氟碳涂层对海洋环境下混凝土抗氯离子渗透性能的影响

李伟华[1,2]，廖晓[1]，季涛[3]，吴世军[1]

（1.青岛理工大学 土木工程学院，山东 青岛 266033；2.中国科学院海洋研究所，山东 青岛 266071；3.同济大学 材料学院，上海 200092）

摘 要：目的 研究不同氟碳涂层体系对海洋环境下混凝土抗氯离子渗透性能的影响规律及作用机理。**方法** 以溶剂型氟碳涂层和水性氟碳涂层为研究对象，开展了两种溶剂型氟碳涂层体系和一种水性氟碳涂层体系的研究，即环氧底漆-溶剂型氟碳面漆、环氧底漆-聚氨酯中层漆-溶剂型氟碳面漆及水性环氧底漆-水性氟碳面漆。通过氯离子电迁移快速试验，研究涂覆这三种氟碳涂层体系的混凝土抗氯离子渗透性能。采用干湿循环试验模拟浪花飞溅区，通过混凝土抗氯离子侵蚀试验及扫描电镜观察试验，研究涂层对混凝土在海洋环境浪花飞溅区的防腐性能。**结果** 氯离子电迁移快速试验测得的氯离子扩散系数表明，氟碳涂层体系作用下，混凝土氯离子扩散系数降低。干湿循环试验 36 d 后，通过扫描电镜观察发现这两种溶剂型氟碳涂层体系表面仍然致密，水性氟碳涂层体系表面出现裂缝。**结论** 溶剂型和水性氟碳涂层体系均能提高混凝土抗氯离子渗透性，溶剂型氟碳涂层体系在海洋浪花飞溅区更耐久，更适用于该环境下的混凝土腐蚀防护。

关键词：钢筋混凝土；氟碳涂层；氯离子扩散；海洋环境；浪花飞溅区；腐蚀防护

中图分类号：TG174.45 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)12-0043-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.009

Effects of Fluorocarbon Coating on Resistance to Chloride Ion Penetration of Concrete in Marine Environment

LI Wei-hua[1,2], *LIAO Xiao*[1], *JI Tao*[3], *WU Shi-jun*[1]

(1.School of Civil Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China; 2.Institute of Marine Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3.School of Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT: The work aims to study influence rule and function mechanism of different fluorocarbon coating systems on resistance to chloride ion penetration of concrete in marine environment. With solvent fluorocarbon coating system and waterborne fluorocarbon coating as study objects, a study was conducted to two kinds of solvent fluorocarbon coating systems, namely, epoxy primer-solvent fluorocarbon finish and epoxy primer-polyurethane intermediate paint-solvent fluorocarbon finish, and a kind of waterborne fluorocarbon coating system, namely, waterborne epoxy primer-waterborne fluorocarbon finish were investigated. The rapid test of chloride ions electromigration was conducted to study the resistance to chloride ion penetration of the above three fluorocarbon coating systems on concrete. Drying-wetting cycles test was conducted to simulate spray splash zone. Corrosion resistance

收稿日期：2017-06-17；修订日期：2017-09-22

Received：2017-06-17；**Revised**：2017-09-22

基金项目：国家杰出青年科学基金（51525903）；国家自然科学基金项目（51401185）

Fund：Supported by the National Science Fund for Distinguished Young (51525903), the National Natural Science Foundation of China (51401185)

作者简介：李伟华（1971—），女，博士，研究员，主要研究方向为腐蚀机理和防御调控新技术。

Biography：LI Wei-hua(1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion mechanism and defense regulation of new technology.

of the coatings on concrete in the splash zone was studied by conducting chloride ion erosion resistance test and SEM observation test. The chloride ion diffusion coefficient measured in the rapid test of chloride ions electromigration showed that the diffusion coefficient of chloride ion decreased under the effect of fluorocarbon coating system. The SEM results showed that surfaces of solvent fluorocarbon coating systems were still dense and cracks appeared on the surface of waterborn fluorocarbon coating system after 36 days of drying-wetting cycle test. Therefore, both solvent and waterborne fluorocarbon coatings can improve resistance to chloride ion penetration of concrete. Moreover, the solvent fluorocarbon coating system is more durable than the waterborne fluorocarbon coating system in the splash zone, hence it is more suitable for corrosion protection of concrete in the splash zone.

