

## 聚合物水泥基复合材料的防腐性能研究

孙世安<sup>1,2</sup>, 校云鹏<sup>2</sup>, 费逸伟<sup>2</sup>, 赵媛莉<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学, 徐州 221000; 2. 徐州空军学院 航空油料物资系, 徐州 221000)

**[摘要]** 聚合物水泥基复合材料具有良好的隔绝和密封性能, 是一种性能优异的复合材料。按照各原料(水泥、乳液和水)的比例不同配制几种该材料的浆体, 并涂覆至打磨光滑的马口铁板上制成样板, 分别对样板进行了常温养护、抗紫外线老化、盐水浸泡和户外暴晒实验, 结果表明其具有良好的防腐效果。同时, 涂层腐蚀前后物理性能的变化证明其具有良好的耐腐蚀性能。研究结果为该材料在防腐领域的应用提供了依据。

**[关键词]** 聚合物水泥基复合材料; 腐蚀实验; 防腐效果; 物理性能; 耐腐蚀性

**[中图分类号]** TQ172.79

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0060-04

## Research on Anti-corrosion Properties of Polymer Cement-based Composite Material

SUN Shi-an<sup>1,2</sup>, XIAO Yun-peng<sup>2</sup>, FEI Yi-wei<sup>2</sup>, ZHAO Yuan-li<sup>2</sup>

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China;

2. Department of Aviation Petroleum and Material, Xuzhou Air Force College, Xuzhou 221000, China)

**[Abstract]** Polymer cement-based composite material is high performance composite material because it has good thermal insulation and sealing performance, several of material slurry were prepared in accordance with different proportion of the raw materials including cement, emulsions and water. And they were painted on polishing smooth tin plate, the experiments of normal temperature conservation, ultraviolet ray aging, saline soak and outdoor exposure were done and the results were contrasted, which proved the excellent anti-corrosion effect of this material. And the understanding corrosion-resistant properties were also obtained combined with the curve of coating's performance change before and after corrosion tests, which provided experiment evidence for application of this material in anti-corrosion area.

**[Key words]** polymer cement-based composite material; corrosion experiment; anti-corrosion effect; physical properties; corrosion resistance

聚合物水泥基复合材料是指掺有粗细集料或未加集料的聚合物水泥混凝土、聚合物水泥砂浆和聚合物水泥净浆的泛称<sup>[1]</sup>, 主要由水泥、石膏、聚合物、成膜材料、助剂、混合材、颜填料等组成<sup>[2]</sup>。它能以高分子聚合物优异的柔韧性、抗冲击性以及良好的抗渗性和单位体积质量小等固有优势, 弥补普通水泥基材料的缺陷, 提高砂浆本身强度, 增强材料与界面间的粘接力并填充水化物孔隙, 是一种性能优异的复合材料。

由于聚合物的加入, 聚合物水泥基复合材料的水化成膜过程兼具了挥发固化和反应固化的双重特点<sup>[3]</sup>, 高分子微粒与水泥水化产物粘结在一起, 形成连续的互交网状结构, 可减少水化物孔隙<sup>[4-6]</sup>, 具有良好的密封和隔绝性能。因此, 可将该材料应用于金属的腐蚀防护, 制成长效的隔离型防腐材料。文中将聚合物水泥基复合材料涂覆至金属铁板上, 探讨了该材料

的防腐效果和耐腐蚀性能, 为其在防腐领域的应用提供实验依据。

### 1 实验用材

所用原材料见表1。仪器、设备及其它材料包括: D25-F型电动搅拌机、MD800-1型电子天平, 杭州仪表电机厂; HBY-30型CA砂浆养护箱、QFD电动漆膜附着力试验仪, 上海乐远实验仪器公司, 后者用于测试样板涂层的实际附着力; LUV-1型紫外光老化试验箱, 上海现代环境工程技术有限公司; QCJ漆膜冲击器、QTX-1型漆膜弹性试验器, 天津市材料试验机厂; 4倍放大镜; 马口铁板, 150 mm×70 mm和120 mm×50 mm两种尺寸, 自制。

