



硅烷防护对混凝土抗氯离子渗透性的影响

杨海成, 熊建波, 范志宏

(中交四航工程研究院有限公司 水工构造物耐久性技术交通行业重点实验室, 广东 广州 510230)

摘要: 通过室内快速试验和实海暴露试验, 研究硅烷防护对混凝土氯离子渗透性的影响。研究表明: 硅烷浸渍层能够有效降低氯离子对混凝土的侵蚀, 减小混凝土氯离子扩散系数和表面氯离子浓度, 其中氯离子扩散系数降低幅度在50%以上, 可显著提高混凝土结构使用寿命; 且硅烷浸渍层能够减小处于干湿交替区域混凝土结构“对流层”的深度。

关键词: 硅烷防护; 暴露试验; 混凝土; 氯离子扩散系数; 表面氯离子浓度

中图分类号: TU 528

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2013)08-0063-06

Effect of surface silane treatment on chloride ion penetration resistance of concrete

YANG Hai-cheng, XIONG Jian-bo, FAHN Zhi-hong

(Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology of the Ministry of Communications,

CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China)

Abstract: The effect of concrete surface hydrophobation treatment against chloride penetration is studied by rapid test and in-site exposure test. It is shown that the silane impregnated layer can prevent the penetration of chlorides into the concrete substrate effectively and reduce the apparent chloride ion diffusion coefficient and surface chloride concentration; The apparent diffusion coefficient of surface treatment concrete can reduce by more than 50%, and improve the service life of concrete structure. Moreover, the depth of concrete convection zone can reduce due to silane impregnated layer for concrete in the marine environment of wetting and drying area.

Key words: silane treatment; exposure test; concrete; chloride ion diffusion coefficient; surface chloride concentration

氯离子侵蚀诱导钢筋锈蚀是造成钢筋混凝土耐久性劣化的最主要原因。在恶劣海洋环境下的混凝土结构, 通过表面喷涂防腐涂层能够有效降低氯离子的侵蚀, 有效延长结构使用寿命。采用硅烷浸渍混凝土结构是一种施工方便、经济、长效的防腐蚀技术, 已在国内外部分工程中得到应用^[1-4]。

针对浸渍硅烷对混凝土结构的防护效果, 国内外进行了一系列研究。硅烷浸渍对混凝土耐久性的影响, 目前主要基于室内试验获得^[5-11], 考虑到室内试验环境条件与实际海洋环境存在明显不

同, 仅依靠室内模拟试验所获得的试验结果还有待于通过长期海洋暴露试验进一步检验。Sreejith V.等^[12]、Liu G.等^[13]、赵铁军等^[14]开展过硅烷浸渍混凝土现场暴露试验研究, 但由于硅烷种类、涂覆工艺、混凝土性能、暴露环境等因素不同, 部分研究结论存在矛盾。

本文通过对2种类型硅烷(异辛基膏体硅烷、异丁基液体硅烷)浸渍混凝土的实海暴露试验, 研究硅烷对处于北方海洋环境条件下高性能混凝土抗氯离子渗透性的影响, 比较膏体硅烷与液体硅烷在实际海洋条件下的防护效果。

收稿日期: 2013-01-21

作者简介: 杨海成(1982—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事海工混凝土材料耐久性研究工作。

1 试验方案

1.1 原材料及配合比

采用山水PI 52.5水泥, 主要化学指标见表1;

表1 水泥化学指标检验结果 %

水溶性Cl ⁻	SO ₃	Na ₂ O+0.658K ₂ O	f-CaO	MgO	烧失量
0.019	2.05	0.77	2.16	1.92	1.94

表2 磨细矿渣粉主要技术指标

密度/(g·cm ⁻³)	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	活性指数/%		流动度比/%	含水率/%	SO ₃ 含量/%	Cl ⁻ 含量/%	烧失量/%
		7 d	28 d					
2.8	368	77	106	105	0.1	0.19	0.012	1.19

