

# 海工混凝土结构钢筋锈蚀防护研究进展

同博 刘文龙

江苏苏博特新材料股份有限公司

**[摘要]** 在海上施工中, 钢筋砼结构起着举足轻重的作用, 但在恶劣的海洋环境中, 由于腐蚀, 导致结构提前失效, 从而对国民经济产生巨大的影响。目前, 针对海工混凝土结构的抗腐蚀问题, 着重于减缓氯离子在钢筋表面的渗入速度, 并对从外部环境中迁移到混凝土中的腐蚀介质进行“捕获”和“驱除”。在这一背景下, 结合国内外的研究状况, 对海工混凝土中的钢筋腐蚀机制及防止钢筋腐蚀的措施进行了详尽的阐述, 并对其进行了分析。

**[关键词]** 海工; 混凝土结构; 钢筋锈蚀防护

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.1309

目前, 我国海洋资源开发进入了黄金时期, 但由于海洋恶劣的海洋环境, 人们普遍认为强度高的混凝土结构往往会因为耐久性不足而提前失效, 从而成为影响我国海洋经济发展的重要因素。混凝土结构的耐久性问题日益受到人们的重视, 而钢筋腐蚀是造成其破坏的重要原因。近几年, 在海洋环境中, 人们对钢筋混凝土结构的防腐蚀问题进行了大量的研究, 其中有针对混凝土和特殊钢筋的防腐蚀措施, 有些技术发展比较成熟, 已有多年的实践经验, 有些则是刚刚开始, 还在试验中。对海上钢筋混凝土防腐技术的最新发展进行了探讨与归纳。

## 一、海洋环境条件下混凝土中钢筋锈蚀机理

混凝土中的孔隙溶液中, 主要是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 等, 其实际pH值一般大于13, 在这种高碱性的环境中, 钢筋表面会发生氧化, 形成一层较厚的氧化膜(俗称钝化膜), 防止钢筋腐蚀。但由于海水环境恶劣, 混凝土腐蚀的原因主要有氯离子侵蚀、混凝土碳化、硫酸盐侵蚀、冻融破坏、海浪冲击等。当海水中的氯离子进入混凝土时, 如果在高碱性环境下, 其表面的钝化膜就会出现局部破坏, 暴露在外, 在破坏区由于电位的差异, 会造成电池的腐蚀, 加速电极的去极化, 造成钢筋的锈蚀。

当空气中的 $\text{CO}_2$ 进入混凝土, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应形成 $\text{CaCO}_3$ , 使pH值下降, 混凝土发生碳化反应, 倘若pH下降到11.5时, 表面的钝化膜会出现明显的改变, 当pH低于9.5, 就会完全破坏, 进而导致钢筋腐蚀。混凝土中的钢筋在腐蚀后, 其腐蚀量为未腐蚀时的6倍左右, 对周围混凝土造成了很大的内应力, 并随腐蚀时间的推移, 内应力逐渐增加, 从而引起混凝土的顺筋断裂, 从而造成混凝土的损伤, 从而对结构的耐久性造成很大的影响。

## 二、海工混凝土结构钢筋锈蚀防护技术

海上混凝土结构的防腐措施不能简单地进行, 应在勘察、规划、设计、施工和使用过程中综合考虑, 选用适当的措施, 协同进行。海上钢筋砼结构的防腐技术主要有钢筋防腐技术和混凝土防腐技术两大类。

### (一) 混凝土表面防护涂层

将该涂料用于海洋工程钢筋混凝土, 可以有效地阻止氯盐的渗入, 从而避免了钢筋附近的 $\text{Cl}^-$ 浓度超出需要进行腐蚀的临界浓度。此外, 该涂料还能阻挡 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 等对钢筋混凝土结构造成损害的物质, 从而增加其电阻率, 减缓其腐蚀速度, 避免碳化。根据化学成分, 传统的防护性涂料可分为无机