**[收稿日期]** 2012-04-30; **[修回日期]** 2012-06-12

**[作者简介]** 孙世安(1979—), 男, 山东沂南人, 博士生, 讲师, 主要研究方向为军用功能新材料技术。

表 1 实验材料

Tab. 1 Experimental materials

名称	用途	生产厂家	性质
PO · 52.5 硅酸盐水泥	无机胶凝材料, 提供材料抗压、抗折等力学性能	徐州中联水泥有限公司	抗压强度: 21.0 MPa(3 d), 52.5 MPa(8 d); 抗折强度: 4.0 MPa(3 d), 6.5 MPa(28 d)
TFX 纯丙乳液	主成膜有机物, 改善材料柔韧性、附着力、不透水性等	江苏日出集团	固含量 54.0%~56.0%, 粒径 0.2~0.4 μm, 最低成膜温度 0 °C, 玻璃化温度 -12 °C, 粒度 500~4000 mPa · s
磷酸三丁酯	消泡剂	唐河宏盛化工有限公司	相对分子质量 266.32, 无色液体, 微溶于水, 能与多种有机试剂混和, 密度 (20 °C) 0.974~0.980 g/cm <sup>3</sup>
TD-01 聚丙烯酸钠盐	润湿分散剂	上海汇普工业化学品有限公司	阴离子型, 液体
TEXANOL 酯醇	成膜助剂	江苏日出集团	相对分子质量 216.3, 无色透明液体, 无不溶物, 最大色度 (Pt-Co 值) 10, 折射率 (20 °C) 为 1.4423, 冰点 -50 °C
标准砂	提高材料抗压、抗折强度	徐州中联水泥有限公司	符合 GB 17671—1999 和 idt ISO679:1989《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》, 表观密度为 2.65 g/cm <sup>3</sup> , 堆积密度为 1.57 g/cm <sup>3</sup>

## 2 实验方法

以 PO · 52.5 硅酸盐水泥为主要粉料组分, TFX

纯丙乳液为主要液料组分, 加入适量水分和助剂, 按照不同的质量比混合, 用搅拌机搅拌 3~5 min, 制成黏度适宜的浆体, 依次编号为 H<sub>1</sub>—H<sub>7</sub>, 其主要组成见表 2。

表 2 聚合物水泥基复合材料性能实验配方构成

Tab. 2 Property test formulation of polymer cement-based composite material

编号	$m_{\text{水泥}} : m_{\text{乳液}} : m_{\text{水}}$	PO · 52.5 /g	TFX /g	水 /g	标准砂 /g	消泡剂 /g	润湿分散剂 /g	成膜助剂 /g	增塑剂 /g
H <sub>1</sub>	100 : 0 : 50	50	0	25					
H <sub>2</sub>	100 : 5 : 45	50	2.5	25	5	0.1	0.15	0.375	1.5
H <sub>3</sub>	100 : 10 : 40	50	5	25	5	0.1	0.15	0.375	1.5
H <sub>4</sub>	100 : 20 : 30	50	10	20	5	0.1	0.15	0.375	1.5
H <sub>5</sub>	100 : 30 : 20	50	15	15	5	0.1	0.15	0.375	1.5
H <sub>6</sub>	100 : 40 : 12	50	20	10	5	0.1	0.15	0.375	1.5
H <sub>7</sub>	100 : 60 : 10	50	30	10	5	0.1	0.15	0.375	1.5

实验时, 将浆体按不同的实验要求涂覆至打磨光滑的马口铁板两面并进行养护, 制成样板, 对不同比例的样板进行性能对比实验。由于 H<sub>1</sub> 和 H<sub>2</sub> 样板制成之后, 开裂脱离情况严重, 不具有任何防腐性能, 因此未对其进行防腐实验。同时, 还将未涂覆防腐涂料的两块马口铁板列入对比实验, 分别称为铁片 1 (未打磨) 和铁片 2 (打磨光滑)。实验分为以下四组: 第一组, 常温养护实验 (H<sub>3</sub>-1—H<sub>7</sub>-1); 第二组, 紫外光老化实验 (H<sub>3</sub>-2—H<sub>7</sub>-2); 第三组, 盐水浸泡实验 (H<sub>3</sub>-3—H<sub>7</sub>-3); 第四组, 户外暴晒实验 (H<sub>3</sub>-4—H<sub>7</sub>-4)。后三组实验的具体方法如下。