KEY WORDS: reinforced concrete; fluorocarbon coating; chloride diffusion; marine environment; spray splash zone; corrosion protection

钢筋混凝土是海洋工程建设的主体材料，在严酷的海洋环境下，混凝土结构会由于钢筋的腐蚀而过早失效，从而缩短服役寿命。其中，海洋浪花飞溅区的钢筋混凝土结构腐蚀破坏最为严重[1-3]。混凝土中的钢筋腐蚀原因是海洋环境中的氯离子通过混凝土渗透到钢筋表面，并破坏了其钝化膜[4]。因此提高混凝土的抗氯离子渗透性能，对于防止和延缓钢筋混凝土结构的腐蚀破坏具有重要意义。

研究表明，表面涂层技术是一种提高海工钢筋混凝土防腐性能简单有效的措施[5-6]。涂层能够渗入混凝土内部或在混凝土基材表面形成保护膜，阻滞海洋环境中的腐蚀介质进入混凝土内部，防止和延缓混凝土中钢筋的锈蚀[7]。氟碳涂层具有超强的耐候性、突出的耐腐蚀性和良好的抗沾污性等特点[8-9]，已被广泛应用于保护海洋环境下的钢结构工程。钢筋混凝土结构在海洋浪花飞溅区的腐蚀严重，而采用氟碳涂层对其进行腐蚀防护的研究和应用较少。

本文以溶剂型氟碳涂层和水性氟碳涂层为研究对象，开展了环氧底漆-溶剂型氟碳面漆、环氧底漆-聚氨酯中层漆-溶剂型氟碳面漆及水性环氧底漆-水性氟碳面漆三种氟碳涂层体系的研究。通过氯离子电迁移快速试验[10-11]，研究了这三种涂层体系对混凝土抗氯离子渗透性能的影响；通过干湿循环试验[12]模拟浪花飞溅区，研究氟碳涂层对钢筋混凝土结构耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 原料及混凝土配合比

采用 PⅡ42.5 普通硅酸盐水泥，密度为 3.12 g/cm^3，比表面积为 346 m^2/kg，组成如表 1 所示。细骨料为最大粒径 5 mm 的河砂，粗骨料为粒径 5~25 mm 连续级配的碎石。

混凝土试样所用配合比为：水泥 360 kg/m^3、水 180 kg/m^3、砂 875 kg/m^3、碎石 1150 kg/m^3，水胶比 0.5。

表 1 普通硅酸盐水泥的组成
Tab.1 Compositions of Portland cement

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	TiO_2
质量分数/%	21.42	5.63	2.70	63.32	1.91	3.43	0.68	0.29

1.2 试样制备

氯离子电迁移快速试验（RCM）的初始试件为圆柱体混凝土试件，尺寸为 100 mm×100 mm×200 mm。试件成型拆模后，置于标准养护室中进行养护。养护 21 d 后取出，用混凝土切割机将其加工成 100 mm×100 mm×50 mm 的标准试件。加工完毕后，用水砂纸对试件表面进行打磨处理，继续置于标准养护室中养护至 28 d，备用[13]。干湿循环试验试件为 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体混凝土试件，试件成型拆模后，置于标准养护室中养护 28 d，备用。

1.3 试件涂装

涂装前，先用水砂纸对试件表面进行打磨处理，然后用丙酮清洗其表面的油渍和脏污，干燥后再用腻子修补试件表面的缺陷。为保证涂层与混凝土有良好的粘结力，按照表 2 所示的涂刷工艺对混凝土试样表面进行涂层处理。其中，A 为底漆-面漆结构的溶剂型氟碳涂层体系，B 为底漆-中层漆-面漆结构的溶剂型氟碳涂层体系，C 为底漆-面漆结构的水性氟碳涂层体系。作为对比，制备无涂层体系的混凝土空白样，编号为 D。涂装时，只对试件的一个表面进行涂层涂装处理，其余各面均用环氧树脂进行密封。涂装完成后将试件置于干燥的空气中 14 d，备用。

