

# 海洋环境钢筋混凝土腐蚀机理和防腐涂料研究进展

田惠文<sup>1</sup>, 李伟华<sup>2</sup>, 宗成中<sup>1</sup>, 侯保荣<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266000 2 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 海洋钢筋混凝土防腐涂料可以延缓海洋环境中的盐害、中性和冻害对钢筋混凝土的腐蚀, 成为海洋混凝土防腐工程中最有效、最经济的措施。系统阐述了海洋环境钢筋混凝土腐蚀机理、钢筋混凝土表面涂层防腐措施与其他防护措施的比较, 以及钢筋混凝土表面涂料的国内外发展状况。

**关键词:** 海洋环境; 钢筋混凝土; 防腐涂料

**中图分类号:** TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2008)08-0062-06

## Corrosion Mechanism and Research Progress of Anti-Corrosion Coatings for Reinforced Concrete Used in Marine Environment

Tian Huiwen<sup>1</sup>, Li Weihua<sup>2</sup>, Zong Chengzhong<sup>1</sup>, Hou Baorong<sup>2</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology Qingdao Shandong 266000 China

2. Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences Qingdao Shandong 266000 China)

**Abstract:** Anti-corrosion coatings for reinforced concrete used in marine environment can powerfully prevent chloride-induced corrosion, neutralization and freeze-thawing cycles that are main factors lead to failures of reinforced concrete, becoming the most efficient and economical anti-corrosion method. This paper described the corrosion mechanism of reinforced concrete in marine environment, the comparison between the protective methods of using anti-corrosion coatings for reinforced concrete and other ways systematically and the research and development of anti-corrosion coatings for reinforced concrete at home and abroad.

**Key Words:** marine environment; reinforced concrete; anti-corrosion coatings

### 0 引言

混凝土易浇注、耐冲击、耐磨, 使用钢筋骨架来改善混凝土的伸长强度, 成为钢筋混凝土, 且造价低, 是海工基础设施的首选形式。在混凝土应用于海洋工程的 100 年时间里修复混凝土裂缝、钢筋腐蚀耗资巨大。英国每年仅用于跨海桥梁修复 5 千万欧元<sup>[1]</sup>; 美国每年有两万座桥梁需要维修, 耗资 12 亿美元<sup>[2]</sup>。我国 20 世纪 50 年代所建设的海湾桥梁工程已使用 50 余年, 进行加固维修所投入的费用约占建设总投资的 50% 以上<sup>[3]</sup>。目前, 我国沿海地区的基础设施建设每年投资

高达 20 000 亿人民币以上, 但海洋防腐工程并未得到足够的重视。在 30~50 年后, 所需的维修费将更为巨大, 但如果防腐工作做得好, 其中 40% 的损失可以避免。本文系统阐述了海洋环境钢筋混凝土腐蚀机理、钢筋混凝土表面涂层防腐措施与其他防护措施的比较, 以及钢筋混凝土表面涂料的国内外发展状况。

### 1 海洋环境钢筋混凝土腐蚀机理

#### 1.1 海洋腐蚀环境分析

海水含盐分总量约为 3%。主要盐分的含量见表 1<sup>[4]</sup>。

表 1 海水中主要盐类含量  
Table 1 Base salt content in sea water

成分	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgBr <sub>2</sub>	合计
占总盐度百分数 /%	77.8	10.9	4.7	3.6	2.5	0.3	0.2	100

按对钢筋混凝土的腐蚀程度, 海洋环境作用等级为 E 级和 F 级, 分别为非炎热地区和炎热地区海水中水位变化区和浪溅区的严重腐蚀级别, 水中或透水土层中的各种离子浓度如表 2<sup>[5]</sup>。

暴露于海洋环境的钢筋混凝土构筑物, 其暴露条件不同, 腐蚀的机理也不同, 一般把海洋腐蚀环境分为海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区和海水全浸区, 如图 1<sup>[6]</sup>。

表 2 环境分类及作用等级

Table 2 Classification of environment and effect

离子种类	作用等级	
	E	F
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg kg}^{-1})$	6 000 ~ 15 000	15 000 ~ 50 000
PH值	4.5 ~ 5.5	3.5 ~ 4.5
$\text{CO}_2/(\text{mg L}^{-1})$	60 ~ 100	> 100
氯离子浓度 $/(\text{mg L}^{-1})$	5 000 ~ 20 000	20 000 ~ 40 000