1) 抗老化实验。按照 GB/T 16422.3—1997 标准, 将样板放置在紫外线老化试验箱的试验架上进行

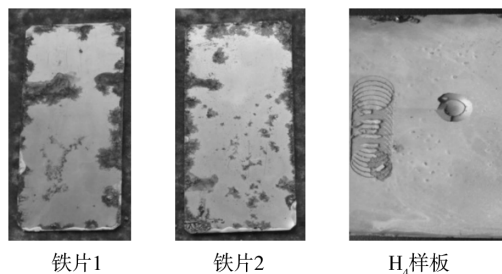
加速老化。实验条件: 光源 3×36W 荧光紫外灯, 发射峰特征波长 275 nm; 老化箱内温度 (45±5) °C; 光源至样板距离 40 cm。

2) 盐水浸泡实验。参照 GB 1763—79《漆膜耐化学试剂性测定法》, 将成型并养护一定龄期的试件和铁片 1、铁片 2 放入一定比例的盐水中浸泡一段时间后取出。试件尺寸均为 120 mm×50 mm×(0.2~0.3) mm, 实验室温度为 18~22 °C。

3) 户外暴晒实验。将所得水泥浆体涂至打磨光滑的马口铁板表面, 在砂浆养护箱内养护, 温度 20 °C, 相对湿度 50%, 养护时间为 7 天。将所得样板和铁片 1、铁片 2 在户外阳光直射的条件下放置 28 d, 对比各样板的腐蚀情况。

### 3 实验结果及分析

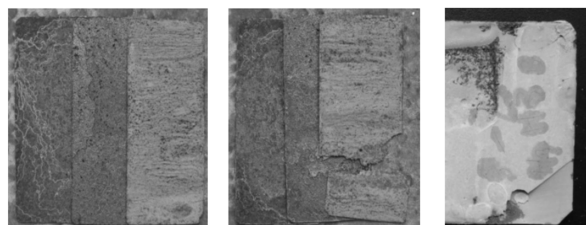
上述四组实验进行近一个月后,为直观表现出各腐蚀条件下该材料涂层对金属铁板的防腐效果,在实验结束后将部分涂层铲去,与相同腐蚀条件下的铁片1和铁片2进行对比,对比结果如图1—4所示。



铁片1 铁片2 H<sub>4</sub>样板

图1 常温养护实验防腐效果对比

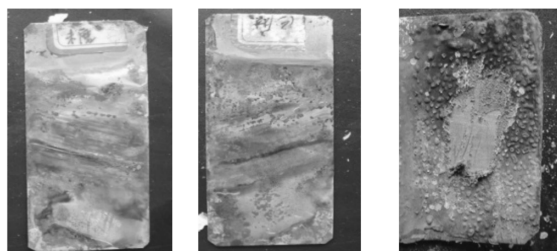
Fig. 1 Contrast figure of normal temperature conservation temperature anti-corrosion effect



铁片1 铁片2 H<sub>4</sub>样板

图2 紫外光老化实验防腐效果对比

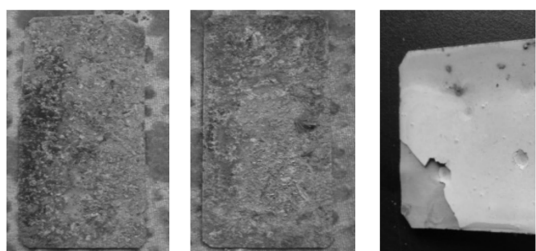
Fig. 2 Contrast figure of ultraviolet ray aging temperature anti-corrosion effect



