硅烷憎水剂在钢筋混凝土防腐应用中的探讨

孙红尧，杨　争，孙高霞，单国良，徐雪峰
（南京水利科学研究院 水文水资源和水利工程科学国家重点实验室，江苏 南京　210029）

摘要： 硅烷憎水剂防腐是钢筋混凝土防护技术的一种，已经在许多工程上得到应用；但在硅烷憎水剂的研究和应用过程中出现了意见分歧. 文章总结了这些分歧并进行了探讨. 首先，在介绍硅烷憎水剂的防护机理及其在国内外应用现状的基础上，结合以往研究和实际工程应用，分析了使用硅烷憎水剂的混凝土结构在抗光老化、表面憎水性、抗氯离子渗透、抗冻融和抗碳化等方面表现出的耐久性问题；然后，探讨了施工过程中，混凝土表面的潮湿程度、涂装前混凝土表面碳化层和水泥浆的打磨处理、环境温度和风速等因素对涂装效果的影响；最后，提出了今后需进一步研究的重点内容.

关　键　词： 有机硅；憎水剂；硅烷；防腐蚀；钢筋混凝土
中图分类号： TU56^{+}1.67；TU528.571　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1009-640X(2013)04-0001-05

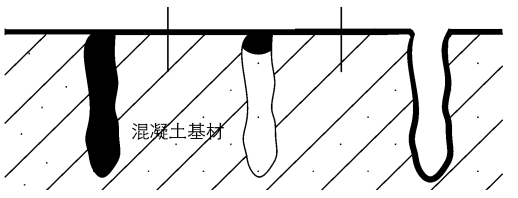
由于混凝土材料的多孔性特征，周围环境中的 CO_2 气体、水及以水或其他液体为载体的介质（如氯离子等）可穿过混凝土的毛细孔到达钢筋的表面，介质在达到一定浓度时诱发钢筋锈蚀，锈蚀产物体积膨胀导致混凝土开裂破坏. 混凝土的开裂进一步加剧了腐蚀介质的进入，形成恶性循环.

通常采取提高混凝土的密实性、添加阻锈剂、钢筋表面涂层、电化学保护、混凝土表面涂层和具有呼吸功能的硅烷憎水剂来延长混凝土结构的耐久性. 提高混凝土密实性和添加阻锈剂是目前混凝土结构经常使用的措施，但由于钢筋表面涂层会降低钢筋的握裹力，以及后期电化学维护难度加大，所以一直没能大面积使用.

混凝土表面涂层和硅烷憎水剂属于附加耐久性增强措施. 混凝土表面涂层（如环氧树脂涂料）采取封闭混凝土毛细孔的方式，完全隔断介质或气体的进入和交换；硅烷憎水剂的主要成分通常是硅烷单体、硅氧烷及硅烷/硅氧烷混合物或硅烷/硅氧烷聚合物. 有机硅化合物或聚合物最显著的特点就是具有较强的呼吸功能和憎水性能，并且不改变基材的原始外观，可以帮助混凝土抵御氯离子、水等化学介质的侵入，具有抗氯离子渗透的性能，因此在海港工程、道路桥梁工程、水利工程等逐步推广应用.

1　硅烷憎水剂的防护原理

硅烷憎水剂（如异丁基三乙氧基硅烷）是防水涂料的一类，与其他防水涂料的区别表现为：其他防水涂料利用混凝土的可渗透性，渗入到混凝土表面一定深度将孔隙完全堵塞或在表面将毛细孔封闭（如图1（a）和（b））；采取硅烷浸渍封闭保护则是在混凝土孔隙表面形成憎水层，维持了混凝土孔隙的透气性和自然外观（如图1（c）），所以不会像其他成



（a）填塞毛细孔　（b）成膜涂料　（c）硅烷憎水剂

图1　3种解决孔隙问题的方式

Fig. 1　Three ways of solving capillary penetration problem

收稿日期： 2013-02-21
基金项目： 国家自然科学基金资助项目（51279110）；交通运输部西部交通项目资助（200631822302-02）
作者简介： 孙红尧（1965-），男，江苏盐城人，教授级高级工程师，主要从事腐蚀与防护技术的研究开发.
E-mail：rehaha@163.com

膜涂料一样发生鼓泡、破裂,同时还特别适用于路面等需要耐磨蚀和防腐蚀的场合.