表3 粉煤灰化学成分 %

等级	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	f-CaO	SO ₃
I	60.81	5.76	24.12	3.03	0.55	0.62	0.63

11.8%, 表观密度2 700 kg/m³, 堆积密度1 480 kg/m³; 减水剂为上海巴斯夫生产的RHEOPLUS 326, 引气剂为巴斯夫MICRO AIR 202。混凝土配合比见表4。

表4 混凝土配合比

混凝土 编号	胶凝材料 总量/kg	胶凝材料/kg			W/B
		水泥	粉煤灰	磨细矿粉	
G	420	40	20	40	0.40
D	450	40	20	40	0.35

表5 硅烷性能指标

硅烷种类	主要组分	外观	活性物质含量/%	25℃下密度/(g·cm ⁻³)	pH	闪点	稀释剂	储存期
Wacker BS creme C	异辛基三乙基硅烷	白色膏体	80	0.90	6	74℃	不稀释, 直接使用	至少12个月
Z-6403	异丁基三乙氧基硅烷	无色液体	99	0.88	6		不稀释, 直接使用	至少12个月

冻期一般从12月下旬开始到次年2月中旬结束, 冰期在60 d左右, 其中1月下旬至2月上旬为重冰期。该处年平均自然冻融循环约47~52次。

潮汐为规则半日潮类型, 潮汐周期约为12 h 25 min, 涨潮时间相对较短, 落潮时间相对较长。平均高潮位1.39 m, 平均低潮位-1.40 m。试件放置水变区和浪溅区, 高程分别为0.2 m, 2.0 m, 其中位于0.2 m高程处的暴露试件每天能够经历2次干湿循环, 2.0 m高程仅在极少数大潮时能够短时浸泡。

1.4 测试方法

1) 室内试验: 硅烷浸渍质量的测试, 包括吸水率、硅烷浸渍深度、氯化物吸收量降低效果的测试, 参照JTJ 275—2000《海港工程混凝土结构

选用青岛家樑足球工贸有限公司生产的磨细矿渣粉, 主要技术指标见表2; 日照华能电厂I级粉煤灰, 其化学成分见表3; 细集料采用莱西大沽河中粗砂, 表观密度2 600 kg/m³, 含泥量1.0%, 细度模数2.9; 粗集料为沂水石灰岩碎石, 5~10 mm及10~20 mm组合级配, 含泥量0.3%, 压碎值

1.2 试件成型及表面处理

膏体硅烷、液体硅烷材料的主要性能指标见表5。混凝土首先在室内养护18 d, 并在室外自然养护7 d后, 对混凝土基材打磨, 清除表面粉尘后, 按每遍150 g/m²的用量, 分别刷涂膏体及液体硅烷2遍, 每次涂刷硅烷间隔时间为6 h。

1.3 暴露试验环境

暴露试件放置在胶州湾海域现场暴露试验站。试验区年均气温12.3左右, 极端最高气温38.9℃, 极端最低气温-16.9℃, 1月份最低平均气温-1.0℃, 8月份最高平均气温25.1℃。该区域冰

防腐蚀技术规范》中附录E混凝土硅烷浸渍施工工艺及测试方法。

2) 暴露试验: 从现场取回的暴露试件, 首先清除表面贝类、海藻等海洋浮生物, 然后参照《硬化混凝土氯离子渗透快速试验方法》(NT Build 443)规定的方法逐层制取混凝土粉样。并参照JTJ 270—1998《水运工程混凝土试验规程》中“砂浆中酸溶性氯离子含量测试方法”对粉样进行化学滴定分析, 测量混凝土中的总氯离子含量。