保护性涂料和有机保护性涂料。目前应用最广泛的是渗透性晶体防水涂料(CCCW)。该涂料具有防水、防渗、抗老化等多种性能, 具有良好的环保、抗渗性能和耐候性。在混凝土中, 特定的化学活性成分可以与未水化的水泥粒子或 $\text{CH}$ 、 $\text{CaO}$ 等自由态的碱性介质发生化学反应, 形成不能溶解的结晶, 从而使混凝土的孔隙堵塞, 从而提高混凝土的致密程度, 从而减少腐蚀离子进入混凝土的渗透率。目前, 国内外对混凝土的保护主要采用了环氧涂料、聚氨酯涂料、丙烯酸涂料、氟树脂涂料、聚脲涂料等。在混凝土表面形成一层薄膜, 防止 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_2$ 等腐蚀性物质渗透到混凝土中, 从而延长钢筋的腐蚀时间。当前, 国内外的防护涂料主要是对原有涂料进行改性, 并研制出一种新型的保护性涂料。有学者认为对原来的环氧涂料用硅胶进行了改性, 结果表明, 该涂料对混凝土的耐用性有一定的改善作用。有研究学者采用丙烯酸酯单体与硅氧烷反应单体共聚合制备了一种新型的混凝土防护层。试验结果显示, 该涂料可有效地改善混凝土的防水性能, 达到混凝土的渗透性能, 是一种非常具有前途的涂料。

### (二) 混凝土防护技术

#### 1. 高性能混凝土。

高性能混凝土自二十世纪八十年代后期开始, 由于其具有良好的耐久性、良好的体积稳定性和较长的使用寿命而受到人们的重视。为了防止海水混凝土结构的防腐问题, 世界各国都投入了大量的人力和财力, 研制出了耐氯盐高性能混凝土。抗氯盐高性能混凝土是用优质矿物添加剂与低水水泥配制而成, 它的致密程度高, 能有效抑制氯离子的进入, 从而大大改善了混凝土在氯盐环境下的耐久性。随着海水资源的开发与利用, 耐氯盐高性能混凝土的发展前景十分看好。结果显示, 当常规混凝土具有60毫米厚的保护层时, 其在海洋环境中的使用寿命仅为25年, 而在相同的保护层厚度及周围环境情况下, 其耐久性是其5倍。

#### 2. 自修复混凝土。

基于仿生学原理, 构建了一套智能自修混凝土结构综合系统, 能够准确地定位并迅速修补轻微受损的混凝土结构, 使其具有较好的耐用性。

目前, 尽管仿生自修复技术在小规模应用中取得了很大的成效, 但是由于缺少一套完善的理论体系和完善的施工技术, 仍处在实验室的研究中。混凝土的自我修复可以分为有源和无源两种。

主动式修复主要包括：（1）形状记忆合金的损伤控制形状记忆合金（简称SMA），是一种具有感测温度和位移的智能驱动材料。由于其具有形状记忆和超弹性的特性，在混凝土开裂超过容许范围时，由于受电热作用而发生的收缩变形会使裂缝封闭或阻碍裂纹的进一步发展。SMA在混凝土结构构件中的紧急自修中有着巨大的优越性，但是在混凝土环境中，SMA对其电阻变化率的敏感度和驱动力性能的影响仍有待于深入的研究。（2）空芯光纤的自修方法是将空芯光纤中的空芯纤维埋入混凝土中，在混凝土结构受到破坏时，光纤的物理性能会发生改变，内部的探测系统可以精确地探测到受损的位置，然后在灌浆装置的压力作用下，将包裹在纤维内部的修补材料分离出来。这一技术从90年代就已经起步，但由于其制造过程复杂、工艺复杂，其发展速度较为缓慢。

被动式修复主要包括：（1）胶囊式自修复技术的实质是：当水泥基质出现裂纹时，嵌入其中的微囊破裂，渗出的修补成分与分散在基质中的固化剂发生碰撞，并在裂缝处进行固化修补。该方法具有较高的修补强度、较低的裂缝容忍率、不会削弱材料的性能，但其不足之处在于：由于树脂的体积太小，只能通过胶囊的破损来进行修补，而且在复合材料的自我修复中，工艺太过繁琐。但由于其在关键技术上的突破，还有待于深入的研究。（2）微生物混凝土裂缝的自我修复是通过微生物水解产生氨、水、二氧化碳来提高环境pH，从而导致混凝土裂缝的形成。利用这种技术，既能对正在施工或已经建成的建筑物进行恢复，又不会对周围环境造成任何伤害，因而得到了广泛的重视。