在混凝土表面碱性条件下,硅烷憎水剂(如烷基烷氧基硅烷)分子结构上的烷氧基水解,与混凝土表面的无机硅酸盐分子形成化学键,具有憎水作用的烷基排列在表面发挥憎水的作用,基材表面与水的接触角增大至 θ 大于 90°,从而阻止水的进入,达到防水效果. 硅烷憎水剂的防护特点是不改变混凝土的颜色、憎水、保持混凝土的呼吸功能(见图 2).

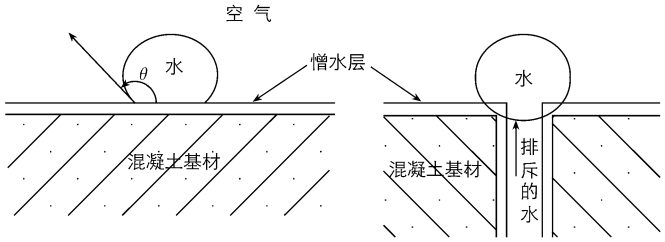


图 2 硅烷憎水剂处理的混凝土表面(接触角 θ>90°)

Fig. 2 Concrete surface treated with silane hydrophobic agent (contact angle θ>90°)

2 硅烷憎水剂的应用情况

硅烷憎水剂已被广泛应用于各类钢筋混凝土结构中,特别适用于在恶劣环境中使用的高标号混凝土结构,如海港码头,受盐雾、除冰盐侵蚀的公路、立交桥、电线杆,温差极大的高原地区等.

在国外,硅烷憎水剂已被应用于房屋建筑、港口码头、公路、桥梁、下水道、供水饮水系统和许多新型的混凝土制品(砌块砖、黏土砖、路缘石等). 例如:新加坡章宜码头(2 800 m^2 混凝土预制板保护)、新加坡丹戎禺悬索桥、柬埔寨 Sihanoukville 码头、澳大利亚悉尼歌剧院(巨大的混凝土花瓣部分)、英国 Severn 大桥、瑞士 Furstenland 大桥、Meggenhus 大桥、Nordre 河大桥、Gröndals 大桥、Tranebergs 大桥以及日本的 Asai 和 Okumiomote 大坝均先后采用硅烷膏体.

国内硅烷憎水剂也逐步得到推广应用. 如盐田港二期集装箱码头及其约 40 000 m^2 护岸工程(在浪溅区高性能混凝土梁体的侧面和底面上)采用了硅烷养护技术. 香港青马大桥,在建成 2 年后开始采用硅烷膏体保护,保护 7 年后完好如初. 此外,香港汀九桥、昂船洲大桥、荔枝角立交、深圳大铲湾码头及上海中环线、武汉阳逻长江大桥、舟山朱家尖跨海大桥和杭州湾跨海大桥均采用了硅烷养护技术.

3 工程应用过程中的耐久性问题

3.1 抗光老化能力和表面憎水性

硅烷憎水剂中的由碳氢键组成的烷基憎水基团,在紫外光线(UV)的辐照下,碳氢键会断裂粉化,从而表面失去憎水性能. E. McGettigan[1] 的研究结果表明混凝土表面的硅烷憎水剂在 UV 下裂解,而毛细孔里面的硅烷憎水剂仍然提供有效的保护,因此硅烷憎水剂的渗透深度是硅烷憎水剂防水性能的一项重要性能指标. 作者的试验研究也发现了混凝土表面的硅烷憎水剂确实对紫外线敏感,但毛细孔内硅烷憎水剂是否耐紫外线(UV)则未做试验验证. 如果毛细孔内部的有机硅不能耐紫外线的穿透,则其在大气环境中就不具有耐久性.