铁片1 铁片2 H<sub>4</sub>样板

图3 盐水浸泡实验防腐效果对比

Fig. 3 Contrast figure of saline soak temperature anti-corrosion effect



铁片1 铁片2 H<sub>4</sub>样板

图4 户外暴晒实验防腐效果对比

Fig. 4 Contrast figure of outdoor exposure temperature anti-corrosion effect

为了确定聚合物水泥基复合材料受到腐蚀后的物理性能,将上述各组实验后的样板进行物理性能(附着力、耐冲击性、抗弯折性)检测,结果见表3—6。

表3 样板常温养护实验后的物理性能

Tab.3 Sample detection results after normal temperature conservation test

编号	H <sub>3</sub> -1	H <sub>4</sub> -1	H <sub>5</sub> -1	H <sub>6</sub> -1	H <sub>7</sub> -1
附着力/级	7	5	4	4	3
耐冲击性/mm	3	5	40	50	50
抗弯折性/mm	15	10	10	10	3

表4 样板紫外老化实验后的物理性能

Tab.4 Sample detection results after ultraviolet ray aging test

编号	H <sub>3</sub> -2	H <sub>4</sub> -2	H <sub>5</sub> -2	H <sub>6</sub> -2	H <sub>7</sub> -2
附着力/级	7	3	2	2	1
耐冲击性/mm	3	5	50	50	50
抗弯折性/mm		10	2	1	1

表5 样板盐水浸泡实验后的物理性能

Tab.5 Sample detection results after saline soak test

编号	H <sub>3</sub> -3	H <sub>4</sub> -3	H <sub>5</sub> -3	H <sub>6</sub> -3	H <sub>7</sub> -3
附着力/级	7	6	7	7	7
耐冲击性/mm	4	5	15	50	50
抗弯折性/mm	15	10	10	10	5

表6 样板户外暴晒实验后的物理性能

Tab.6 Sample detection results after outdoor exposure test

编号	H <sub>3</sub> -4	H <sub>4</sub> -4	H <sub>5</sub> -4	H <sub>6</sub> -4	H <sub>7</sub> -4
附着力/级	4	4	2	2	2
耐冲击性/mm	5	5	20	50	50
抗弯折性/mm	15	10	10	5	1

由表3可见,样板在常温养护后,各项物理性能的拐点基本在H<sub>4</sub>-1附近,即 $m_{\text{水泥}} : m_{\text{乳液}} = 100 : 20$ 时。由表4、表5、表6可以看出,样板分别经过紫外老化、盐水浸泡和户外暴晒实验后,其各项物理性能的拐点仍在H<sub>4</sub>-1附近。这就直接证明了聚合物水泥基复合材料的物理性能特点在经历了腐蚀条件后仍能继续保持,为该材料的实用性提供了数据支持。

分析上述实验数据还可以看出,随着聚合物比例的升高,除盐水浸泡实验外,样板涂层的附着力均有增大趋势,并且是从H<sub>4</sub>开始增大。这主要是由于盐水浸泡时,NaCl溶液中的Cl<sup>-</sup>易与水泥中的Ca<sup>2+</sup>结合成易溶于水的CaCl<sub>2</sub>,从而使水泥成分不断溶解,造成涂层结构疏松,进而导致附着力下降。而在另外两种情况下,水泥的进一步水化可以吸收聚合物干燥过程中挥发的水分,使网状结构进一步加强,并且可以减少聚合物的老化。户外暴晒时偶尔的雨水又可以起到淋水养护的作用,进一步加强了水泥的完全水化,使样板涂层结构更加密实,因此其附着力变化相对另外两种腐

蚀条件下较小。

各腐蚀条件下,样板涂层的耐冲击性随着聚合物比例的增加呈线性回归趋势, $H_4$  和  $H_6$  是两个线性回归点。这主要是因为涂层的耐冲击性与其结构具有十分密切的关系, $H_4$ — $H_6$  的配比区间内,聚合物和水泥共同起作用,其中任何一个部分的变化都会影响二者的互交网状结构。前面的分析中已经提到过,盐水浸泡实验对涂层的结构影响最大,因此其耐冲击性的变化也最大。而紫外老化和户外暴晒影响涂层主要是影响水泥水化程度和聚合物的老化,因此这两组的变化相对较小。