2 试验结果分析

2.1 室内试验结果

按照1.2节的方法在混凝土表面浸渍硅烷, 浸渍后的混凝土试件置于室外环境, 平均温度

为 20 ~ 23 ℃、相对湿度为 50% ~ 70%，养护 14 d 后测试硅烷浸渍质量(表6)。由表6可知：尽管涂覆硅烷前，已在室外养护 7 d (室外相对湿度为 50% ~ 70%)，混凝土内部相对干燥，但硅烷在混凝土中浸渍深度仅为 2~3 mm。其主要是由于复掺大量粉煤灰和磨细矿粉的混凝土，内部更加密实，渗透性低，其中水胶比分别为 0.40 和 0.35 混凝土 28 d 电通量为 1 034 C、886 C。相比液体硅烷，浸渍膏体硅烷的混凝土渗透深度更深，氯化物吸收量降低效果更明显，其主要是由于相比液体硅烷，膏体硅氧挥发性低，粘附性好，与混凝土表面接触时间更长，因此确保混凝土渗透深度大^[15-16]。在其他条件相同时，水胶比越大，硅烷浸渍深度越深^[17]，比如采用膏体硅烷、水胶比为 0.40 的混凝土，浸渍深度为 2.57 mm，而水胶比为 0.35 混凝土仅为 2.32 mm。

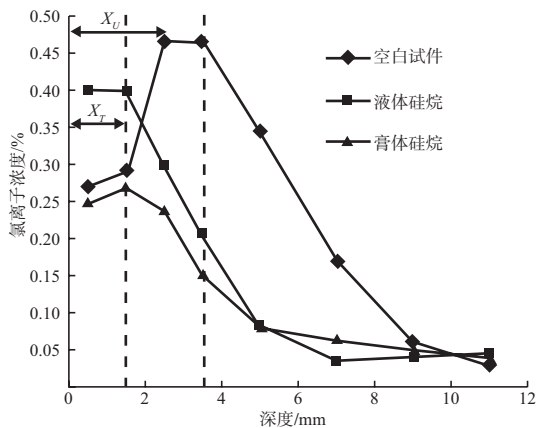
表6 硅烷浸渍质量

混凝土编号	硅烷种类	吸水率/ (mm · min ^{-1/2})	渗透深度/ mm	氯化物降低 效果/%
G	silane creme	0.004	2.57	95.7
	silane liquid	0.003	2.18	93.8
D	silane creme	0.004	2.32	97.6
	silane liquid	0.003	2.00	95.2

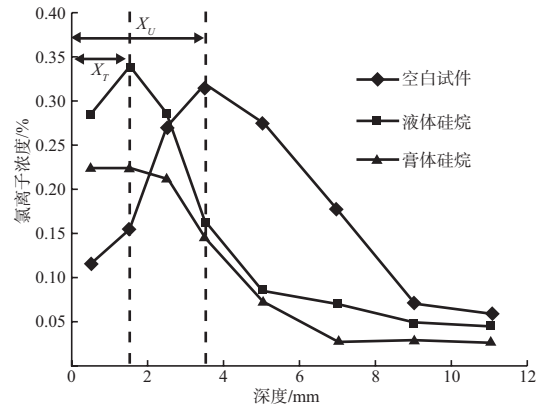
2.2 暴露试验结果

2.2.1 氯离子渗透情况

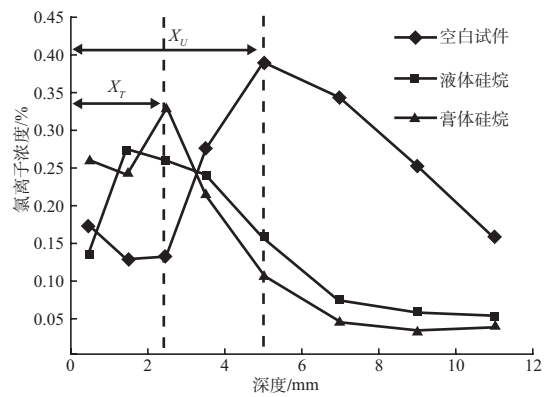
对 180 d 暴露龄期硅烷浸渍试件取样，参照 1.4 测试混凝土不同深度氯离子含量 (占混凝土的质量分数)，测试结果见图 1。