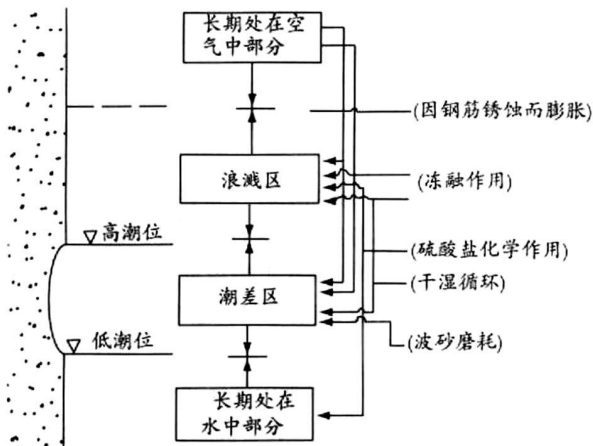


图 1 海洋环境中混凝土结构不同部位受不同的侵蚀

Fig 1 Different corrosive degree on different parts of concrete structure in marine environment

## 1.2 腐蚀机理分析

混凝土是由硅酸盐水泥、填充骨料(砂和石子)、水和助剂等混合后经水合浇注而成。水泥的基本化学组成为  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  以及少量的  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或是一些铁相的固体溶液  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  及其痕量化合物。骨料增强其耐磨性, 钢筋骨架增加混凝土构件的强度。混凝土 PH 值为 12.5 高碱性使钢筋表面形成以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和含 Si-O 键化合物为主的致密钝化膜, 这正是混凝土中钢筋在正常情况下不受腐蚀的主要原因。在海洋环境作用下, 钢筋混凝土的腐蚀有以下几种<sup>[7]</sup>。

### 1.2.1 氯盐腐蚀机理

海水含有大量氯盐, 对海洋环境中的钢铁具有强腐蚀性。氯离子引起的混凝土中钢筋腐蚀是造成钢筋锈蚀的最主要原因<sup>[8]</sup>。

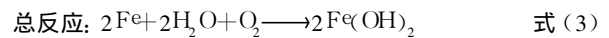
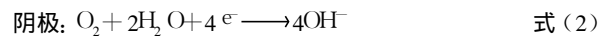
(1) 氯离子的侵入方式: ① 扩散作用: 由于混凝土内部与表面氯离子浓度差异, 氯离子自浓度高的地方向浓度低的地方移动称为扩散; ② 毛细管作用: 在于湿交替条件下, 混凝土表层含氯离子的盐水向混凝土内部干燥部分移动; ③ 渗透作用: 在水压力作用下, 盐水向压力较低的方向移动称为渗透; ④ 电化学迁移: 即氯离子向电位高的方向移动<sup>[9]</sup>。

海上大气区钢筋混凝土被侵蚀的主要因素是风带来细小的盐粒沉积于结构物表面, 由于盐吸湿形成液膜, 使构筑物受到氯离子污染。潮差区的饱水部分和处于水下部分构筑物一

直接接触海水, 扩散和渗透起主要作用。浪溅区和潮差区的非饱水部分, 扩散、毛细管和渗透共同作用, 风浪强烈冲击可以导致混凝土的严重破坏, 氯离子侵入速度加快, 这一区域又有充足的氧, 使此区域的钢筋腐蚀最严重<sup>[10]</sup>。

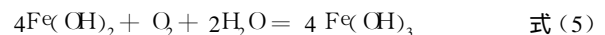
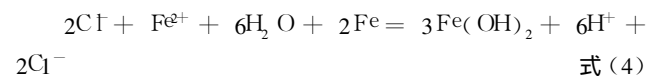
(2) 破坏钝化膜<sup>[11]</sup>:  $\text{Cl}^-$  是极强的去钝化剂,  $\text{Cl}^-$  进入混凝土中并达到钢筋表面, 当它吸附于局部钝化膜处时, 可使该处的 PH 值迅速降低。当 PH 值  $< 11.5$  时, 钝化膜就开始不稳定, 当 PH 值  $< 9.88$  时, 钝化膜生成困难或已经生成的钝化膜逐渐被破坏。  $\text{Cl}^-$  的局部酸化作用, 可使钢筋表面 PH 值降低到 4 以下(酸性), 于是该处的钝化膜就被破坏了, 使钢筋暴露于腐蚀环境中。

(3) 形成腐蚀电池<sup>[12]</sup>:  $\text{Cl}^-$  对钢筋表面钝化膜的破坏首先发生在局部(点), 使这些部位(点)露出了铁基体, 与尚完好的钝化膜区域之间构成电位差, 铁基体作为阳极而受腐蚀, 大面积的钝化膜区作为阴极发生氧的还原反应, 如式(1)~(3)。



