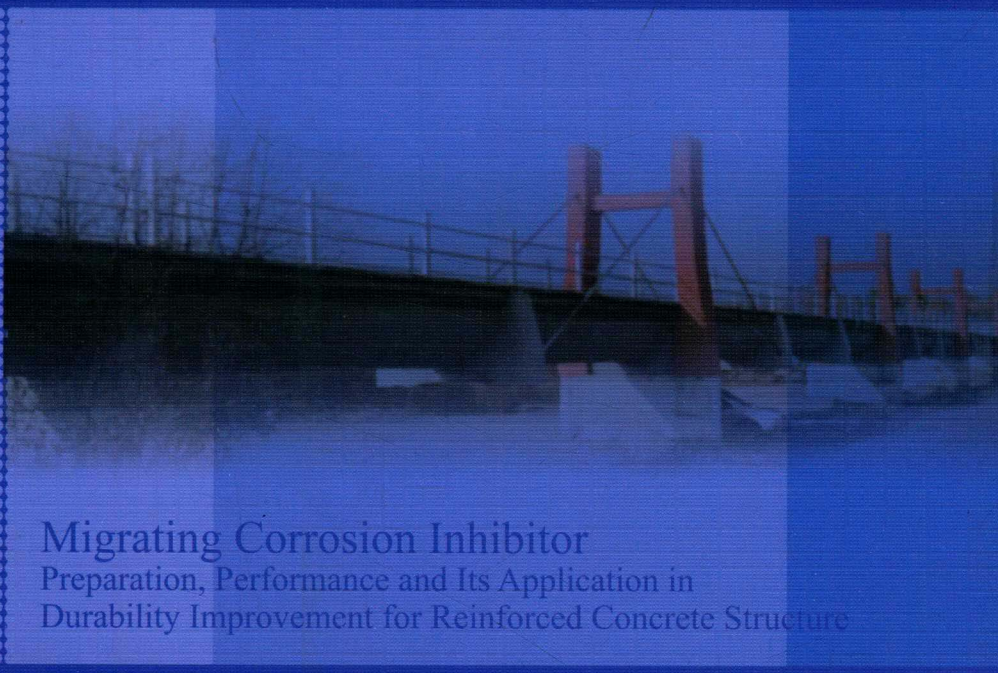
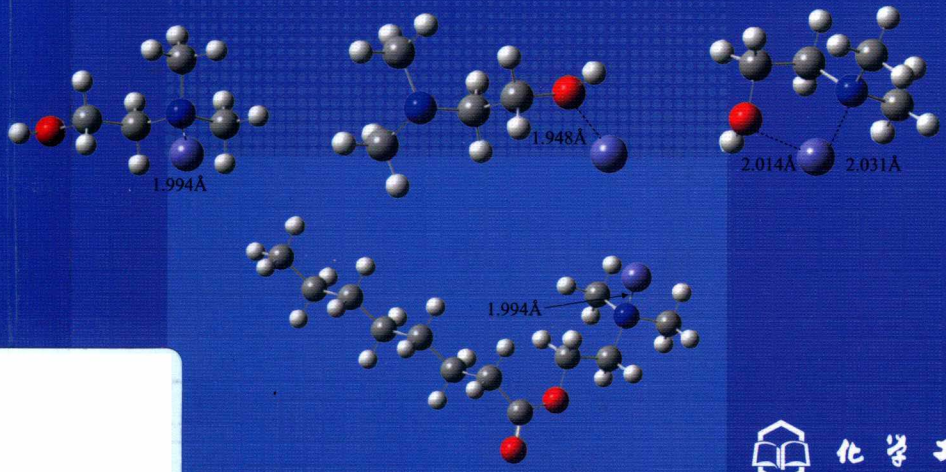


Migrating Corrosion Inhibitor
Preparation, Performance and Its Application in
Durability Improvement for Reinforced Concrete Structure

迁移性阻锈剂

——制备、性能及其在混凝土结构耐久性提升中的应用

• 刘志勇　编著



化学工业出版社

国家自然科学基金（51278443）资助

Migrating Corrosion Inhibitor
Preparation, Performance and Its Application in
Durability Improvement for Reinforced Concrete Structure

迁移性阻锈剂

——制备、性能及其在混凝土结构耐久性提升中的应用

刘志勇 编著

化学工业出版社
·北京·

本书主要介绍了迁移性阻锈剂及其在混凝土结构中的应用研究进展，包括迁移性阻锈剂的分子设计与组成设计，迁移性阻锈剂（MCI）在氯盐溶液与在混凝土中的传输阻锈性能，多角度分析了MCI阻锈机制，建立了饱和条件下MCI在混凝土中的传输模型并运用多种方法对传质过程进行表征，同时实现了饱和条件下MCI在混凝土中传输过程的计算机模拟与数值计算；在保证传质效率和阻锈效果的基础上，实现了MCI的性能优化。应用传输模型建立了修复含氯盐混凝土中锈蚀钢筋的量化关系并编制MCI应用软件，应用软件计算了使混凝土结构中锈蚀钢筋需要的MCI涂覆量。最后给出了MCI在现役水工混凝土结构耐久性修复工程中的应用实例。