从表 2 中可以看出，A、B、C 三种氟碳涂层体系的厚度分别为 120、130、110 μm，厚度相差不大。本文研究的重点为不同氟碳涂层体系对混凝土抗氯离子渗透性能的影响，以厚度基本相当的不同氟碳涂层为研究对象，排除涂层厚度对混凝土抗氯离子渗透性能的影响。

表 2　混凝土氟碳涂层体系涂刷工艺
Tab.2 Painting process of fluorocarbon coating system for concrete

涂层体系	结构	用量/(g·m^{-2})	施工间隔/h	膜厚/μm
A	环氧底漆	100	4（底漆→面漆）	80
	氟碳面漆	200		40
B	环氧底漆	100	4（底漆→中层漆） 8（中层漆→面漆）	60
	聚氨酯中层漆	150		30
	氟碳面漆	200		40
C	水性环氧底漆	100	2（底漆→面漆）	75
	水性氟碳面漆	200		35

注：环氧底漆、聚氨酯中层漆和氟碳面漆主剂与固化剂的质量比分别为 4:1、5:1 和 8:1

1.4　性能测试及表征

1.4.1　RCM 试验

根据 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》[14]中的 RCM 测试法，在外加电场作用下，使氯离子在混凝土内快速迁移，结合化学分析，确定出氯离子浓度与迁移距离和持续时间的关系，通过 Nernst-Plank 方程计算出氯离子的扩散系数，从而分析涂层对混凝土抗氯离子渗透性能的影响。

1.4.2　干湿循环试验

将养护好的混凝土试件浸泡在 3.5%NaCl 溶液中进行干湿循环试验。干湿循环试验过程为浸泡 23 h 后自然晾干 1 h，然后放入 50 ℃的烘箱中，23 h 后拿出再置于室温下冷却 1 h。2 d 为一个循环，每 6 个循环为 1 个测试周期，试验进行 3 个测试周期，共持续 36 d。

每个测试周期结束后，采用混凝土磨粉机从涂层面开始以 1 mm 为单位进行逐层磨粉，然后采用硝酸银滴定法测定混凝土中氯离子含量。

1.4.3　SEM 表征

干湿循环试验每个测试周期结束后，将试件放在压力试验机上压碎，将带有涂层的试块加工成 5 mm×5 mm 的薄片试样，然后进行 SEM 试验，观察干湿循环试验前后涂层的表面形貌。

2　结果及分析

2.1　涂层混凝土抗氯离子渗透性能分析

不同涂层体系氯离子扩散系数如图 1 所示。从图中可以发现，A 涂层体系的混凝土试件氯离子扩散系数为 0.83×10^{-12} m^2/s，与空白混凝土试件氯离子扩散系数 10.3×10^{-12} m^2/s 相比，抗氯离子渗透性能提高了 91.9%；B 涂层体系的混凝土试件氯离子扩散系数为 0.56×10^{-12} m^2/s，与空白混凝土试件相比，抗氯离子渗透性能提高了 94.6%；C 涂层体系的混凝土试件氯离子扩散系数为 2.78×10^{-12} m^2/s，与空白混凝土试件相比，抗氯离子渗透性能提高了 73.0%。对比表 3 的氯离子扩散系数参考标准，发现 A、B 涂层体系保护下的混凝土抗氯离子渗透性能非常好，C 涂层体系保护下的混凝土抗氯离子渗透性能较好，三种氟碳涂层体系均能应用于海洋环境中对钢筋混凝土的腐蚀防护。