腐蚀电池作用的结果在钢筋表面产生点蚀(坑蚀)。由于大阴极(钝化膜区)对应于小阳极(钝化膜的破坏点), 坑蚀发展十分迅速, 这就是  $\text{Cl}^-$  对钢筋表面产生“坑蚀”的原因所在。

(4) 氯离子的阳极去极化作用<sup>[13-15]</sup>: 氯离子不仅促成了钢筋表面的腐蚀电池, 而且加速电池作用的过程。阳极如式(1), 如果生成的  $\text{Fe}^{2+}$  不能及时搬运走而积累于阳极表面, 则阳极反应就会因此而受阻; 如果生成的  $\text{Fe}^{2+}$  能及时搬运走, 阳极反应就会顺利进行乃至加速进行。  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  生成可溶于水的  $\text{FeCl}_2$ , 然后向阳极区外扩散, 与本体溶液或阴极区的  $\text{OH}^-$  生成俗称“褐锈”的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , 遇孔隙液中的水和氧很快又转化成其他形式的锈。  $\text{FeCl}_2$  生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  后, 同时放出  $\text{Cl}^-$ , 新的  $\text{Cl}^-$  又向阳极区迁移, 带出更多的  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而加速阳极过程。通常把加速阳极的过程, 称作阳极去极化作用,  $\text{Cl}^-$  正是发挥了阳极去极化作用的功能, 其反应式为:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$  若继续失水就形成水合氧化物  $\text{FeOOH}$  (即为红锈), 一部分氧化不完全的变成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (即为黑锈), 在钢筋表面形成锈层。由于锈层呈多孔状, 即使锈层较厚, 其阻挡进一步腐蚀的效果也不大, 因而腐蚀将不断向内部发展。

$\text{Cl}^-$  不构成腐蚀产物, 在腐蚀中也被消耗, 如此反复对腐蚀起催化作用。可见  $\text{Cl}^-$  对钢筋的腐蚀起着阳极去极化作用, 加速钢筋的阳极反应, 促进钢筋局部腐蚀, 这是氯离子侵蚀钢筋的特点。

### 1.2.1.5 氯离子的导电作用

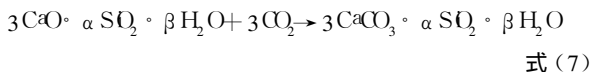
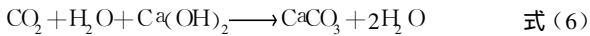
混凝土中氯离子的存在强化了离子通路, 降低了阴、阳极之间的电阻, 提高了腐蚀电池的效率, 加速了电化学腐蚀过程。

另外, 氯盐对混凝土也有一定破坏作用, 如结晶膨胀和增

加冻融破坏等, 但氯盐所引起的钢筋锈蚀破坏通常起主导作用。

### 1.2.2 混凝土的碳化<sup>[16]</sup>

海洋环境作用等级为 E 级和 F 级时, 混凝土碳化也是钢筋混凝土腐蚀的原因之一。钢筋混凝土中水泥的水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是一种高碱性物质, pH 值在 12.5 以上, 混凝土中钢筋与该溶液接触可以钝化, 对钢筋起到保护作用。这种钝化作用在碱性环境中是很稳定的。当空气中的酸性气体 (如  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  等) 通过孔洞形态的混凝土与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和其他碱性物质发生反应, 变成碳酸盐, 称之为碳化作用。具体反应如下:



当大量的碳酸钙形成时, 混凝土内部碱性环境被破坏, 钝化膜失效, 钢筋暴露于腐蚀环境下发生腐蚀氧化还原反应, 如式 (1)~(3)。

### 1.2.3 冻融循环破坏<sup>[17]</sup>

混凝土是由水泥砂浆和粗骨料组成的多毛细孔体。在搅制混凝土时为了得到必要的和易性, 加入的水多于水灰比。这部分水便以游离水的形式滞留于混凝土中, 随温度降低毛细孔中水分开始结冰并膨胀, 体积膨胀产生冻胀压力的作用, 压力的大小取决于水分的饱和程度、水泥浆的渗透度、最近气孔的距离、冷却速度和保持在冰冻温度的时间多少, 当该压力超过任何混凝土的抗拉强度时, 就会出现局部开裂, 使混凝土强度骤降。经过反复的冻融循环, 混凝土中的损伤会不断增加, 其强度也逐渐消失。而在海洋环境中, 混凝土完全浸没于水中或处于高度潮湿条件下, 其毛细孔内由于渗透扩散作用水分饱和程度高, 处于冰冻环境中时间长, 海水比热大导致热量变化剧烈, 使混凝土所受冻融循环破坏比普通大气环境下严重。