本书可供土木工程、水利工程、材料科学与工程等专业的科研人员、设计和施工技术人员参考，也可供相关专业研究生、本科生学习拓展。

图书在版编目（CIP）数据

迁移性阻锈剂：制备、性能及其在混凝土结构耐久性提升中的应用/刘志勇编著. —北京：化学工业出版社，2016.12

ISBN 978-7-122-28336-8

Ⅰ.①迁… Ⅱ.①刘… Ⅲ.①混凝土-防锈剂-研究 Ⅳ.①TU528.042

中国版本图书馆CIP数据核字（2016）第253506号

责任编辑：刘丽菲　　文字编辑：颜克俭

责任校对：宋　玮　　装帧设计：韩　飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号　邮政编码100011）

印　　刷：北京市振南印刷有限责任公司

装　　订：北京国马装订厂

710mm×1000mm　1/16　印张13¾　彩插1　字数266千字　2017年5月北京第1版第1次印刷

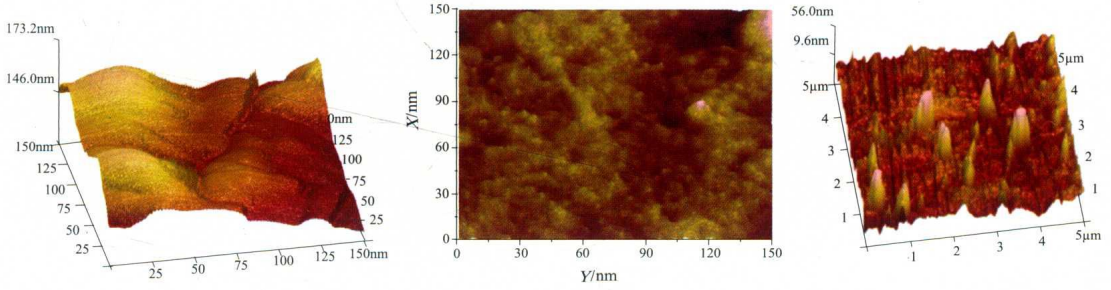
购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899

网　　址：http://www.cip.com.cn

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

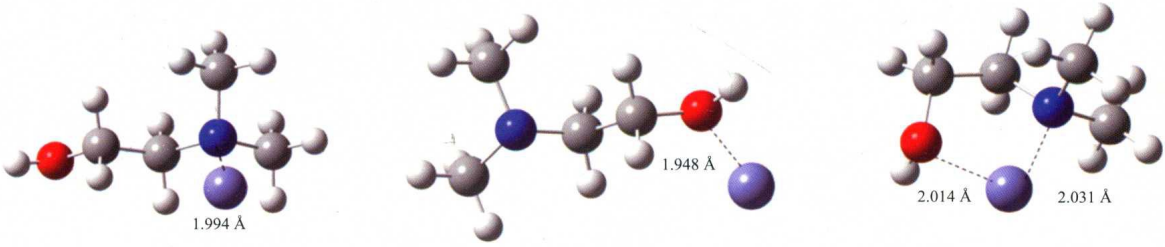
定　　价：68.00元

版权所有　违者必究



(a) 对照组　　(b) C12组　　(c) PCI-2015组

图3.17　添加不同M.Cl的1.0% NaCl 溶液中钢筋表面形貌图



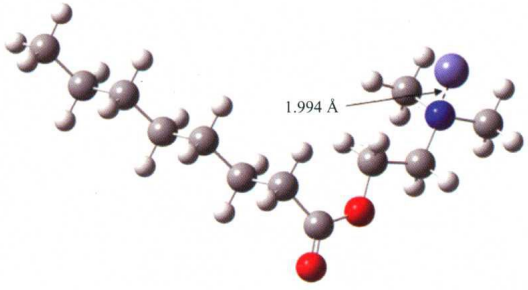
259.2 kJ/mol
DMEA-N-Fe

231.2 kJ/mol
DMEA-O-Fe

295.9 kJ/mol
DMEA-O-Fe-N

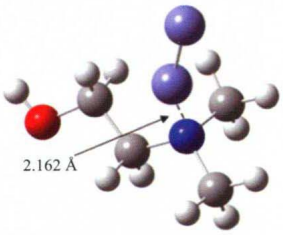
图3.23　DMEA-N-Fe、DMEA-O-Fe和DMEA-N-Fe-O的优化结构