随着聚合物比例的升高,样板涂层抗弯折性的变化呈增大趋势,并且是从  $H_4$  开始变大。而在这几种情况中,盐水浸泡实验的变化最小,户外暴晒实验次之,紫外老化实验变化最大。这主要是因为涂层的抗弯折性取决于材料的柔韧性,这与聚合物的关系较为紧密,在全寿命防腐材料结构体系中,聚合物为材料提供柔韧性,并填补水泥水化后形成的孔隙,而水泥则提供必要的强度,所以涂层的抗弯折性在一定程度上可以说是由聚合物的性能所决定。在这三组实验中,盐水浸泡实验主要影响水泥组分;户外暴晒实验和紫外老化实验则会造成聚合物的老化,进而影响涂层的柔韧性,而紫外老化实验中聚合物的老化效果最为明显,因此其抗弯折性变化最大。

## 4 结论

1) 涂覆全寿命防腐材料前后的金属铁板经常温养护、紫外老化、盐水浸泡和户外暴晒实验后,腐蚀情

况对比明显,直观地证明了聚合物水泥基复合材料的防腐效果。

2) 样板涂层经腐蚀实验后,各项物理性能的拐点在  $m_{\text{水泥}} : m_{\text{乳液}} = 100 : 20$  时,此为聚合物水泥基复合材料用于防腐的最佳配比。

3) 揭示了涂层性能变化的原因:盐水浸泡实验使水泥成分溶解,造成涂层结构疏松,导致附着力和耐冲击性变化较大;户外暴晒实验和紫外老化实验则会造成聚合物的老化,进而影响涂层的柔性,其中紫外老化实验中聚合物的老化效果最为明显,因此其抗弯折性变化最大。

## [参 考 文 献]

- [1] 钟世云,袁华. 聚合物在混凝土中的应用[M]. 第 1 版. 北京:化学工业出版社,2003: 108.
- [2] 周昌盛. 新型聚合物改性水泥基复合材料的性能与应用[J]. 建筑技术开发,2000,27(6):32—35.
- [3] 沈春林. 聚合物水泥防水涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2003:33—42.
- [4] 刘志勇. 聚合物水泥基材料研究综述[J]. 新型建筑材料,2000(1):26—28.
- [5] OHAMA Yoshihiko. Principle of Latex Modification and Some Typical Properties of Latex-modified Mortars and Concrete[J]. ACI Material Journal Titlen, 1987, 84(6): 511—518.
- [6] OHAMA Y, DEMURA K, KOBAYASHI K, et al. Pore Size Distribution and Oxygen Diffusion Resistance of Polymer-modified Mortar [J]. Cement and Concrete Research, 1991, 94(21):309—315.
- [7] 张文华,胡正前,马晋. 俄罗斯微弧氧化技术研究进展[J]. 轻合金加工技术,2004,32(1):25—29.
- [8] 张欣宇,方明,吕江川,等. 电解液参数对铝合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护,2002,35(8):39—41.
- [9] 陈宏,郝建民. 负脉冲对铝合金微弧氧化膜耐蚀性影响的研究[J]. 材料保护,2007,40(9):17—19.
- [10] 李军. 工艺参数对等离子体电解氧化着色的影响[J]. 赤峰学院学报(自然科学版),2009,25(5):65—66.
- [11] 徐丽,陈跃良,郁大照,等. LY12 铝合金微弧氧化后疲劳特性研究[J]. 新技术新工艺,2006(11):28—30.
- [12] LONYUK B, APACHITEI I, DUSZCZYK J. The Effect of Oxide Coatings on Fatigue Properties of 7475-T6 Aluminium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201:8688—8694.
- [13] YEROKHIN A L, SNIZHKO L O, GUREVINA N L, et al. Spatial Characteristics of Discharge Phenomena in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium Alloy[J]. Surf Coat Technol, 2004, 177/178:779—783.
- [14] SHRESTHA S, DUNN B D. Advanced Plasma Electrolytic Oxidation Treatment for Protection of Light Weight Materials and Structures in a Space Environment[J]. Surface World, 2007. (余不详)
- [15] WU Xiao-hong, QIN Wei, BO Cui, et al. Black Ceramic Thermal Control Coating Prepared by Microarc Oxidation [J]. Int J Appl Ceram Technol, 2007, 4(3):269—275.
- [16] SNIZHKO L O, YEROKHIN A L, PILKINGTON A, et al. Anodic Processes in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Alkaline Solutions[J]. Electrochim Acta, 2004, 49:2085—2095.