而且冻融循环破坏造成的混凝土内部裂缝和表面开裂或防护面的剥落, 使  $\text{CO}_2$  和  $\text{Cl}^-$  更易侵入, 加速了钢筋的腐蚀。

## 2 海洋环境钢筋混凝土防护措施

高质量混凝土和适当保护层厚度是提高耐久性的第一道防线, 但并不能保证长期的耐久性, 避免腐蚀破坏的发生, 尤其在环境作用达到 E、F 等级的海洋重度腐蚀环境下, 应采取防腐蚀附加措施。美国混凝土协会 (ACI) 最新确认了 4 种钢筋混凝土保护有效附加措施: 环氧涂层钢筋、钢筋阻锈剂、阴极保护和钢筋混凝土表面防腐涂料<sup>[18]</sup>。

### 2.1 海洋环境钢筋混凝土表面防腐涂料

#### 2.1.1 海洋环境钢筋混凝土防腐涂料的种类<sup>[19-26]</sup>

混凝土表面涂层防护即将涂料涂覆于混凝土表面, 以降低  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_2$  和水的渗透速率。现有的港口码头、跨海大桥以及沿海设施混凝土用的涂料大多采用以下几种:

(1) 环氧涂料。环氧树脂涂料具有高附着力, 高强度, 耐

化学品和优异的防腐性能。但环氧树脂涂料的缺点是户外耐候性差, 涂层硬面脆, 易粉化失光; 固化时对温度和湿度的依赖性大 ( $10^\circ\text{C}$  以下固化缓慢,  $5^\circ\text{C}$  以下停止。  $23^\circ\text{C}$  时完全固化要 7 天。在相对湿度  $80\% \sim 85\%$  时就敏感)。为了改进环氧涂料的性能, 最近 20 年国内外已研究出各种不同的提高热固性环氧树脂韧性的方法。已面市的改性环氧产品提高了表面润湿性及渗透性, 增强了柔韧性、耐磨性和耐候性, 改善了对固化温度和湿度的依赖性 (可在  $-10^\circ\text{C}$  固化, 在相对湿度  $95\%$  的环境下施工) 并可用于旧环氧涂料、氯化橡胶涂料和醇酸树脂涂料的涂覆。

环氧清漆用于混凝土表面的封闭底漆, 可以很好地浸润混凝土并填充表面孔隙, 增强混凝土的表面强度和密度, 对后道涂层形成良好的基础。是最重要的海洋钢筋混凝土防腐涂料。

(2) 聚氨酯涂料。聚氨酯涂料与环氧涂料有着相似的性能, 而且弹性更好, 能弥补混凝土表面细小的裂缝。由于耐化学品性能突出, 广泛用于混凝土贮槽内壁衬层。对于大气环境中的混凝土建筑物来说, 脂肪族聚氨酯涂料是耐候性优异, 装饰性强的首选面漆。

(3) 聚脲弹性体涂料。聚脲弹性体涂料是继高固体分涂料、水性涂料、光固化涂料、粉末涂料等技术之后, 为适应环境保护需求而研发的一种无溶剂、无污染的新的涂料涂装技术。这种高厚膜弹性涂料, 不仅一次喷涂厚涂层, 且能快速固化 ( $5 \sim 20 \text{ s}$ ), 物理力学性能及耐化学品性能优异。脂肪族聚脲耐紫外线辐射, 不易变黄; 芳香族聚脲有泛黄现象, 但无粉化和开裂。由于第 3 代聚脲弹性体的优异性能及成膜不受水分、潮气影响, 聚脲材料对环境温度、湿度有很强的容忍度, 在海洋环境钢筋混凝土防腐蚀领域得到广泛的应用。然而国内产品价格比同类产品贵。

(4) 丙烯酸乳胶漆。丙烯酸乳胶漆耐碱性强, 具有水解稳定性, 特别是适合于混凝土表面。丙烯酸乳胶漆的呼吸功能强, 允许水蒸气透过, 但同时对于水有阻隔作用。优良的弹性和弹性回复, 使丙烯酸乳胶漆可以容忍混凝土表面的尺寸变化而不破损。