（其中：碳原子为浅黑色，氢原子为浅灰色，氧原子为红色，氮原子为深蓝色，铁原子是浅紫色。余图中原子颜色同此图。）

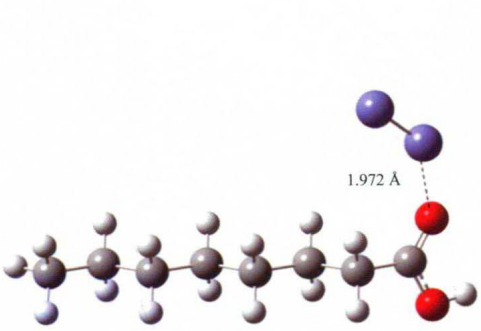


265.8 kJ/mol
DMEA-OA-N-Fe

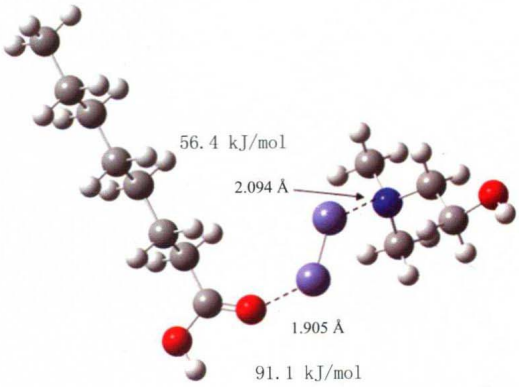
图3.24　DMEA-OA-N-Fe的优化结构



71.5 kJ/mol
DMEA-N-Fe-Fe

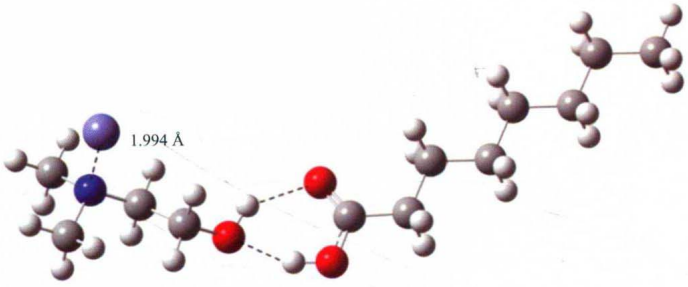


106.6 kJ/mol
OA-O-Fe-Fe



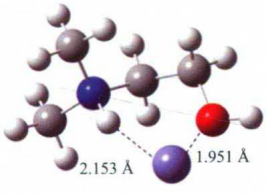
91.1 kJ/mol
DMEA-N-Fe-Fe-O-OA

图3.25　DMEA-N-Fe-Fe和DMEA-N-Fe-Fe-OA的优化结构



266.31 kJ/mol
OA-DMEA-N-Fe

图3.26　OA-DMEA-N-Fe的优化结构



260.0 kJ/mol
H-DMEA-O-Fe

图3.27　H-DMEA-O-Fe的优化结构

前言

FOREWORD

钢筋锈蚀是导致混凝土结构耐久性退化的主要原因，处于海洋环境和撒除冰盐的混凝土结构中钢筋很容易遭受氯盐腐蚀，因钢筋锈蚀引起混凝土结构过早破坏已成为世界各国普遍关注的灾害。腐蚀后的钢筋混凝土结构不仅承载力降低，而且由于钢筋体积膨胀使保护层混凝土开裂，不但威胁结构安全，而且会降低服役寿命，大量结构不得不因此被拆除或重建，造成重大的经济损失及资源与能源的浪费。我国海岸线较长，跨海大桥和海底隧道建设正蓬勃发展，北方地区的道路桥梁仍大量使用氯盐作为除冰盐，目前工程中存在的腐蚀状况令人担忧，未来潜在的威胁更不可低估。寻找能够有效阻止或减缓严酷环境下混凝土结构中钢筋锈蚀的方法已成为当今世界的热点问题。防止混凝土结构中的钢筋过快锈蚀和使初锈钢筋得以修复就成为混凝土结构耐久性保持及提升研究和应用中的一个重要课题，这对于社会经济与环境资源的可持续发展具有重要意义。

使用钢筋阻锈剂是混凝土结构防腐的一种公认有效的措施，对新建工程在新拌混凝土以外加剂形式加入，但对于现役混凝土结构中钢筋防护修复则显得较为困难，传统的“不上药”结构加固方式对于锈蚀钢筋持续发展无能为力。将有机阻锈剂应用于现役混凝土结构中进行钢筋防护源于美国，由于可通过混凝土孔隙以液相和气相扩散到钢筋表面形成吸附膜产生阻锈效果，因而命名为迁移性阻锈剂（MCI）或渗透性阻锈剂（PCI）。经过多年研究和工程实践，国际上已经确认是一种有效的腐蚀控制方法。目前国外的 MCI 在我国有应用，但因价格十分昂贵难以为广大市场接受；同时也由于某些产品在混凝土中传输效率有限，国际上尚无 MCI 应用于修复损伤混凝土结构的定量化方法，且缺乏有针对性的适于现场测试的相关标准和技术规程，在一定程度上影响了 MCI 技术推广和健康发展。因此研究基于 MCI 在混凝土中定量化传输模型与传质表征、基于传质和阻锈效率分析的 MCI 设计制备技术及相关防护与修复机理等方面的研究显得十分必要，发展具有自主知识产权的新一代低成本绿色化迁移性阻锈剂就成为一项艰巨而重要的任务。

本书结合作者及团队多年来对迁移性阻锈剂的研究工作成果，系统地介绍了这一领域国内外研究现状与新进展，在研究中得到了东南大学材料科学与工程学

院孙伟院士和缪昌文院士的关心、支持与帮助，受到了山东省自然科学基金、广西科技厅攻关项目以及国家自然科学基金（51278443）等项目的资助，作者在此表示衷心的感谢。同时在工程应用中得到了水利部948项目支持和吉林省水科院郑铎总工程师、周继元研究员以及广西水科院吴保泓总工等人的协助，写作中参考了大量国内外同行发表的研究成果和论著，特别是研究生王子潇、于蕾、杨维斌、王坤荣、宋宁、熊远亮、王玉帅、户广旗、李明利等同学协助了编写工作，王子潇负责部分章节的编辑工作并精心绘制了图表，作者在此向团队成员一并表示诚挚的谢意。

本书共分8章，重点介绍了迁移性阻锈剂（MCI）的分子与组成设计原理、MCI在钢材表面的吸附行为及表征、MCI在混凝土中的传输模型与传质过程、MCI修复锈蚀钢筋机理及临界状态方程与计算机软件、表面涂覆MCI对含氯盐钢筋混凝土耐久性的影响，最后列举了MCI应用于严酷环境下工程或设备防护与修复的典型案例。如果本书能够为从事相关工作的同行提供参考和借鉴，特别是能够为推动我国严酷环境下混凝土结构耐久性防护修复与提升技术的发展起到一点作用的话，作者则将会感到非常欣慰。