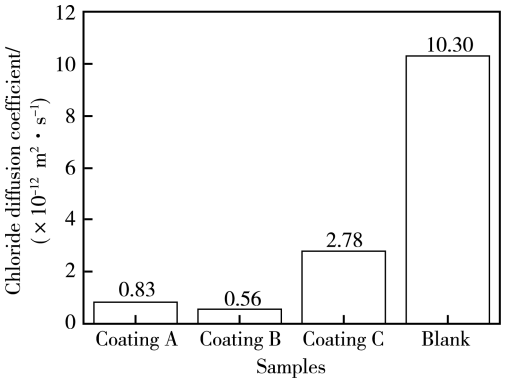


图 1　不同涂层体系氯离子扩散系数
Fig.1 Chloride ion diffusion coefficient of different coating system

表 3　氯离子扩散系数参考标准[15]
Tab.3 Reference standard of chloride ion diffusion coefficient[15]

氯离子表观扩散系数/(×10^{-12} m^2·s^{-1})	混凝土性能
<2	抗氯离子渗透性能非常好
<8	抗氯离子渗透性能较好
<16	抗氯离子渗透性能一般
16	不适用于严酷环境

RCM 试验后混凝土表面不同涂层体系宏观图如图 2 所示。从图中可以发现，A 涂层体系表面出现大量气泡，B 涂层体系表面出现些许气泡，C 涂层体系表面不仅出现气泡，且大部分气泡破裂。对比 A、B 两种溶剂型氟碳涂层体系，使用聚氨酯中层漆后，涂层表面的破坏减少，混凝土的抗氯离子渗透性变好。但 A、B 两种涂层体系保护下的混凝土氯离子扩散系数相差不大，可见溶剂型氟碳面漆在混凝土抗氯离子渗透性能上发挥主要作用。对比 A、C 两种氟碳涂层体系，发现水性氟碳涂层比溶剂型氟碳涂层表面破坏严重，水性氟碳面漆的氯离子渗透通道被打开，该涂层体系保护下的混凝土抗氯离子渗透性要比溶剂型涂层低。因此，溶剂型氟碳涂层体系和水性氟碳涂层



a A涂层　　b B涂层　　c C涂层

图 2　RCM 试验后混凝土表面不同涂层体系宏观图

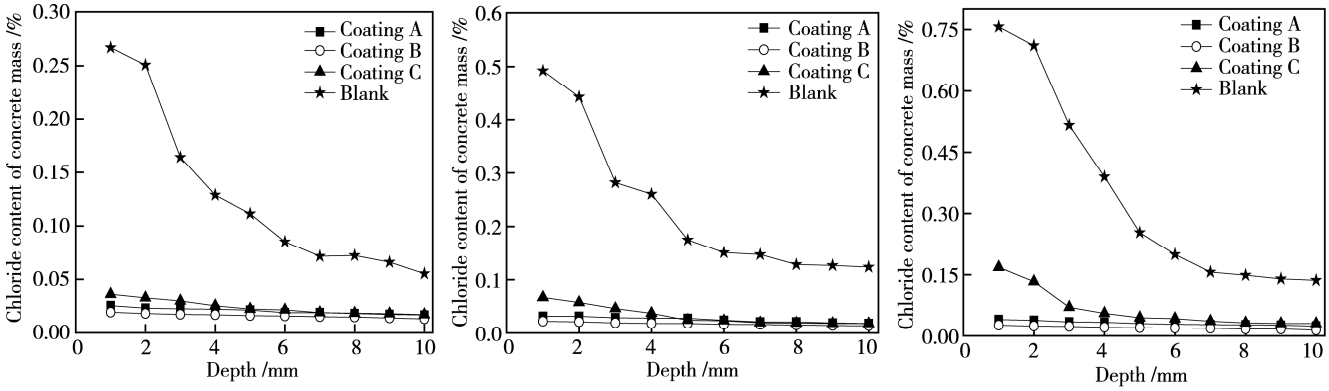
Fig.2 Macrograph of different coating systems on concrete after RCM test: a) coating A, b) coating B, c) coating C