(5) 氟树脂涂料。氟树脂涂料具有超常的耐候性、突出的耐腐蚀性、优异的耐化学药品性、良好的耐沾污性。由于 C—F 原子是由比紫外线能量大的键合强度连接着, 所以不易受紫外线照射面断裂。在其分子链中, 每个 C—F 键都被螺旋式的三维排列的氟原子紧紧地包围着。这种结构能保护其免受紫外线、热或其他介质侵害。共聚物含氟涂料主要有氟乙烯—乙烯基醚共聚物涂料 (FEVE) 等。这类涂料涂膜表面坚硬且柔韧; 涂膜柔和典雅, 具有高装饰性; 表面能低, 手感光滑, 因此耐沾污性好, 易于用水冲洗保洁; 涂膜还具有防霉阻燃, 耐热的特点, 是海洋环境工钢筋混凝土涂料面漆的首选。

#### 2.1.2 海洋环境钢筋混凝土防腐涂料的应用

跨海大桥是海洋基础设施发展的重要领域, 处于最严酷的海洋腐蚀环境, 也是海洋环境钢筋混凝土防腐涂料应用最多的领域, 根据桥梁所处的环境不同, 采用的材料和工艺也有

区别, 以下是最新的国内外跨海大桥涂装的实例。

(1) 杭州湾跨海大桥<sup>[27]</sup>

杭州湾大桥的设计基准期为 100 年, 全长 36 km, 全桥混

凝土结构防腐涂装总面积约为 800 000 m<sup>2</sup>, 其中表干区约 600 000 m<sup>2</sup>, 表湿区约 170 000 m<sup>2</sup>, 索塔区约 30 000 m<sup>2</sup>。大桥混凝土表面涂装所用涂料配套方案见表 3。

表 3 杭州湾大桥混凝土表面涂层配套方案

Table 3 Formulation of concrete coatings employed on Hangzhou-Bay Bridge

涂料名称	表湿区涂层厚度 / $\mu\text{m}$			表干区涂层厚度 / $\mu\text{m}$			索塔区涂层厚度 / $\mu\text{m}$		
	底	中	面	底	中	面	底	中	面
湿固化环氧树脂封闭漆	$\leq 50$								
湿固化环氧树脂漆	$< 310$								
聚氨酯面漆	90			90					
环氧树脂封闭漆	$\leq 50$								
环氧树脂漆				$< 260$			$\leq 280$		
氟碳面漆							70		
涂层总干膜平均厚度	400			350			350		
底层中间层干膜平均厚度				260			280		
底层干膜平均厚度	50			50			50		

(2) 葡萄牙 LUZ 大桥

葡萄牙 LUZ 大桥于 2004 年涂装面积 60 000 m<sup>2</sup>, 大桥混凝土表面处理用高压喷射清洗, 35 MPa 压力, 流量 2.4 m<sup>3</sup>/h

表面含盐量  $< 7 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 。应用葡萄牙 EURONAVY 公司的涂装方案见表 4。

表 4 葡萄牙 EURONAVY 公司的涂装方案

Table 4 Formulation of coatings employed by EURONAVY Portuguese

涂料名称	表湿区涂层 / $\mu\text{m}$			表干区涂层 / $\mu\text{m}$			索塔区涂层 / $\mu\text{m}$		
	底	中	面	底	中	面	底	中	面
无溶剂潮湿混凝土底漆	50			50			50		
无溶剂耐潮湿环氧涂料	150			200			200		
无溶剂耐潮湿环氧涂料	150								
改性聚氨酯面漆	83			83					
改性聚氨酯面漆				83					
氟碳防腐面漆							182		
涂层总干膜平均厚度	450			350			350		

(3) San Mateo 大桥混凝土防护涂料体系

美国旧金山 San Mateo 大桥 2005 实施拓宽工程, San Ma

teo 大桥总长度 8 600 m, 为保护桥主体的混凝土采用了无溶剂环氧、聚脲材料。三层结构的涂料体系见表 5。

表 5 无溶剂涂料体系用于 San Mateo 大桥混凝土的涂装

Table 5 Formulation of VOC free coatings employed on San Mateo Bridge

涂料种类	底 / $\mu\text{m}$	中间 / $\mu\text{m}$	面 / $\mu\text{m}$	特点
无溶剂环氧封闭底漆	250			与混凝土的附着力优良
无溶剂芳香族聚脲涂料	1 250			附着力强、耐腐蚀、固化温度低
无溶剂脂肪族聚天门冬氨酸酯聚脲涂料	250			突出的耐候性和耐腐蚀性
涂层干膜总平均厚度	1 750			