鉴于作者水平有限、编写时间仓促，书中难免出现不当之处，敬请读者批评指正。

作者

2017年1月于烟台大学

目录

CONTENTS

1 绪论 1

1.1 阻锈剂的定义与分类 …… 2
1.2 迁移性阻锈剂（MCI）的产生与发展 …… 4
1.3 迁移性阻锈剂的评价方法 …… 5
1.4 迁移性阻锈剂应用研究进展 …… 7
参考文献 …… 11

2 迁移性阻锈剂的分子与组成设计原理 16

2.1 有机阻锈剂设计基础 …… 16
2.1.1 有机化合物的酸碱理论 …… 16
2.1.2 有机化合物的电子效应 …… 17
2.1.3 有机化合物的官能团结构 …… 17
2.1.4 有机阻锈剂的作用原理 …… 19
2.2 MCI 分子与组成设计 …… 21
2.2.1 MCI 分子设计 …… 25
2.2.2 MCI 组成设计 …… 26
参考文献 …… 28

3 迁移性阻锈剂在钢材表面吸附行为表征及机理分析 30

3.1 MCI 在氯盐溶液中的阻锈性能 …… 30
3.1.1 MCI 阻锈性能测试方法 …… 30
3.1.2 电化学分析 MCI 阻锈性能 …… 37
3.2 MCI 在钢材表面的吸附与表征 …… 40
3.2.1 吸附的基本理论 …… 40

3.2.2 MCI 在钢材表面的吸附等温式 …… 42
3.2.3 MCI 在钢材表面吸附热力学分析 …… 47
3.2.4 MCI 在钢材表面吸附形貌分析——AFM …… 49
3.2.5 MCI 在钢材表面元素分析——XPS …… 53
3.3 MCI 的量子化学分析与阻锈修复机理 …… 58
3.3.1 阻锈剂的量子化学研究进展 …… 58
3.3.2 量化计算的方法和模型 …… 58
3.3.3 量化计算结果与阻锈机理分析 …… 59
参考文献 …… 62

4 迁移性阻锈剂在混凝土中传输性能及表征 69

4.1 混凝土的微结构 …… 69
4.1.1 集料相的微结构 …… 69
4.1.2 水化水泥浆体中的固相 …… 70
4.1.3 水化水泥浆体中的水 …… 71
4.1.4 水化水泥浆体中的孔结构 …… 71
4.1.5 水化水泥浆体与集料的界面结构 …… 73
4.2 水分在混凝土中的传输 …… 74
4.2.1 介质传输基本理论 …… 73
4.2.2 水分在混凝土中的传输机理 …… 78
4.2.3 水分传输模型 …… 79
4.3 MCI 在混凝土中的传输模型 …… 81
4.3.1 传输方程 …… 82
4.3.2 传输试验与数值模拟 …… 85
4.3.3 影响 MCI 传输的因素分析 …… 101
4.3.4 优化后 MCI（PCI-2015） 的传输性能 …… 103
4.4 MCI 在混凝土中的传输性能及表征 …… 106
4.4.1 饱和 MCI（PCI-2015） 一维渗透及凯氏定氮法 …… 106
4.4.2 饱和 MCI（PCI-2016） 一维渗透的核磁成像技术 …… 108
4.4.3 表面涂覆（不饱和） MCI 在混凝土中的传输性能表征 …… 110
参考文献 …… 111

5 应用迁移性阻锈剂修复含氯盐混凝土中钢筋量化模型及软件 115

5.1 MCI修复含氯盐砂浆中锈蚀钢筋量化关系 …… 115
5.1.1 砂浆中钢筋腐蚀电流测试 …… 115
5.1.2 砂浆试件中游离氯离子含量测试 …… 118
5.1.3 计算钢筋界面区MCI浓度 …… 119
5.1.4 多元非线性回归分析方法 …… 121
5.1.5 量化关系建立 …… 123
5.2 MCI计算软件编制 …… 127
5.2.1 软件开发过程 …… 127
5.2.2 软件操作与计算界面介绍 …… 132
参考文献 …… 135

6 表面涂覆迁移性阻锈剂在修复含氯盐混凝土中钢筋的应用研究 137

6.1 MCI应用软件的试验验证 …… 137
6.1.1 试验原材料与配合比 …… 137
6.1.2 MCI应用软件计算结果 …… 138
6.1.3 表面涂覆计算MCI涂覆量混凝土中钢筋锈蚀分析 …… 139
6.2 表面涂覆定量MCI对混凝土中钢筋锈蚀的影响 …… 146
6.2.1 钢筋LPR和I_{corr}的变化 …… 146
6.2.2 钢筋EIS的变化 …… 148
6.3 表面涂覆MCI对混凝土氯离子扩散系数的影响 …… 153
6.4 盐水浸烘条件下MCI对混凝土中钢筋防护性能及锈蚀表征 …… 154
6.4.1 三维测量技术及在钢筋锈蚀表征中的应用 …… 154
6.4.2 钢筋表面锈蚀面积表征的试验研究 …… 157
6.4.3 锈蚀钢筋横截面积分布规律 …… 160
6.4.4 MCI防护效果评价 …… 163
参考文献 …… 163

