}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$\eta_{ m E}$ /%
0	394.1	335.9	0.620 1	942.7	4 321	0.667 5	13 430	-
1.428	409.6	140.3	0.699 1	3 320.0	673	0.703 2	569 200	97.4
5.714	406.2	136.4	0.722 3	7 335.0	1 178	0.834 5	1 455 000	99.0
11.428	232.6	145.5	0.665 9	13 550.0	935	0.905 0	5 561 000	99.7

对各浓度 LS-PCE 的水泥砂浆碳钢电极 Tafel 极化 区间进行拟合,得到不同电极的腐蚀电流密度,通过公 式(2)可算出相应的阻锈效率 $\eta_{\rm T}$,相关拟合参数列于 表 4。腐蚀电流密度结果表明,所有碳钢电极均发生一 定程度腐蚀,但阻锈剂对已发生锈蚀的碳钢仍有一定 的阻锈作用,在所有测试浓度下,LS-PCE 的阻锈效率 在 90%左右,表明在高碱性饱和氯离子加速腐蚀环境 下 LS-PCE 表现出良好的碳钢锈蚀抑制作用。

表 4 含不同浓度 LS-PCE 的水泥砂浆碳钢 电极中 Tafel 极化拟合参数

Table 4Tafel polarization fitting parameters in cement mortarcarbon steel electrodes with different concentrations of LS-PCE

$\rho/(g\cdot L^{-1})$	$E_{\rm corr}/{ m V}$	$egin{aligned} eta_{\mathrm{c}}/\ &(\mathrm{V}\!\cdot\!\mathrm{dec}^{-1}) \end{aligned}$	$\beta_{a}/(V \cdot dec^{-1})$	$J_{\rm corr}/$ (A·cm ⁻²)	$\eta_{ m T}$ /%
0	-0.930	6.962	3.613	2.447×10^{-5}	-
1.428	-0.859	15.255	8.251	2.657×10^{-6}	89.1
5.714	-0.844	14.794	9.348	2.384×10^{-6}	90.2
11.428	-0.763	14.629	9.232	1.517×10^{-6}	93.8



concentrations of LS-PCE inhibitor at 3 d

2.4 净浆流动度

图 8 给出了 0.35 水灰比下水泥净浆流动度随着 LS、PCE 以及 LS - PCE 掺量的变化趋势。从中可以发 现,3 种减水剂均能有效提升水泥净浆的流动度。在相 同减水剂掺量下,水泥净浆的流动度从小到大依次对 应的减水剂为 LS、LS - PCE 和 PCE,说明 LS - PCE 的减 水效率介于 LS 和 PCE 之间。随着水泥浆中 LS 掺量的 提高,流动度逐渐提升,并在 5.714 g/L 时,即在掺量达 到 0.2%时趋于平稳,说明 LS 存在饱和掺量,该饱和掺 量下水泥净浆的流动度为 160 mm。同样,PCE 也存在 饱和掺量 0.2%,该掺量下对应的流动度为 350 mm。不 同的是,在试验掺量范围内,掺入 LS - PCE 的水泥净浆 流动度—直增大,没有达到减水剂饱和掺量,测试掺量 范围内的极限流动度也为 350 mm,说明 LS - PCE 的极 限减水效率较高。





2.5 水泥胶砂强度

测试所得不同 LS-PCE 掺量的水泥胶砂的 28 d 抗 折强度和抗压强度如图 9 所示。可以发现,试件的抗 折强度和抗压强度呈现出相似的变化规律。当 LS-PCE的浓度不超过 5.714 g/L,试件的抗折和抗压强 度均与基准试样差不多,表明LS-PCE在低掺量下对混 凝土的强度作用微弱;而当 LS-PCE 浓度超过 5.714 g/L后,试件的抗折强度和抗压强度均急速降低,表明 LS-PCE 在高掺量下对混凝土的强度作用显著,这主要 是由于 LS-PCE 的引气作用导致。结合电化学测试结 果,取 90%阻锈效率下对应的 LS-PCE 的掺量,水溶液 中浓度介于 1.428 g/L 和 5.714 g/L,该掺量范围的 LS-PCE对于力学强度均不会造成显著影响,即混凝土 采用1.428~5.714 g/L 的 LS-PCE 的溶液拌合,能够对 混凝土中钢筋锈蚀起到良好的抑制作用,同时硬化后 的混凝土强度基本保持不变。



图 9 不同 LS-PCE 掺量下水泥胶砂抗折强度和抗压强度 Fig. 9 Flexural strength and compressive strength of rubber sand under different LS-PCE dosages