2.2 环氧涂层钢筋

美国试验了 56 种各类涂层, 最终选定热固性静电喷涂环氧粉末涂料。但环氧涂层钢筋在运输、加工过程中易损伤, 如

发现涂层损伤面积大于 25 mm<sup>2</sup>, 或损伤面积超过总面积的 5%, 其防腐蚀能力与没有涂层的普通钢筋等同, 浇注混凝土时宜采取附着式振动器振捣, 使用插入式振动器需用橡胶包

覆; 环氧涂层钢筋不能与普通钢筋有电连接, 绑扎时不得使用普通金属丝; 环氧涂层钢筋与混凝土之间的粘结强度比普通钢筋下降 20%。严格的使用条件, 使其发展受到了极大限制。

### 2.3 钢筋阻锈剂<sup>[28]</sup>

钢筋阻锈剂能够阻止或延缓氯离子对钢筋钝化膜的破坏, 拌制混凝土时掺加阻锈剂能够阻止或延缓氯离子对钢筋钝化膜的破坏。最早开发的钢筋阻锈剂是亚硝酸盐, 至今常作为复合阻锈剂的重要组分; 有机阻锈剂的应用发展成为抑制混凝土中钢筋腐蚀的有效方法, 其主要是胺与酯组成的水基有机外加剂。迁移型阻锈剂是一种较为新颖的有机阻锈剂, 一般是胺与链烯胺及有机酸或无机酸的盐, 迁移型阻锈剂并不降低混凝土的和易性、吸水性。但是短期、实验室方法, 难以断定钢筋阻锈剂的长期有效性, 因此它的实践效果目前仍无定论; 钢筋阻锈剂的应用要考虑对混凝土主要性能的不良影响。

### 2.4 电化学保护<sup>[29]</sup>

阴极保护法可分为牺牲阳极保护法和外加电流阴极保护法。牺牲阳极保护法阳极材料的估计寿命较短, 一般不用于新混凝土结构, 且阳极提供的电流有限, 只能保护阳极附近较小范围的钢筋, 因而该方法不大适用于暴露于大气中的钢筋混凝土结构。外加电流阴极保护法可用于海水的潮差区和飞溅区内的混凝土结构的防护, 并已取得了较好的防护效果<sup>[25]</sup>, 阴极保护法的研究主要致力于开发新的优质阳极材料。

阴极保护应用前提是所有钢筋的接触点都应焊接, 而且避免阴阳极短路和防止发生过保护, 但阴极保护极易影响混凝土结构的承载能力。

## 3 海工钢筋混凝土防护措施的效果和成本分析<sup>[30]</sup>

由于氯离子是影响桥梁等基础设施耐久性的主要环境因素, 美国混凝土学会(ACI)战略部与几个单位联合研制出相关应用软件, 对氯盐环境中以上 4 种防护措施进行评选, 预测寿命与成本的关系, 表 6 列出了钢筋混凝土常用防护措施。

表 6 在氯盐环境中钢筋混凝土防腐蚀常用保护措施  
Table 6 Common anti-corrosive protection employed on reinforced concrete in Cl<sup>-</sup> salt environment

防护种类	措施内容
钢筋采制与钢筋涂层	环氧树脂钢筋、镀锌钢筋、耐腐蚀钢、不锈钢
混凝土外加剂、掺合料	钢筋阻锈剂、硅灰、高性能混凝土
混凝土表面封闭、涂层	环氧类、聚氨酯类、氟碳类、聚脲类、硅树脂类涂料、聚合物灰浆
电化学方法	阴极保护、电化学除盐
设计	选材、结构设计、水灰比、混凝土保护层厚度、排水系统、防护方案选择
施工	固化与养护、温度及裂缝控制、严格规范施工
维护	裂缝修补、清洁排水、控制防冰盐用量
综合措施	以上两项或多项措施联合使用

在氯盐环境中常规混凝土不采取防护措施, 虽然初建费用是低一些, 但在 5~7 年就出现大面积钢筋腐蚀, 大约 15 年便开始第一次修复工程。40 年内要修复 4 次, 修复费用为初建费的 4 倍; 采用环氧钢筋和电化学的方法, 40 年内只需修复 1 次; 而采用加钢筋阻锈剂并掺硅灰的方法, 40 年内不用修复, 60 年的总费用较之不采取防护措施者至少节约 70%; 采用高渗透力及高附着力的环氧树脂, 弹性的耐候性聚氨酯或聚脲等涂层对混凝土的表面进行封闭, 相同的修复费用, 可使桥梁的寿命达到 75~100 年。