7 迁移性阻锈剂对使钢筋锈蚀氯离子阈值及服役寿命的影响 165

7.1 混凝土中钢筋锈蚀机理探讨 …… 165
7.1.1 钢筋电化学腐蚀的基本条件 …… 165
7.1.2 混凝土中钢筋腐蚀机理 …… 165
7.2 混凝土中使钢筋脱钝化氯离子临界值研究进展 …… 169
7.3 MCI与使钢筋脱钝化、再钝化的氯盐浓度的关系 …… 176
7.3.1 MCI浓度与临界氯盐浓度的相关关系 …… 177
7.3.2 氯盐浓度与MCI修复浓度的相关关系 …… 178
7.4 混凝土结构服役寿命问题 …… 179
7.4.1 海工混凝土服役寿命计算方法 …… 179
7.4.2 氯离子阈值浓度对混凝土结构服役寿命的影响 …… 182
7.4.3 混凝土结构耐久性提升技术应用指南 …… 183
参考文献 …… 185

8 迁移性阻锈剂的工程应用 191

8.1 MCI在混凝土结构耐久性修复工程中的应用 …… 191
8.1.1 MCI修复加固施工方法 …… 191
8.1.2 MCI在水利渡槽耐久性修复工程中的应用 …… 193
8.1.3 MCI在电网建设工程耐久性提升中的应用 …… 197
8.2 MCI在灌浆中的应用 …… 199
8.2.1 预应力钢索及其防护 …… 199
8.2.2 灌浆料 …… 200
8.2.3 MCI在预应力拉索灌浆工程中的应用 …… 202
8.3 聚合物水泥基防腐钢筋涂层在沿海混凝土结构中的应用 …… 203
8.3.1 防腐涂层及涂装工艺 …… 203
8.3.2 涂层在钢筋防护工程中的应用 …… 204
参考文献 …… 207

1 绪 论

海洋环境和撒除冰盐混凝土结构中钢筋很容易遭受氯盐腐蚀，腐蚀后的混凝土结构耐久性和使用寿命会大为降低，多年来围绕提高氯盐环境下混凝土结构耐久性这一重大问题，国内外科学家和工程专家进行了不懈的努力，开展了大量卓有成效的研究工作，并且在大型和超大型混凝土结构工程的应用中取得了显著成绩；但是由于混凝土工程的复杂性，混凝土中孔隙与裂缝的存在不可避免地引起环境中的氯离子不断迁移到结构内部，使得许多混凝土结构中的钢筋在较短时间内锈蚀甚至引起混凝土结构顺筋开裂，不仅危害结构安全，也带来了巨大的经济损失，甚至成为经济发展的沉重包袱；调查表明海岸线长和冬季大量使用化冰盐的国家和地区，混凝土结构中钢筋腐蚀破坏特别突出，美国在这方面的问题最为明显，教训也很深刻。我国海岸线较长，内陆西北地区还有大范围的盐碱地，西部及北方地区的道路桥梁正在大量使用氯盐作为化冰盐，而在我国因氯盐引起的钢筋锈蚀破坏已经造成了很大的危害，目前大量实际工程中存在的严重腐蚀状况令人担忧，未来潜在的威胁更是不可低估，因此防止混凝土结构中的钢筋过快锈蚀就成为混凝土结构耐久性研究的重点。

针对氯盐环境下混凝土结构耐久性存在的问题，新建工程大都采用高强或高性能混凝土来实现混凝土抗渗性和耐久性的提升，其主要技术手段是降低水胶比和掺加超细活性矿物粉体；但是随着水胶比的大幅度降低，混凝土中的水分急剧减少，造成了混凝土中水泥水化严重缺水，从而引发混凝土自收缩和早期裂缝增加等问题，使得实际施工过程中要实现无裂缝的混凝土结构十分困难，因而在不采用有效的纤维抑裂技术时实际上在提高强度的同时难以大幅度提升混凝土结构的使用寿命，出现了强度和耐久性非同步增长的问题；大量工程实践也表明在撒除冰盐及海洋严酷环境下单靠采用低水胶比混凝土本身不足以实现混凝土结构100年以上的使用寿命。为避免混凝土早期开裂，近年来在各种工程中大量采用减缩防裂剂以及各种纤维正好说明了这一问题。由于混凝土结构使用寿命的第一阶段实质上是保护层内的钢筋免于外界环境有害介质侵害使其脱钝化所持续的时间延长，这一阶段也是混凝土结构使用寿命的主要部分。混凝土的耐久性失效即是有害介质从混凝土表面向内迁移从而引发钢筋锈蚀的过程，因此强化近表面区

域混凝土的性能，将会有效提高混凝土抵抗环境介质侵蚀的能力，无疑是以较低的代价提升混凝土耐久性和使用寿命的合理途径，因此对恶劣环境下大型混凝土结构表面进行涂覆和防水处理就显得十分必要。