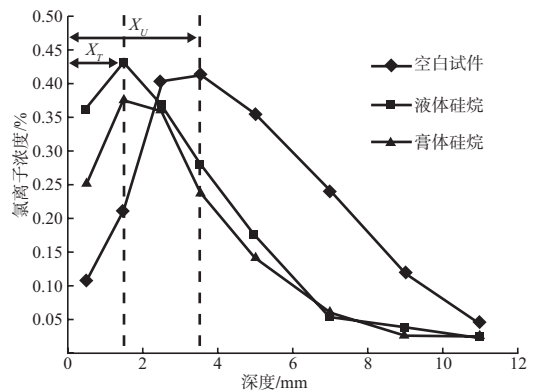
a) 水胶比为 0.4 硅烷浸渍混凝土 (浪溅区)



b) 水胶比为 0.35 硅烷浸渍混凝土 (浪溅区)



c) 水胶比为 0.4 硅烷浸渍混凝土 (水变区)



d) 水胶比为 0.35 硅烷浸渍混凝土 (水变区)

图 1 混凝土的氯离子渗透情况

相比空白试件，浸渍硅烷能够有效降低侵蚀到混凝土内部的氯离子浓度。距离表层 2~3 mm 处的硅烷浸渍混凝土氯离子浓度相对较高，而在混凝土内部，混凝土氯离子降低幅度较大，采用硅烷浸渍的混凝土试件氯离子浓度远低于空白试件。其主要由于硅烷浸渍层的深度一般在 2~3 mm，硅烷浸渍层能够阻挡或延缓水分及有害离子的侵入，但在高海水压力和干湿交替作用下，仍会存

在部分水分及有害离子透过浸渍层到达混凝土基层,并且在上述过程中,海水中的氯离子在硅烷浸渍层内部积聚,从而造成表面氯离子浓度高,而内部氯离子浓度降低显著。而空白试件恰恰相反,由于干湿交替作用下,混凝土表面存在“对流层”,而造成氯离子浓度的峰值并不在混凝土表面,经过180 d暴露试验后,空白试件的混凝土对流层的深度(图中以 X_L 表示)在3.5~5 mm。

硅烷防护的混凝土表面无明显“对流层”存在,主要是由于在遭受海水干湿循环时,浸渍硅烷的混凝土内部水分迁移过程受到硅烷浸渍层的制约,从而造成内部湿度变化较小,“对流层”不明显^[18]。关于未采取表面防护的混凝土对流区的影响深度,DuraCrete^[19]认为正常情况下对流影响深度为14 mm,文献[20]认为影响深度为20 mm。关于“对流区”的深度,与混凝土性能以及外界环境等密切相关。本文仅开展了180 d的暴露试验,对流层的深度仅为3.5~5 mm,但随暴露时间的延长,干湿交替循环对“对流层”的影响深度将会进一步增大,后期将会对此跟踪监测。

相比液体硅烷,浸渍膏体硅烷对混凝土抗氯离子渗透性能稍有提高。其主要是由于采用膏体硅烷浸渍深度大于液体硅烷(表6),硅烷浸渍层对氯离子传输的阻碍效果相对更优。

2.2.2 表观氯离子扩散系数 D_{ap}

氯离子在混凝土中的传输机理非常复杂,但在许多情况下扩散仍然被认为是一个主要的传输方式。目前广泛采用Fick第二定律误差函数求解混凝土表观氯离子扩散系数,见式(1)。

$$c_{x,t} = c_0 + (c_s - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right] \quad (1)$$