3 结 论

(1)随着碱性氯盐腐蚀液中 LS-PCE 浓度升高,碳 钢电极阳极电化学反应和阴极电化学反应均得到抑 制,表明LS-PCE可同时在钝化膜和铁表面吸附成膜, 表现为一种混合型阻锈剂,LS-PCE可以有效抑制模拟 海水氯盐环境下工作的钢筋混凝土结构锈蚀。

(2)在氯盐加速腐蚀环境下,水泥砂浆中的碳钢发 生锈蚀,LS-PCE 能与氯离子发生竞争吸附,吸附在碳 钢阳极活性位点成膜,同时与腐蚀中间产物发生作用, 降低碳钢腐蚀反应速率,表明对混凝土中已经发生锈 蚀的钢筋依然有很强的保护作用。

(3)木质素磺酸钠经过分子结构改性后,阻锈效率 略有降低,减水性能显著提升,在混凝土中单独掺入 LS-PCE既可以对氯盐腐蚀环境下的钢筋起到足够的 阻锈作用,又能兼顾混凝土的流动性和力学性能,实现 木质素磺酸钠衍生物多功能协同,满足绝大多数海洋 工程设计和施工要求。

[参考文献]

 周 玲. 钢筋混凝土结构的腐蚀及防治措施[J]. 中国建 材科技, 2013, 29(2): 30-32.

ZHOU L. Corrosion and prevention measures of reinforced concrete structures [J]. China Building Materials Science and Technology, 2013, 29(2): 30–32.

- [2] HUET B, L'HOSTIS V, MISERQUE F, et al. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 172-180.
- [3] FENG X, ZUO Y, TANG Y, et al. The degradation of passive film on carbon steel in concrete pore solution under compressive and tensile stresses [J]. Electrochimica Acta, 2011, 58: 258-263.
- FENG L, YANG H, WANG F. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca (OH)₂ solution [J]. Electrochimica Acta, 2011, 58: 427-436.
- [5] 郭登峰,刘 红,刘 准. 混凝土减水剂研究现状和进展[J]. 混凝土, 2010, 7: 79-82.
 GUO D F, LIU H, LIU Z. Research status and progress of concrete water reducing agent [J]. Concrete, 2010, 7: 79-82.
- [6] 李崇智,章 超,樊德庆.阻锈型聚羧酸减水剂ZX-PCE的研制及其性能[J].混凝土,2018(8):133-135.
 LI C Z, ZHANG C, FAN D Q. Development and properties of ZX-PCE water reducing agent with inhibiting polycarboxylic acid[J].Concrete, 2018(8): 133-135.
- [7] 苏亚林.功能性聚羧酸减水剂的合成与性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2019.

SU Y L. Synthesis and properties of functional polycarboxylic

acid water reducing agent [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019.

121

- [8] WANG Y, ZUO Y. Adsorption and inhibition behavior of calcium lignosulfonate on steel in NaCl+ Ca(OH)₂ solutions with different pH values[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11: 6 976-6 992.
- [9] LI J, LIU W, XIE W. Influence of sodium lignosulfonate on the corrosion-inhibition behavior of Q235 steel in simulated concrete pore solutions[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15: 7 136-7 151.
- [10] 王怡珊. 模拟混凝土孔隙液中几种有机缓蚀剂在碳钢表 面吸附及缓蚀行为研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
 WANG Y S. Adsorption and corrosion inhibition of several organic inhibitors on carbon steel in simulated concrete pore solution[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [11] GB/T 8077-2012, 混凝土外加剂匀质性试验方法[S].
 GB/T 8077-2012, Test methods for homogeneity of concrete admixtures[S].
- [12] GB/T 17671-1999,水泥胶砂强度检验方法(ISO法)
 [S].
 GB/T 17671-1999, Strength test method for cement glue sand(ISO method)[S].
- [13] LIN B, TANG J, WANG Y, et al. Study on synergistic corrosion inhibition effect between calcium lignosulfonate(CLS) and inorganic inhibitors on Q235 carbon steel in alkaline environment with Cl⁻[J]. Molecules, 2020, 25(18): 4200.
- [14] 马 麒,蔡景顺,穆 松,等.有机氨基醇阻锈剂在混凝土 模拟孔隙液和砂浆试块中对钢筋的阻锈作用[J].中国腐 蚀与防护学报,2021,41(5):659-666.
 MA Q, CAI J S, MU S, et al. Rust inhibitor of organic aminoalcohol rust inhibitor on steel bars in concrete simulated pore fluid and mortar test block[J].Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021,41(5):659-666.
- [15] SHALABI K, NAZEER A A. Ethoxylates nonionic surfactants as promising environmentally safe inhibitors for corrosion protection of reinforcing steel in 3.5% NaCl saturated with Ca(OH)₂ solution[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1 195: 863-876.

[编校:郑 霞]

欢迎赐稿! 欢迎订阅! 欢迎刊登广告!