混凝土结构耐久性提升中另一个十分重要的手段就是采用钢筋阻锈剂，阻锈剂能在钢筋表面形成一层致密的保护膜，提高钢筋脱钝化的氯离子阈值浓度，从而有效延长混凝土结构使用寿命。对于新建混凝土结构，可以将阻锈剂与减水剂复合，在提高混凝土抗氯离子渗透能力的同时提高氯离子引发钢筋锈蚀的阈值浓度，从而达到提升混凝土结构耐久性和使用寿命的目的。对于已建成的混凝土结构，过去主要通过电化学脱盐对已渗入混凝土内部的氯离子进行脱除，其原理是采用直流电源在钢筋混凝土内部形成电场，作为阴离子的氯离子在电场作用下从钢筋周围不断迁移到接正极的表层混凝土及电解液中，使钢筋周围的氯离子含量下降。这种方法已经研究多年，但应用不普遍，主要原因除脱除时间较长（一般十几天到几十天）、氯离子不能完全脱除（脱出的氯离子只有总量的 20%～50%）以及湿作业较为繁琐等问题外，更重要的是电化学脱盐过程大大弱化了钢筋与混凝土间的界面黏结力，使钢筋混凝土结构承载力降低，因而达不到应有的提高结构使用寿命的目的。使受氯盐污染的老混凝土结构中钢筋再钝化的另一种方法就是在混凝土表面涂覆钢筋阻锈剂，这种阻锈剂通过自然扩散或电化学渗透的方法迁移进入混凝土内部并到达钢筋表面使钢筋再钝化，从而实现混凝土结构耐久性的保持和提升。

随着我国经济的快速发展，一大批设计寿命在 100 年以上的大型和超大型混凝土结构工程已经建成或正在实施，未来大型或超大型跨海大桥或海底隧道等基础设施建设工程还将大规模展开，如何以简单、经济、高效、无损的方式有效保持和提升新建和已建成混凝土结构的耐久性和使用寿命是摆在我们面前紧迫而艰巨的任务，解决好这个问题对于我国在基础设施建设上少走弯路、提高投资效益、消除使用过程的安全隐患、降低维修费用、为后代少留包袱、走可持续发展之路具有极其重要的现实意义。开展迁移性阻锈剂组成、结构与性能的相关性研究，阻锈剂在钢筋表面吸附特性与阻锈机理以及阻锈剂对混凝土性能影响和在混凝土中迁移性能研究，设计制备出高效、可靠、适用、环保的迁移型阻锈剂，无论对于严酷环境下新建混凝土结构耐久性提升，还是已建成混凝土结构耐久性修复都具有重要的理论和实际意义。

1.1 阻锈剂的定义与分类

阻锈剂通常又称为缓释剂，它是通过与金属的一系列物理化学作用抑制金属腐蚀发生的一类添加剂。其种类繁多，应用广泛，可按化学成分、作用机理、保护膜特征、物理状态以及在金属表面上吸附力的性质进行分类。

按化学成分可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两种。①无机缓蚀剂：无机缓蚀剂是使金属表面发生化学变化，即所谓发生钝化作用以阻止阳极溶解的过程，典型的物质有聚磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐等。②有机缓蚀剂：有机缓蚀剂是在金属表面进行物理或化学吸附，从而阻止腐蚀性物质接近金属表面的有机物，典型的物质有含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫有机化合物以及胺基、羧基、杂环化合物等。

按作用机理可分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂。①阳极型缓蚀剂（也称阳极抑制型缓蚀剂）：阳极型缓蚀剂能抑制阳极反应，通常是使缓蚀剂的阴离子移向金属表面，导致金属发生钝化，典型的物质有铬酸盐、重铬酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐、硅酸钠、磷酸钠、苯甲酸钠等。②阴极型缓蚀剂（也称阴极抑制型缓蚀剂）：通常是阳离子移向阴极表面，并形成化学或电化学的沉淀保护膜抑制金属腐蚀，典型的物质有酸式碳酸钙、聚磷酸盐、硫酸锌、氯化砷、氯化锑、硫酸铋以及多数有机缓蚀剂。③混合型缓蚀剂（也称混合抑制型缓蚀剂）：混合型缓蚀剂对阴、阳极过程同时起抑制作用，虽然腐蚀电位变化不大，但腐蚀电流减少很多，典型的物质有含氮有机化合物，含氮、硫无机化合物。按缓蚀剂在金属表面形成的保护膜的种类，可分为氧化型膜缓蚀剂、吸附型膜缓蚀剂、沉淀型膜缓蚀剂和反应转化型膜缓蚀剂。a. 氧化型膜缓蚀剂直接或间接氧化被保护的金属，在其表面形成金属氧化物薄膜，阻止腐蚀反应的进行，如铬酸盐、重铬酸盐、亚硝酸盐等；b. 吸附型膜缓蚀剂分子中有极性基团，能在金属表面吸附成膜，并由其分子中的疏水基团来阻碍水和去极性剂达到金属表面，保护金属，如胺类和杂环化合物等；c. 沉淀型膜缓蚀剂本身是水溶性的，但与腐蚀环境中共存的其他离子作用后，可形成难溶于水或不溶于水的沉积物膜，对金属起保护作用，如聚磷酸盐、锌盐、硅酸盐等；d. 反应转化型膜是由缓蚀剂、腐蚀介质和金属表面通过界面反应或转化作用而形成的，依靠这种作用起缓蚀作用，如炔类衍生物、缩聚物和聚合物。