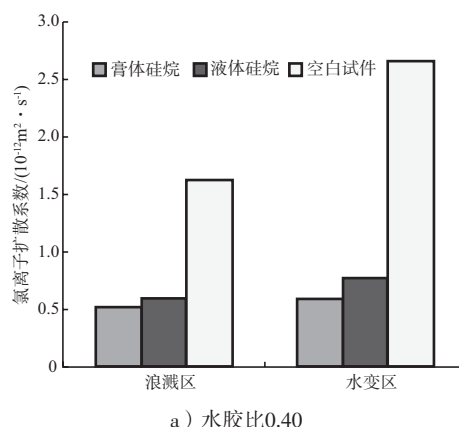
式中: D_{ap} 为表观氯离子扩散系数; C_s 为理论上的表面氯离子浓度; C_0 为初始氯离子浓度, $x \geq 0$ 。

硅烷浸渍混凝土由硅烷防护层和混凝土基层两部分组成,针对硅烷浸渍防护的混凝土的氯离子扩散参数的求解问题,国内外开展过类似的研究: Buenfeld N.R.等^[21]通过“扩散池”法求得硅烷浸渍层的氯离子扩散系数; Zhang J.Z.等^[22]应用Fick第二定律并引入透水孔隙率,建立了氯离子在表面防护混凝土的扩散模型; 李荣鹏等^[23]采用

NEL法研究了硅烷浸渍对水泥基材料的扩散性能的影响,并采用双层扩散模型,对硅烷表面防护氯离子侵入的性能进行了计算分析; 而Sreejith V. Nanukuttan等^[12]、Vemund Arskog等^[13]基于现场暴露试验数据,去除表面“对流层”的数据,采用Fick第二定律的误差函数,拟合求解硅烷浸渍混凝土的氯离子扩散系数。

暴露试件放置在存在明显干湿交替循环的水变区和浪溅区。对于未防护的空白试件,由于干湿循环的作用造成混凝土内部存在明显的对流层,氯离子浓度最大值并不在混凝土表面,而处于混凝土内部一定深度处。针对未防护的基准混凝土,本文采用Fick第二定律,根据已测出的混凝土不同深度的氯离子浓度值,从表面开始依次排除对流区数据,用扩散区数据拟合误差函数,分别拟合求出表观氯离子扩散系数和理论表面浓度值。而对于硅烷浸渍的混凝土,对流层并不明显,氯离子浓度最大值位于硅烷浸渍层内,在1~3 mm之间,而内部基层混凝土符合扩散定律,采用Fick第二定律拟合曲线度较高,因此本文剔除距离表面3 mm的硅烷浸渍层的试验数据,直接采用Fick第二定律拟合求解硅烷浸渍混凝土的表观氯离子扩散系数和理论表面浓度值(图2)。

由图2可知: 1) 浸渍硅烷能够显著降低混凝土表观氯离子扩散系数,浸渍硅烷混凝土氯离子扩散系数降低50%以上; 2) 相比液体硅烷,在混凝土水胶比、暴露环境等相同的条件下,浸渍膏体硅烷混凝土的氯离子扩散系数普遍低于液体硅烷; 3) 在硅烷涂覆工艺、用量等条件相同时,硅烷对高水胶比混凝土抗氯离子渗透性的提高效