3.2 抗氯离子渗透能力和抗冻融能力

硅烷憎水剂具有透气不透水的憎水功能,因而具有抗氯离子渗透和降低吸水率的能力. 苏卿等[2] 进行了涂布硅烷憎水剂混凝土的氯离子干湿循环试验,结果显示涂布硅烷憎水剂的混凝土具有明显的抗氯离子渗透能力. P. D. Carter 等[3] 经过涂布硅烷憎水剂混凝土的冻融循环和干湿循环的试验证明涂布硅烷憎水剂没有降低混凝土的抗冻融性. 但 W. E. Perenchio[3] 通过试验研究得出硅烷憎水剂并不能影响混凝土的冻融耐久性,即既未提高也未降低混凝土的冻融耐久性.

3.3　抗碳化能力

W. F. Perenchio 等[4-5]提出涂布硅烷憎水剂混凝土并不具备抗碳化和抗冻融的性能. U. Attanayaka 等[6]认为涂布硅烷憎水剂并不能改变混凝土抗碳化的情况，甚至会使得碳化加强，理由是表面处理打开了混凝土原本封闭的毛细孔.

4　施工过程中的问题

4.1　混凝土表面碳化层和水泥浆的清除问题

文献[6]认为新建混凝土结构表面在涂布硅烷憎水剂前必须喷砂处理清除水泥凝胶堵塞的毛细孔和油污等，这样才能保证有足够的渗透深度. 对运行中发生碳化（中性化）的混凝土表面更需要除去表面的碳化层才能进行涂装.

但根据混凝土耐久性要求，必须保证混凝土的保护层厚度. 因此不推荐喷砂等磨耗性的表面处理方法，理由是喷砂处理会降低保护层的厚度和混凝土原有的密实表面. 硅烷憎水剂的防护目的是延长结构的耐久性，与降低保护层减少结构物耐久性的结果相矛盾，这正是某些国家或部门不采用硅烷憎水剂而采用能形成隔离层的环氧类等涂料的原因之一.

4.2　涂装时的混凝土潮湿程度问题

硅烷憎水剂在碱性表面与水泥表面发生水解反应形成化学键，而分子结构中的有机烷基基团排列在基体的表面达到憎水的效果. 因此在混凝土表面需要水来水解硅烷憎水剂，潮湿基面应有助于硅烷憎水剂发生水解反应. I. H. P. Mamaghani 等[7]在研究报告中的试验结果和 ASTM C-642-06“Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete”（硬化混凝土密度、吸水率和空隙的测试方法）中均说明混凝土潮湿程度大则不利于硅烷憎水剂的渗透，渗透深度变小，因此在工艺上就要求混凝土浇筑后需要养护充分，待表面充分干燥后才能涂装. 但干燥的表面会影响反应速度，就会有较多的低分子硅烷憎水剂挥发损失掉[8]. 在 NCHRP Report 244（Series-Ⅱ）（Appendix A）[6]的试验中，则未对混凝土的潮湿程度作特殊要求.

4.3　环境温度和风速的影响

由于目前大量使用的是单分子硅烷，容易挥发. E. McGettigan 等[9]通过试验研究表明由于力（毛细力、电化学吸引力和化学反应力）的作用速度非常快以至于单体硅烷挥发的影响不显著. 熊建波[10]和吴平[11]等均报道了异丁基硅烷或异辛基硅烷具有较高的挥发率，熊建波的试验表明在 50℃下异丁基硅烷 24 h 残留率几乎为零、异辛基硅烷残留率为 40%，硅烷膏体产品（硅烷与纳米材料组合而成）就是为了减少硅烷溶液挥发而推出的产品，但该产品并没有完全克服高温下小分子硅烷产品的挥发问题. 作者通过试验，也发现单体硅烷在 60℃电热鼓风烘箱中连续 2 h，挥发损失超过 90%.