按物理状态分为油溶性缓蚀剂和水溶性缓蚀性。①油溶性缓蚀剂。油溶性缓蚀剂只溶于油而不溶于水，这类化合物分子中存在着极性基团，从而可以被吸附在金属表面形成隔绝层，防止金属被腐蚀，典型的物质有羧酸及其皂类、酯类、胺类及含氮有机化合物、磺酸盐及含硫有机化合物等。②水溶性缓蚀剂。水溶性缓蚀剂只溶于水而不溶于油，常用在各种水基工作介质中，能防止水对铸铁、钢、铜各种合金的腐蚀，典型的物质有无水碳酸钠、亚硝酸钠、硅酸钠、苯并三氮唑、尿素等；按物理状态缓蚀剂也可分为挥发性缓蚀剂和非挥发性缓蚀剂，非挥发性缓蚀剂大多应用于液体介质中，而且必须用金属直接接触才能起到缓蚀作用，所以又叫接触型缓蚀剂，而挥发型缓蚀剂主要应用于气体介质中，以气相状态保护金属，所以又叫气相缓蚀剂，气相缓蚀剂具有一定的蒸气压，不同物质在常温下具有不同挥发性，自动挥发出来的气体充满整个容器中，并在金属表面附

着起保护金属的作用，如亚硝酸二环己胺、碳酸环己胺、苯并三氮唑等[1~3]。按在金属表面上吸附作用力的性质和强弱不同可分为物理吸附和化学吸附两大类，物理吸附速度快但具有可逆性，是由阻锈剂分子与金属表面产生的电荷之间的静电引力或范德瓦耳斯力而引起的，而化学吸附是阻锈剂分子中含 O、N 等中心原子的极性基团与金属原子形成配位键而吸附在金属表面，吸附速度稍慢但具有好的稳定性和耐久性。

1.2 迁移性阻锈剂（MCI）的产生与发展

在混凝土中应用钢筋阻锈剂开始于 20 世纪 50 年代的苏联，主要用于防护除冰盐对钢筋的锈蚀；日本在 20 世纪 70 年代大量使用阻锈剂，主要用于防止海砂对钢筋的锈蚀作用。与其他方法如环氧涂覆钢筋相比，使用阻锈剂不仅在成本和效果方面具有优势，而且它均匀分布使得钢筋表面得到均匀保护。传统阻锈剂主要是亚硝酸钙，这种阳极型阻锈剂不仅对人体和环境有较大毒害，而且长期使用过程中受雨水和环境水的影响不断侵出，当 $[NO_2^-]/[Cl^-]$ 比值降低到临界值以下时，阳极型阻锈剂不仅不会对钢筋起保护作用甚至加速钢筋锈蚀，因而存在很大的使用风险，而且由于这些无机盐会加速混凝土凝结硬化，在夏季大体积混凝土施工时会遇到很多困难。目前许多发达国家基本上限制或停止使用这类阻锈剂[4]。与之相适应的有机阻锈剂得到很大发展，特别是气相缓蚀剂（Vapor Phase Inhibitor）作为一种挥发性缓蚀剂，无须考虑金属的形状和结构，在挥发性缓蚀剂气体密封的空间内可在不直接接触金属情况下使金属表面、内腔甚至缝隙部位都能得到较长时间的保护，且由于包装工艺简单、使用方便、成本较低，得到了广泛应用，特别是多年来以亚硝酸二环己胺为代表的气相缓蚀剂对钢铁制品有长期防锈能力和优良抗盐雾性，使之在军械器材和机电产品防锈包装材料中必不可少，其他如亚硝酸二异丙胺、碳酸环己胺、铬酸二环己胺、磷酸二环己胺与磷酸环己胺以及一些有机酸的铵盐和酯类、有机杂环化合物、有机胺和无机酸盐等也是常用的气相缓蚀剂，如噻唑类衍生物、苯并三氮唑类衍生物、吗啉类衍生物、硫脲衍生物等都具有很好的气相缓释效果，表 1.1 列出了常用气相缓蚀剂及其不同温度下的蒸气压。美国最早认识到这种气相缓蚀剂可通过混凝土孔隙渗透到保护层内钢筋表面，由于多为混合型阻锈剂，且在混凝土中表现出一定的憎水效果，不易被雨水或环境水侵出，而逐渐成为一种很有发展潜力的安全型阻锈剂。经过多年的研究和工程应用实践，欧洲标准化委员会确认使用这类阻锈剂是一种有效的腐蚀控制方法[5]。由于这类阻锈剂通过混凝土孔隙中以气相和液相扩散到钢筋表面形成吸附膜产生阻锈作用，因而将这种阻锈剂命名为迁移性阻锈剂 MCI（Migrating Corrosion Inhibitors）。表 1.2 为国外主要公司开发和使用阻

锈剂的发展概况[6]。

表 1.1 常用气相缓蚀剂及其不同温度下的蒸气压（21℃）

名　称	蒸气压/Pa	名　称	蒸气压/Pa
环己胺	＞133	亚硝酸环己胺	0.36
碳酸环己胺	53.32	苯甲酸单乙醇胺(30℃)	0.173
磷酸环己胺(25℃)	53.33	亚硝酸二苄胺	0.12
碳酸二环己胺	51.99	辛酸二环己胺	0.073
苯并三氮唑(30℃)	5.33	亚硝酸二环己胺	0.016
亚硝酸二异丙胺	0.866	苯甲酸环己胺	0.016

表 1.2 国外主要公司开发和使用阻锈剂的发展概况

公司	Cortec	Master Builders	Grace	Sika	Balvac	Margel
可能的主要物质	醇胺	羧酸胺	胺,酯	醇胺	氨基醇	单氟磷酸钠
阻锈剂类型	混合型	混合型	—	混合型	—	阳极型
使用方式	掺入	表面涂刷	掺入	掺入、表面涂刷	掺入、表面涂刷	表面涂刷