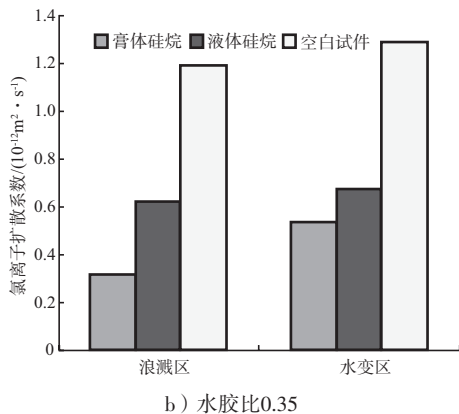


图2 硅烷浸渍混凝土的氯离子扩散系数

果更明显,如采用液体硅烷的混凝土,水胶比为0.35的混凝土氯离子扩散系数为空白试件的50%左右,而水胶比为0.4的混凝土氯离子扩散系数仅为空白试件的35%左右。

2.2.3 表面氯离子浓度

根据上述计算方法,拟合求出了理论表面氯离子浓度值(图3)。

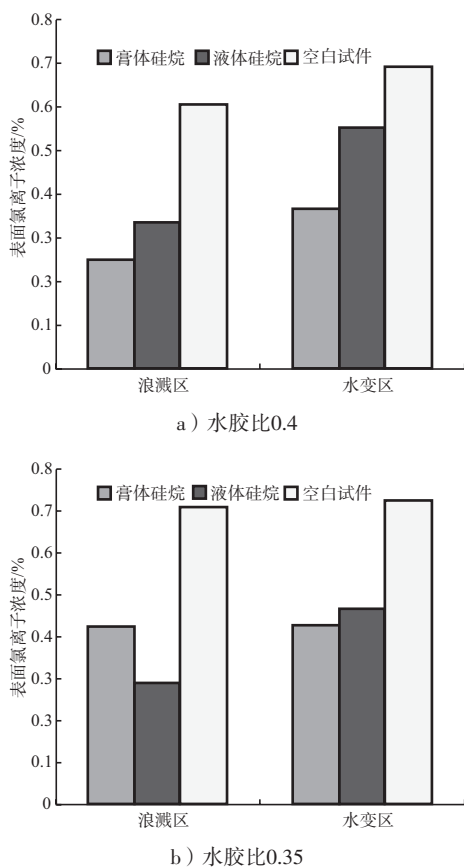


图3 硅烷浸渍混凝土表面氯离子浓度

相比空白试件,硅烷浸渍能够降低混凝土表面氯离子浓度,Liu G.等^[13]通过4 a的海洋暴露试验

获得同样的结论。在其它技术条件相同时,暴露环境对硅烷浸渍混凝土的表面氯离子浓度降低效果有一定的影响,其中位于浪溅区的硅烷浸渍混凝土,氯离子表面浓度的降低幅度大于水变区。其主要是位于水变区的硅烷混凝土,由于长期受到海水涨潮、落潮时静水压力作用,海水中的氯离子更容易侵蚀到混凝土内部,从而增加了混凝土表面浓度值。

鉴于影响混凝土耐久性参数的因素众多,且本文仅基于180 d的暴露试验数据分析了采用硅烷防护和未防护的混凝土氯离子渗透性的对比情况,未考虑硅烷材料本身随暴露龄期的延长存在老化失效等问题,因此对于硅烷浸渍对混凝土长期抗氯离子侵蚀性能的提高效果,还需进一步长期跟踪监测。

3 结论

1) 通过合理的浸渍工艺及养护措施的硅烷浸渍混凝土,尽管硅烷浸渍层仅为2~3 mm,但浸渍层仍然能够有效降低氯离子对混凝土的侵蚀,减小混凝土氯离子扩散系数和表面氯离子浓度,提高混凝土结构使用寿命。浸渍硅烷混凝土氯离子扩散系数降低幅度在50%以上。

2) 膏体硅烷由于挥发性低、粘附性好,与混凝土表面接触的时间长、浸渍深度更深等特点,相比液体硅烷,膏体硅烷对提高混凝土抗氯离子渗透性效果更优。

3) 对处于水变区和浪溅区的未采用硅烷防护的混凝土,由于海水干湿交替循环,造成混凝土内部存在明显的“对流层”,经历180 d现场暴露,“对流层”深度约为3.5~5.0 mm,而浸渍硅烷混凝土,“对流层”不明显。

参考文献:

- [1] Schueremans L, Gerner D V, Friedal M, et al. Durability of hydrophobic agents applied in a marine environment[C]// Proc 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials. Brussels:Aedificatio Publishers, 2008: 357-368.
- [2] 戴建才,李建中,施苏萍. 硅烷膏体防护剂在提高混凝土

土结构耐久性中的应用[J]. 混凝土, 2010, 26(5): 70-72.