## 4 海洋环境钢筋混凝土防腐涂料研究进展<sup>[31-34]</sup>

发展节能、环保型的高性能涂料将是海洋混凝土防腐涂料的研发趋势, 主要致力于开发水性海洋混凝土防腐涂料、高固体分和无溶剂海洋混凝土防腐涂料和超厚膜耐久型海洋混凝土防腐涂料。

### 4.1 水性海洋混凝土防腐涂料

水性混凝土防腐蚀涂料的体系主要有 3 种: 环氧树脂体系、丙烯酸体系和无机硅酸锌体系。环氧树脂所制得的涂膜具有良好的对水蒸气和氧气的屏蔽性, 且附着力好、收缩率低, 成为水性防腐蚀涂料中应用最广泛的聚合物体系, 但其形成的涂膜易粉化、耐候性差; 丙烯酸聚合物保光保色性能及耐老化性能好, 但涂膜致密性差、对水蒸气和氧气的屏蔽性不好; 有机硅树脂耐热性、防水性好, 还可降低树脂成膜时的内应力。因此, 采用丙烯酸、有机硅等对环氧树脂进行改性制备水性环氧改性聚合物, 可望获得综合性能优良的水性混凝土涂料。目前水性混凝土防腐涂料普遍存在固含量低的缺点, 固含量低将使生产厂家的成本加大, 因此, 开发高含量的水性混凝土防腐涂料是科研工作者的重点。

### 4.2 高固体分和无溶剂海洋混凝土防腐涂料

一般的溶剂型混凝土防腐涂料溶剂占 60%~80%, 固体份较低, 高固体分涂料一般固体分在 65%~85%, 高固体分涂料发展到极点就是无溶剂涂料(无溶剂涂料又称活性溶剂涂料), 无溶剂(或称 100% 固体组分)环氧涂料已逐渐在国内外混凝土重防腐工程上推广应用, 近几年迅速崛起的聚脲弹性体涂料也是此类涂料的代表。其他主要品种为丙烯酸氨基、聚酯氨基及自干型醇酸漆。一般高固体分醇酸树脂涂料性能比传统的醇酸树脂涂料性能差, 主要是干燥慢、涂膜软、泛黄性增加。

### 4.3 超厚膜耐久型海洋混凝土防腐涂料及涂装技术

涂层厚度对涂料密闭性和使用寿命起着十分重要的作用, 无溶剂超厚膜环氧涂料固含量高, 无溶剂挥发, VOC 量极低, 一次涂装能达到 1 200  $\mu\text{m}$  以上, 减少施工涂装道数, 即缩短了工期, 又有效地减少了环境污染。该涂层干燥后收缩率低, 抗渗透性能好, 漆膜坚韧、耐磨、附着力好、耐冲击性能优异、耐海水、耐酸碱介质及耐温度梯度性能优良。这类涂料还可以在维修旧涂膜时应用。

玻璃鳞片防腐涂料是以耐腐蚀性树脂为主要成膜物,薄片状的玻璃鳞片为骨料,再加上各种添加剂组成的厚浆型涂料。它是环保型防腐涂料,具有极其优异的防腐性能,是海洋混凝土防腐涂料中极具潜力的品种。

## 5 结 语

混凝土表面涂料是海工钢筋混凝土防腐最有效、最经济的防护措施,在美国和日本受到高度重视,并形成了完善的国家标准和检测体系。我国自20世纪90年代起开始研发混凝土表面涂料,尚未有突破性技术成果,没有独立的国家标准系统,大部分依靠引进国外技术。海洋钢筋混凝土结构基础设施建设工程是我国重点发展项目,致力于海洋防腐技术研究,可以带来巨大的经济效益,有着广阔的发展前景。