总的来讲，近年来迁移阻锈剂研究进展缓慢，国际上各种文献对这类阻锈剂的报道主要限于应用技术，对其组成设计、作用机理和成膜特性的研究十分缺乏，尽管国际上知名品牌 Cortec 公司、Sika 公司生产的 MCI 系列产品很多，有的在我国已有工程应用，但由于价格很高，据了解一些公司 MCI 系列水剂产品价格每升高达数百元，难以为市场普遍接受，同时目前市场上许多产品存在着毒性大、功能单一、双向扩散、有效期短、高氯盐环境下性能差等诸多问题，因此，在我国开展迁移性阻锈剂及其在氯盐环境下在钢筋表面竞争吸附行为研究、阻锈剂组成设计与组分协同作用机理研究、阻锈剂用量与使钢筋脱钝化氯离子阈值浓度关系研究以及阻锈效能、机理和分子构效关系研究十分必要。尽管我国对这类阻锈剂的研究起步较晚，但是我国用于水处理缓释剂的品种很多，如铬酸盐、磷酸盐及有机磷酸盐、锌盐、钼酸盐、胺类、咪唑啉、炔醇、季铵盐等，对于研究 MCI 和掺入型阻锈剂有借鉴和参考意义。因此可以相信，通过分子和组成设计，我国一定能研究制备出具有自主知识产权的多功能、高效能、低成本、少污染的新型迁移性阻锈剂，也必将有力推动我国氯盐环境下混凝土结构的耐久性保持和提升。

1.3 迁移性阻锈剂的评价方法

迁移性阻锈剂（MCI）的性能评价研究主要有两个重要方面：一是如何表征 MCI 在混凝土中的迁移能力，二是如何评价 MCI 的阻锈效果。这两个问题不仅

关系到各种迁移性阻锈剂性能比较问题，更关系到 MCI 能否健康发展的重大问题。就 MCI 在混凝土中的迁移能力表征问题人们进行了大量研究，包括放射性同位素示踪法、X 射线电子能谱法、二次中性粒子质谱法（SNMS）、氨气敏电极法以及多种电化学试验方法。放射性同位素示踪法是将阻锈剂迁移成分中的氢以放射性同位素氚代替，在混凝土样品表面涂刷带有放射性同位素示踪剂氚的阻锈剂溶液，一定时间后将混凝土样品锯成薄片进行萃取，测定萃取物 β 射线放射值来分析阻锈剂浓度[7]，这种方法能够较好地给出阻锈剂浓度随深度和时间的变化，但是试验方法复杂，试验费用昂贵。近年来有人[8]采用 X 射线光电子能谱仪测定 MCI 渗透到混凝土内部的浓度，试验通过钻取混凝土粉末压片后，用 XPS 测定其 N/Si 的摩尔比，表征含氮的钢筋阻锈剂在混凝土试块中的渗透深度，但是我们认为混凝土中 Si 含量会随取样和砂石随机分布表现出很大的波动性，难以准确分析其变化，而且 XPS 的费用昂贵。胺敏电极法是采用类似于氯离子扩散的扩散池，用混凝土试件将含阻锈剂溶液和不含阻锈剂（空白）溶液分隔成两个仓室，经过一段时间以后用胺敏电极测量阻锈剂通过混凝土扩散到空白溶液一侧的氨浓度，这种方法理论上能够测定迁移型阻锈剂在混凝土中的渗透性，但氨敏电极所测定扩散过来的 NH_4^+ 质量浓度很低（小于 1mg/L），可能并不能很好地表征阻锈剂的渗透性能。X 射线荧光的波长与元素的原子序数有对应关系，测出荧光 X 射线的波长就可以知道元素种类，而且荧光 X 射线强度与相应元素的含量有关，据此能对各种物质中元素进行定性定量分析，但该法不能测试 N 及更前序数元素的含量；全氮测定法（凯氏定氮法）适用于测定土壤全氮含量，测定原理[9]是在加速剂的参与下，样品用浓硫酸消煮时，各种含氮有机化合物经过复杂的高温分解反应转化为铵态氮，碱化后蒸馏出来的氨用硼酸吸收，以酸标准溶液滴定，求出全氮含量。该方法制样简单、滴定分析成本很低、结果可靠，我们的试验表明在此标准基础上经适当改动可以用于分析不同深度混凝土中 N 元素含量。

人们致力于开发阻锈剂的同时十分关注阻锈效能评价方法研究，这些方法包括失重法、电化学法、放射性示踪法及表面分析方法等。由于腐蚀本质上是电化学反应，因此电化学方法成为阻锈剂效能评价的基础方法。这些方法包括极化电阻法、动电位扫描极化曲线法、交流阻抗法、电化学噪声法等。极化电阻法直观、高效，但是多次对电极扰动可能会引起钢筋锈蚀；扫描极化曲线法能够获得电极电位与电流密度的关系曲线并可获得添加阻锈剂前后的腐蚀电流密度和阻锈效率；动电位扫描极化曲线可由曲线上的特征电位值比较腐蚀特性，但强极化使得钢筋试件一次试验即被击穿；交流阻抗法（EIS）是用小幅度正弦交流信号扰动电极，并观察体系在稳态时对扰动的跟随情况，测量电极阻抗，其优点是对体系的干扰小，可将电极过程以电阻和电容、电感组成的电化学等效电路来表示，从多种角度提供了界面状态与过程的信息，便于分析阻锈作用机理，结果可靠。