体系均能有效减缓氯离子在混凝土中的渗透速率，且溶剂型氟碳涂层体系的效果更好。

2.2　干湿循环混凝土中氯离子浓度变化分析

图 3 为干湿循环 12、24、36 d 后混凝土氯离子浓度与深度关系图。从图中可以看出，干湿循环 12 d 后，与未涂装涂层的空白样相比，A、B、C 三种涂层体系保护下的混凝土，在同一渗透深度下的氯离子含量明显降低，且三者的含量相差不大，说明氟碳涂层体系能有效减缓海洋浪花飞溅区下，氯离子向混凝土中渗透的速率。随着干湿循环试验从 24 d 进行到 36 d，渗透深度 1~4 mm 时，A、B 两种涂层体系保护下的混凝土氯离子含量变化不大，而 C 涂层体系保护下的混凝土氯离子含量明显增大，说明水性氟碳涂层在干湿循环作用下逐渐被破坏，其对混凝土抗氯离子渗透性的长期作用弱于溶剂型氟碳涂层。

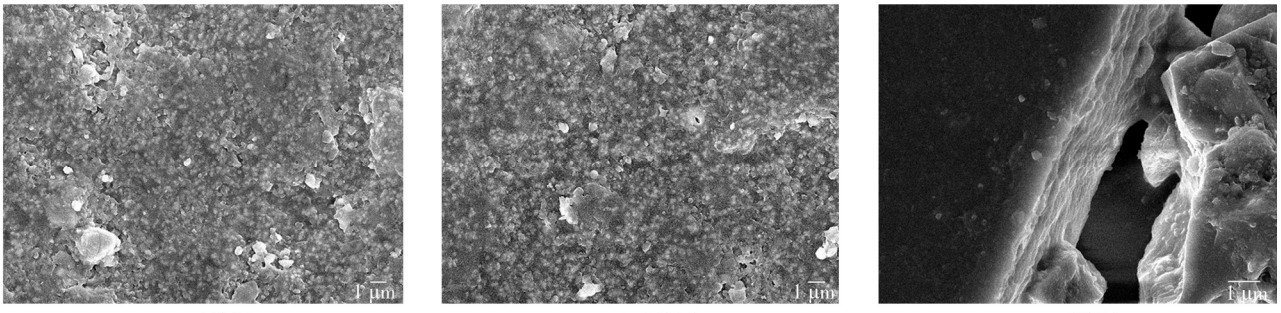
对干湿循环 36 d 后的不同涂层体系进行 SEM 形貌观察，结果如图 4 所示。从图中发现，A 涂层体系和 B 涂层体系的表面仍然致密，C 涂层体系的表面出现裂缝。这是因为在 3.5%NaCl 溶液中进行干湿循环试验时，渗透压差的存在使氯离子不断渗入涂层内[16]。当氯离子渗入到混凝土内部时，一部分的氯离子会与水泥



a 12 d　　b 24 d　　c 36 d

图 3　不同干湿循环试验周期后混凝土氯离子浓度与深度的关系

Fig.3 Relationship between chloride ion concentration and depth of concrete after different drying-wetting cycles



a A涂层　　b B涂层　　c C涂层

图 4　干湿循环 36 d 后不同涂层体系微观形貌

Fig.4 Microstructure of different coating systems after drying-wetting cycles for 36 days: a) coating A, b) coating B, c) coating C

中的水化产物硫铝酸钙发生反应，生成低溶性的单氯铝酸钙[4]，使混凝土基材发生微膨胀，涂层的涨缩速率与基材不同导致接触面处产生相对位移。

SEM 形貌结果表明在浪花飞溅区，水性氟碳涂层体系与溶剂型氟碳涂层体系相比，其抗腐蚀性能较弱。这是因为水性氟碳涂层体系是以水为分散介质，涂层中常常含有一些亲水基团，这些亲水基团会与水发生反应，使水分传输通道变宽，从而加速了氯离子的侵蚀。

3　结论

1）通过氯离子电迁移快速试验，发现溶剂型氟碳涂层体系和水性氟碳涂层体系均能有效减缓氯离子在混凝土中的渗透速率，显著提高了混凝土抗氯离子渗透性能，两类涂层均能应用于海洋环境下钢筋混凝土结构的腐蚀防护。

2）通过干湿循环后混凝土氯离子含量测试，发现溶剂型氟碳涂层体系和水性氟碳涂层体系均能有效减缓氯离子在混凝土中的渗透速率，但溶剂型氟碳涂层体系耐久性更好，更加适用于海洋浪花飞溅区钢筋混凝土结构的腐蚀防护。

参考文献：

[1] FLATT R J, ROUSSEL N, CHEESEMAN C R. Concrete: An Eco Material that Needs to be Improved[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(11): 2787-2798.