由于硅烷价格高，如果在实际应用时硅烷具有较高的挥发率，材料的浪费和经济的损失就可能较大，尤其在高温季节，结构表面温度高达 70℃的情况下，涂布效率非常低.

5　是否采纳硅烷憎水剂防护方案的分歧

由于有前述的问题，有些部门拒绝采用单体硅烷憎水剂的防护方案. 文献[3-8,12]在研究报告中对美国和加拿大的几个州交通部门（Department of Transportation，DOT）以及对北美、欧洲使用硅烷憎水剂的情况做了总结，见表 1.

根据表 1 中统计结果，说明北美及部分欧洲国家对是否使用硅烷或硅氧烷、以及使用什么浓度的硅烷憎水剂产品存在意见分歧，这种分歧直接影响国内此类产品的推广应用.

表 1 北美及欧洲使用渗透密封剂的情况

Tab. 1 The usage of penetrating sealants in North America and Europe

区 域		使用渗透密封剂情况
美国	Colorado DOT	建议裸露的桥梁结构使用渗透剂,推荐使用 40% 的烷基烷氧基硅烷(水或高闪点有机溶剂).
	California DOT	使用高分子量甲基丙烯酸甲酯裂缝密封剂(HMWM).
	Connecticut DOT	不用渗透剂
	Delaware DOT	规定使用甲基丙烯酸甲酯密封剂(MMA).
	Iowa DOT	使用硅烷密封裂纹.
	Michigan DOT	使用憎水渗透剂,但一般用于没有美学要求的部位. 表面需要喷砂处理.
	Minnesota DOT	进行过广泛的渗透剂应用研究,建议低含气量和高水灰比混凝土使用渗透剂. 硅烷/硅氧烷渗透剂最好.
	Montana DOT	只用高分子量甲基丙烯酸甲酯裂缝密封剂(HMWM).
	Nevada DOT	曾经用亚麻油封闭,但现在发现硅烷更好.
	Ohio DOT	使用高分子量甲基丙烯酸甲酯裂缝密封剂(HMWM).
	South Carolina DOT	使用 40% 的硅烷(异丁基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基或乙氧基硅烷),溶剂可以是乙醇或矿物精,要求具有渗透深度>4 mm、湿气透过率≥98%、吸水率≤20%、24 周氯离子渗透≤10%.
	South Dakota DOT	使用过 7 种渗透密封剂(有机硅类、HMWM、环氧、聚氨酯类),认为高分子量甲基丙烯酸甲酯裂缝密封剂(HMWM)最好,100% 硅烷比 40% 硅烷性能优,建议 5 年后重涂.
	Virginia DOT	使用硅烷和硅氧烷,寿命在 7 ~ 10 年.
加拿大	Alberta DOT	几种密封材料都用(亚麻油、有机硅、环氧、聚氨酯等),4 年维护期.
欧洲	德国	使用硅烷、环氧、聚氯乙烯、橡胶沥青,但硅烷不能改善抗碳化和抗冻融性能.
	挪威	长期潮湿环境未发现合适的憎水渗透剂,基本使用聚氯乙烯和橡胶沥青涂层.
	荷兰	硅烷/硅氧烷性能较好,但在温度高于 45℃时硅烷/硅氧烷性能较差.

6 结 语

经众多试验研究和工程实际应用证明,硅烷憎水剂用于混凝土防护在未来的很长时期内仍然是一个重要的防腐蚀措施,其透气不透水、不改变混凝土的外观、不改变混凝土的呼吸功能和施工方便的特点,奠定了与其他防腐蚀材料竞争中的优势地位. 对硅烷憎水剂的应用将进行深入研究,以期解决前面提到的问题,指导硅烷憎水剂的应用实践. 另外,硅烷憎水剂防护技术的推广应用中还需在以下几个方面进行重点研究:(1)产品规范和选择指导原则的确定;(2)施工工艺操作规程的订立;(3)现场施工的质量检测和控制规程以及现场无损检测方法的制订与开发;(4)硅烷憎水剂适用范围的研究和在不同环境荷载作用下的耐久性研究.