## 参考文献

- [1] P BURKE. Status of the nation's bridges [ J ]. Mater Perform, 1994 (33): 48.
- [2] US SECRETARY OF TRANSPORTATION. Second Annual Report to Congress on the Highway Bridge Replacement and Rehabilitation Program [ C ]. 1981.
- [3] 才世平,于文勇. 混凝土耐久性问题及其提高措施探讨 [ J ]. 黑龙江交通科技, 2003 26 (3): 91.
- [4] 刘秀晨,安成强. 金属腐蚀学 [ M ]. 北京:国防工业出版社, 2002: 243.
- [5] 陈肇元,范立础,刘建航,等. 混凝土结构耐久性设计与施工指南 [ M ]. 北京:中国建筑工业出版社, 2004: 18.
- [6] TIN NGUYEN. A mathematical model for the cathodic blistering of organic coatings on steel immersed in electrolytes [ J ]. Journal of Coatings Technology, 1991 (63): 49.
- [7] 洪乃丰. 混凝土中钢筋腐蚀与防护技术 [ J ]. 工业建筑, 1999 (10): 56-59.
- [8] 樊云昌,曹兴国. 混凝土钢筋腐蚀的防护与修复 [ M ]. 北京:中国铁道出版社, 2001: 8-13.
- [9] 郝晓利. 氯腐蚀环境混凝土结构耐久性与寿命预测 [ D ]. 西安:西安建筑科技大学, 2004: 46-53.
- [10] MORRIS W, VAZQUEZ V M. Corrosion of reinforced concrete exposed to marine environment [ J ]. Corrosion Reviews, 2002 20 (6): 469-508.
- [11] ARYA Ç OFOR I DARKO F K. Influence of crack frequency on reinforcement corrosion in concrete [ J ]. Cement and Concrete Research, 1996 26 (3): 345.
- [12] 卢木. 混凝土中钢筋锈蚀的研究现状 [ J ]. 混凝土, 2000 (2): 37.
- [13] 李志国. 试论盐及溶液对混凝土及钢筋混凝土的破坏 [ J ]. 混凝土, 1995 (2): 10-14.
- [14] CABRERA J G. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion [ J ]. Cement and concrete Composites, 1996 18 (1): 47-59.
- [15] BALABANIĆ G, BIANIĆ N, DUREKOVIĆ A. The influence of W/C ratio, concrete cover thickness and degree of water saturation on the corrosion rate of reinforcing steel in concrete [ J ]. Cement and Concrete Research, 1996 26 (5): 761-769.
- [16] HANS BOHN. Corrosion in reinforced concrete structures [ M ]. England: Woodhead Publishing Limited, 2000: 15-24.
- [17] 张鹏,赵铁军,杨进波. 冻融前后混凝土碳化性能试验研究 [ J ]. 混凝土, 2007 (5): 6-10.
- [18] 陈肇元,范立础,刘建航,等. 混凝土结构耐久性设计与施工指南 [ M ]. 北京:中国建筑工业出版社, 2004: 92-94.
- [19] 吕平. 喷涂聚脲技术及其在土木工程领域的应用 [ J ]. 土木工程科技研究与展望, 2004 (8): 26.
- [20] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 2005: 102-104.
- [21] 虞兆年. 防腐涂料和涂装 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 2000: 649-667.
- [22] 庞启财. 防腐涂料涂装和质量控制 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 2003: 206.
- [23] 陈东阜,陈新州. 水溶性重防腐、防锈、防藻厚浆型涂料: CN031185746 [ P ]. 2003-02-26.
- [24] 彭乔,甘志宏. 常温固化型氟涂料耐蚀性研究 [ J ]. 化工腐蚀与防护, 1997 25 (1): 11.
- [25] 向斌,吴丹刚,刘建武. 100% 固体份刚性聚氨酯重防腐涂料及其在海洋工程中的应用 [ J ]. 水运工程, 2005 (6): 29.
- [26] 刘莉娅,徐龙贵. 聚氨酯树脂防腐涂料及应用 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 2006: 97-99.
- [27] 周苗银. 功能性防腐涂料及应用 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 2004: 56.
- [28] NMAIČK. Multi-functional organic corrosion inhibitor [ J ]. Cement and Concrete Composites, 2004 26 (3): 199-207.
- [29] 杜荣归,黄若双,赵冰,等. 钢筋混凝土结构中阴极保护技术的应用现状及研究进展 [ J ]. 材料保护, 2003 36 (4): 11-14.
- [30] 王崑,张大全,张万友. 国内外混凝土钢筋阻锈剂进展 [ J ]. 腐蚀与防护, 2006 27 (7): 369-373.
- [31] 郑丹星,冯流,武向红. 环境保护与绿色技术 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 2002: 29-46.
- [32] 南仁植. 粉末涂料与涂装技术 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 1999: 100-121.
- [33] 刘国杰. 高固体份涂料的基本问题及品种的新进展 [ J ]. 中国涂料, 2003 (4): 37-39.
- [34] 姜美荣. 水性环氧防腐涂料及应用性能研究 [ J ]. 涂料工业, 2005 35 (9): 23.

收稿日期 2008-05-14(修改稿)