### （三）钢筋阻锈剂

海工混凝土中的钢筋腐蚀主要是由Cl<sup>-</sup>渗入到钢筋表面，使其表面的钝化膜发生损伤，并伴随着电子的输运和输运，所以腐蚀是一种电化学过程。为防止混凝土与钢筋界面溶液中的阳极或阴极电化学腐蚀，研制出一种具有此功能的混凝土外加剂（防锈剂）。所以，通常的防锈机理是通过阻锈剂直接作用于钢筋表面，或者通过粘合作用，在钢筋表面形成一种致密的钝化膜。按阻锈机制将其分为三大类：阳极型、阴极型、复合型。阳极阻锈剂能抑制阳极氧化，从而达到阻锈作用。亚硝酸盐是一种新型的防锈剂，它的主要成分是亚硝酸盐、钼酸盐、铬酸盐等。目前，国内外普遍认为，有机亚硝酸盐是一种很好的防锈材料，但是由于环境保护意识的提高，它的使用受到了很大的限制。此外，如果使用过少的阻锈剂，则会加速钢筋的局部腐蚀，因此被称作“危险性”的防锈剂。采用阴极型阻锈剂，将阻锈层粘在阴极表面，防止阴极反应，达到防锈目的。这种防锈的化学成分主要是由高脂肪胺盐、磷酸酯类等组成的表面活性剂。这种材料虽然没有什么危险，但在防锈方面，却没有阳极型的防锈效果那么好。复合阻锈剂能有效地抑制阴极和阳极反应，从而达到很好的防锈效果。

复合防锈材料由于具有良好的防锈效果，“零负载”环境，施工工艺简单等特点，已成为国内外学者关注的焦点。目前国内外对其进行的研究主要集中在醇胺复合防锈材料上。利

用具有代表性的醇胺复合阻锈剂MIB，通过电化学阻抗谱、动电位曲线、失重试验等手段，探讨了MIB的防锈机理和防护作用。结果表明：MIB是一种具有迁移能力的醇胺阻锈剂，它可以在碳钢表面形成一种致密的钝化膜，从而防止腐蚀介质的渗透，并对钢筋起到很好的阻锈作用。

有研究学者采用动态电位扫描与失重实验，研究了氨基复合醇胺型钢筋的抗锈蚀作用，并对其抗锈蚀作用进行了研究。结果表明，加入8kg/m<sup>3</sup>的氨基复合防锈剂后，钢筋的腐蚀速度为0.011毫米/年，比标准值下降了9倍，而加入128kg/m<sup>3</sup>后，其耐蚀性下降了一倍以上。结果表明：该复合醇胺类防锈剂能够在钢筋表面形成一种致密的疏水保护薄膜，从而减缓其腐蚀速度，从而延缓其发生。

### 结论

总而言之，钢筋腐蚀导致的混凝土早期破坏一直是国内外学者关注的热点。在海洋工程中，钢筋腐蚀的原因是海水中的Cl<sup>-</sup>透过毛细孔向钢筋表面扩散，使其表面的钝化膜发生腐蚀，从而加速腐蚀。结果显示，下列措施可以减缓钢筋的腐蚀速度，改善混凝土的耐久性：

（1）通过对混凝土浆体成分的优化、骨料预处理、混凝土内部养护和添加Cl<sup>-</sup>固化剂的加入，可以改善界面过渡区域的孔隙结构，减少Cl<sup>-</sup>自混凝土向混凝土表面的迁移和渗透率，从而提高混凝土的耐久性。

（2）其他措施（混凝土表面涂层，钢筋防锈剂，阴极保护）可以减少周围环境中的腐蚀介质在钢筋表面的渗入速度，或通过化学或电化学作用来减轻和延缓Cl<sup>-</sup>对钢筋的侵蚀，从而延长混凝土的使用寿命。

### 参考文献：

- [1] 李森林, 余红发, 达波, 等. C60全珊瑚海水混凝土的钢筋锈蚀行为研究[J]. 海洋工程, 2021, 39 (3): 135-140.
- [2] 万金侠, 仲玉侠. 混凝土结构中钢筋磷化处理及磷化膜的耐蚀性能[J]. 电镀与精饰, 2021, 43 (7): 60-64.
- [3] 李森林, 刘金文, 达波, 等. 不同保护层厚度新型海工混凝土的钢筋锈蚀行为研究[J]. 江苏水利, 2021 (8): 4-9, 14.
- [4] 朱哲, 蔡景顺, 洪锦祥, 等. 水化响应纳米材料对钢筋混凝土整体耐蚀性能影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41 (5): 732-736.
- [5] 张东方, 方翔, 范志宏, 等. 混凝土性能对己二胺阻锈剂双向电渗修复效果的影响[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42 (10): 43-48.
- [6] 陈达, 侯利军, 廖迎娣, 等. 近海工程混凝土结构性能评估与修复加固关键技术[Z]. 河海大学. 2019.

作者简介：同博，出生年月：1990年2月，性别：男，民族：汉，籍贯：陕西富平，学历：大学本科，职称：助理工程师，研究方向：大体积混凝土裂缝控制；海工混凝土抗腐蚀及耐久性提升；聚羧酸减水剂在现代混凝土中的应用。