参 考 文 献:

[1] MCGETTIGAN E. Silicon-based weatherproofing materials[J]. Concrete International, 1992, 14(6): 52-56.

[2] 苏卿, 任昭君, 赵铁军, 等. 渗透型涂料表面防护对钢筋锈蚀的影响[J]. 新型建筑材料, 2009(10): 70-72. (SU Qing, REN Zhao-jun, ZHAO Tie-jun, et al. The influence of surface treatment with permeable coating on the corrosion of reinforced bar [J]. New Building Materials, 2009(10): 70-72. (in Chinese))

[3] CARTER P D. Evaluation of dampproofing performance and effective penetration depth of silane sealers in concrete[J]. ACI-Special Publication, 1994, 151: 95-118.

[4] PERENCHIO W F. Durability of concrete treated with silanes[J]. Concrete International, 1988, 10(11): 34-40.

[5] BASHEER P A M, BASHEER L, CLELAND D J, et al. Surface treatments for concrete: assessment methods and reported performance[J]. Construction and Building Materials, 1997, 11(7-8): 413-429.

[6] ATTANAYAKA U, NG S, AKTAN H. Criteria and benefits of penetrating sealants for concrete bridge decks[R]. Michigan: Michigan Department of Transportation, 2002.

[7] MAMAGHANI I H P, MORETTI C, DOCKTER B A. Application of sealing agents in concrete durability of infrastructure systems [R]. North Dakota: North Dakota Department of Transportation, 2007.

[8] ATTANAYAKA U, LIANG X, NG S, et al. Penetrating sealants for concrete bridge decks-selection procedure[J]. J Bridge Engrg, 2006, 11(5): 533-540.

[9] MCGETTIGAN E. Application mechanism of silane weatherproofers[J]. Concrete International, 1990, 12(10): 66-68.

[10] 熊建波，潘峻，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): 4-7. (XIONG Jian-bo, PAN Jun, WANG Sheng-nian, et al. Research on creme silane's application of impregnation for concrete protection[J]. Port & Waterway Engineering, 2010(4): 4-7. (in Chinese))

[11] 吴平. 渗透型有机硅憎水剂在混凝土保护中的应用[J]. 新型建筑材料，2003(6): 55-57. (WU Ping. Application of penetrability silicone hydrophobic agent for protecting concrete[J]. New Building Materials, 2003(6): 55-57. (in Chinese))

[12] SORIANO A. Alternative sealants for bridge decks[R]. South Dakota: South Dakota DOT, Report No. SD2001-04-D, 2002.

Application of silane hydrophobic agent to anti-corrosion of reinforced concrete

SUN Hong-yao, YANG Zheng, SUN Gao-xia, SHAN Guo-liang, XU Xue-feng

(*State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering*, *Nanjing Hydraulic Research Institute*, *Nanjing* 210029, *China*)

Abstract: Reinforced concrete may be corroded in chloride ion environment which will be a danger to structures safety. Silane hydrophobic agent is a kind of agent to protect the reinforced concrete. This technology has been applied to many projects. But during the application of the agent, differences are reflected. There is a divergence of views, and the divergence is summarized and discussed in this study. The protective mechanism and the application status at home and abroad of the silane hydrophobic agent are introduced. According to previous researches and engineering applications, the differences on concrete durability using the silane hydrophobic agent such as the anti-aging, hydrophobicity, resistance to chloride ion penetration, anti-carbonation and freeze-thaw resistance are analyzed. During construction, influence factors including concrete surface moisture, grinding of carbonized layer and slurry, environmental temperature and wind velocity are discussed too. Finally, the continuous researches on application of the silane hydrophobic agent to reinforced concrete must be carried out, especially on its durability and suitable scale by action of various environmental factors.

Key words: organosilicon; hydrophobic agent; silane; anti-corrosion; reinforced concrete