[3] 谢红利. 硅烷浸渍在洋山深水港区码头的应用[J]. 水运工程, 2008, 35(6): 90-92.

[4] 苏海防, 王锐劲, 黄君哲, 等. 膏体硅烷在高性能混凝土中的保护效果[J]. 中国港湾建设, 2007, 25(3): 30-35.

[5] 吴平, Dr. Heinz Geich. 硅烷膏体浸渍剂在保护混凝土中的实际应用[J]. 混凝土, 2003, 14 (10): 62-65.

[6] 熊建波, 王胜年, 吴平. 硅烷浸渍剂对混凝土保护作用的研究[J]. 混凝土, 2004, 15(9): 63-65.

[7] 张鹏, 赵铁军, 戴建国, 等. 硅烷改性混凝土防水和抗氯离子性能试验研究[J]. 土木工程学报, 2011, 44(3): 72-78.

[8] 蒋正武, 孙振平, 王培铭. 硅烷对海工高性能混凝土防腐性能的影响[J]. 中国港湾建设, 2005, 67(1): 26-30.

[9] 赵尚传, 余海. 混凝土表面硅烷浸渍吸水率与抗冻性试验研究[J]. 混凝土, 2008, 20(11): 80-83.

[10] Arskog V, Borgund K, Gjrø O E. Effect of concrete hydrophobation against chloride penetration[J]. Key Engineering Materials, 2011, 466: 183-190.

[11] Zhang J Z, Buenfeld N R. Chloride profiles in surface-treated mortar specimens[J]. Construction and Building Materials, 2000, 14: 359-364.

[12] Nanukuttan, Sreejith V, Basheer, et al. Full-scale marine exposure tests on treated and untreated concretes-initial 7-year results[J]. ACI Materials Journal, 2008(1): 81-87.

[13] Liu G. Control of chloride penetration into concrete structures at early age[D]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology-NTNU, 2006: 44-46.

[14] 张鹏, 戴建国, 赵铁军, 等. 海水暴露环境下带裂缝混凝土的表面防水处理[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(2): 214-218.

[15] 熊建波, 潘俊, 王胜年, 等. 两种硅烷浸渍剂功效性对比分析研究[J]. 水运工程, 2010(4): 11-14.

[16] Karlsson F. Protection of concrete against salt and water[J]. The Journal Betong, 1997(3): 10-13.

[17] Bofeldt M. Effect of RH,w/c-ratio and absorption time on penetration depth for impregnated concrete[D]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2001.

[18] Johansson A. Impregnation of concrete structures-transportation and fixation of moisture in water repellent treated concrete[D]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2006.

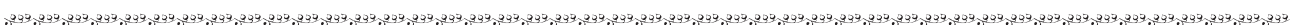
[19] DuraCrete general guidelines for durability design and redesign[S]. European Union-Brite Euram 3, 2000.

[20] Amey S L. Predictin the service life of concrete marine structure[J]. An Environment Methodology. ACI Materials Journal, 1998, 95(2): 331-342.

[21] Buenfeld N R, Zhang J Z. Chloride diffusion through surface treated mortar specimens[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28: 665-674.

[22] 李荣鹏, 路新瀛. 硅烷表面处理水泥基材料的抗氯离子侵入性能初步研究[J]. 中国港湾建设, 2010, 29(6): 28-30.

(本文编辑 郭雪珍)



· 消 息 ·

上海港宝钢全天候码头开工

近日, 上海港宝钢全天候产成品码头开工。三航局承建的该码头岸线长570 m, 可同时靠泊5万吨级和5 000吨级船舶各1艘; 内档引桥下游建设1个5 000吨级全天候泊位, 以及相应的配套设施, 设计年通过能力近期282.6万t, 远期达339万t。所谓“全天候码头”, 即投产后可24 h不间断连续作业。据了解, 该码头为目前世界最大的全天候产成品码头。

摘编自《中国交通报》