[2] MOROZOV Y, CASTELA A S, DIAS A P S, et al. Chloride-induced Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Spent Fluid Cracking Catalyst Modified Mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 47: 1-7.

[3] MOSER R D, SINGH P M, KAHN L F, et al. Chloride-induced Corrosion Resistance of High-strength Stainless Steels in Simulated Alkaline and Carbonated Concrete Pore Solutions[J]. Corrosion Science, 2012, 57: 241-253.

[4] NEVILLE A. Chloride Attack of Reinforced Concrete: An Overview[J]. Materials and Structures, 1995, 28(2): 63.

[5] 张彭辉, 王炜, 郭为民, 等. 海工钢在热带海域长尺试验腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2017(2): 77- 80.
ZHANG Peng-hui, WANG Wei, GUO Wei-min, et al. Corrosion Behavior of Long-size Marine Steel Samples in Tropical Sea Area[J]. Equipment Enviromental Engineering, 2017(2): 77-80.

[6] 张盾, 王毅, 王鹏, 等. 海水环境生物腐蚀污损与防护[J]. 装备环境工程, 2016(4): 22-27.
ZHANG Dun, WANG Yi, WANG Peng, et al. Biocorrosion and Biofouling in Seawater and Their Protection[J]. Equipment Enviromental Engineering, 2016 (4): 22-27.

[7] SHCHUKIN D, MÖHWALD H. A Coat of Many Functions[J]. Science, 2013, 341: 1458-1459.

[8] 房亚楠, 刘栓, 赵文杰, 等. 石墨烯/氟碳涂层的制备及其耐蚀性能[J]. 表面技术, 2016(11): 67-75.
FANG Ya-nan, LIU Shuan, ZHAO Wen-jie, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Graphene/ Fluorocarbon Coating[J]. Surface Technology, 2016 (11): 67-75.

[9] 詹耀. 海上风电钢结构防腐及氟碳涂料应用[J]. 涂料技术与文摘, 2012, 33(10): 22-25.
ZHAN Yao. Anticorrosion Technology for Steel Structure of Offshore Wind Power System and Application of Fluorocarbon Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2012, 33(10): 22-25.

[10] SPIESZ P, BROUWERS H J H. Influence of the Applied Voltage on the Rapid Chloride Migration (RCM) Test[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(8): 1072-1082.

[11] SPIESZ P, BALLARI M M, BROUWERS H J H. RCM: A New Model Accounting for the Non-linear Chloride Binding Isotherm and the Non-equilibrium Conditions between the Free- and Bound-chloride Concentrations[J]. Construction and Building Materials, 2012, 27(1): 293-304.

[12] 孙继成. 应力及干湿循环作用下氯离子在混凝土中的渗透性研究[D]. 北京:中国建筑材料科学研究总院, 2013.
SUN Ji-cheng. Study on the Permeability of Chloride Ions in Concrete under Stress and Wetting-Drying Cycles Factors[D]. Beijing: China Building Materials Ac- ademy, 2013.

[13] 麻福斌. 醇胺类迁移型阻锈剂对海洋钢筋混凝土的防腐蚀机理[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
MA Fu-bin. On the Mechanism of Migrating Corrosion Inhibitors of Alcamines for Marine Reinforced Concrete[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.

[14] GB/T 50082—2009, 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S].
GB/T 50082—2009, Revised Standard for Test Methods of Long Term Performance and Durability of Ordinary Concrete[S].

[15] TANG L P. Methods for Determinsity Chloride Diffusivity in Concrete[D]. Goteborg: Chalmers University of Technology, 1995.

[16] LIU R, XIAO Y, JIANG Q, et al. Resistance to Chloride Ion Permeation of Reinforced Concrete with Protective Overlyer Coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(2): 83.