

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.008

溶胶-凝胶法在混凝土环境中材料防护的研究及应用

宋进朝^{1*}, 韩文静², 陶勇³

(1. 永城职业学院 建筑工程系, 河南 永城 476600; 2. 永城职业学院 机电工程系, 河南 永城 476600; 3. 中国矿业大学 力学与土木工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 溶胶-凝胶法是一项操作简单、绿色环保的表面涂层制备技术, 可应用于在混凝土环境下防护材料中。本文介绍了溶胶-凝胶法制备防护涂层的特点和原理, 阐述了制备工艺分类, 包括过程示意图、工艺特点、优缺点和主要应用领域等。重点综述了溶胶-凝胶法在混凝土环境中不同情况下的研究和应用进展, 并展望了其发展方向。

关键词: 溶胶-凝胶; 防护涂层; 混凝土; 应用

中图分类号: TU503

文献标识码: A

Research and Application of Materials Protected by Sol-Gel Method in Concrete Environment

SONG Jinchao^{1*}, HAN Wenjing², TAO Yong³

(1. Department of Architectural Engineering, Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China; 2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China; 3. School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Sol-gel method is an environmental-friendly sustainable surface treatment technique with simple operation, which is widely applied to protective materials in concrete environment. The basic principle of the sol-gel method and its characteristics were introduced in this paper. The classification of preparation processes, including process schematic diagram, process characteristics, advantages and disadvantages, and main application areas, were described. The research and application of sol-gel method under different conditions in concrete environment were mainly summarized, and the future development was described.

Keywords: sol-gel; protective coating; concrete; application

混凝土结构的耐久性和安全性与其使用寿命密切相关。例如,在海洋环境中使用的建筑物,由于外部氯离子侵入混凝土内部,可能导致钢筋腐蚀

和膨胀,导致混凝土断裂。我国是一个混凝土生产和使用大国,混凝土养护每年都要花费大量的资金。混凝土的渗透性或透水性是唯一与耐久性直

收稿日期: 2019-03-05

修回日期: 2019-05-17

通信作者: 宋进朝, email: songjinchao101@163.com

基金项目: 河南省高等学校青年骨干教师培养项目(2017GGJS295)

接相关的特征。有许多事实表明,通过减少进水的机会,钢筋混凝土结构不太可能受到损坏(包括钢筋腐蚀、碱-骨料反应和冻融循环损坏)^[1]。在混凝土表面涂上传统的沥青和橡胶防水材料,形成一定厚度的连续无缝防水涂料,起到与外界环境的物理隔离作用。一旦在施工或以后的使用中出现一个孔,水蒸气很容易渗透,并导致涂层整体剥落。

溶胶-凝胶技术的一个特点是所得材料具有各种形式,如块状、纤维、薄膜涂层和粉末形式,另一个特点是与工业应用的结合比较紧密。溶胶-凝胶技术可用于生产各种形式的复合材料(主要是氧化物)。作为利用化学前驱体制备陶瓷和玻璃的低温技术,将其纯度和均匀性与传统的高温技术相比都比较好^[2]。溶胶-凝胶法制备防护涂层可明显提高材料在混凝土环境中的耐腐蚀性、耐高温氧化性、耐高温氧化性、耐磨性等性能,进而扩大材料的应用范围。

溶胶-凝胶技术可以通过简单的工艺在纳米尺度上实现有机材料与无机材料的结合。所得到的涂层具有硬度高、耐划伤、耐腐蚀、厚度薄、热稳定性好等特点,在材料保护和表面改性领域得到了广泛的研究和应用^[3]。溶胶-凝胶涂层可以通过化学键与混凝土紧密结合,因此不同于传统的防水材料。本文介绍了溶胶-凝胶保护涂层的形成及其保护机理,详细介绍了溶胶-凝胶保护涂层在混凝土环境中的研究成果和应用现状。

1 溶胶-凝胶法制备防护涂层的特点和原理

溶胶-凝胶法制备的防护涂层具有以下特点^[3]:

(1)工艺绿色安全无污染,有毒有害等重金属元素没有过程中引入。

(2)溶胶容易改性,可制备有机-无机复合涂层,或纳米级粒子尺寸的涂层,或多组分氧化物涂层,以及改变薄膜的表面性能。

(3)热处理过程温度低,节省能源。

(4)由于涂覆材料为溶液,不受基材形状限制,可大面积成膜。

溶胶-凝胶法制备防护涂层的原理^[2]:

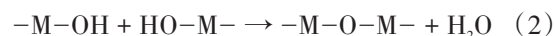
过程包括的基本反应为水解和缩聚反应,如式(1)、(2)所示。

水解反应:



前驱体为醇盐,用小分子醇作为有机溶剂,适量的弱酸或弱碱作为催化剂,加入去离子水发生水解反应而形成稳定的溶胶。

缩聚反应:



将水解反应生成的溶胶作为原料在基材上进行涂覆,脱去小分子水后,溶胶进行缩聚反应后形成三维网状结构。所需的涂层在经过凝胶化和热处理后形成。

2 溶胶-凝胶涂层制备工艺分类

最早的溶胶-凝胶防腐涂料采用了如SiO₂、ZrO₂、TiO₂、CeO₂等无机氧化物的单一氧化物涂层,由于具有一定的化学稳定性和耐腐蚀性,对金属基体有一定的保护作用。后来,人们逐渐使用各种无机氧化物进行复合,弥补单组氧化物涂层的局限性,以提高涂层的耐腐蚀性,并制备二元或多元的溶胶-凝胶涂层,也可以综合各种单组氧化物涂层的优点。

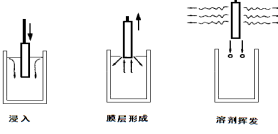
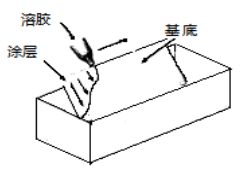

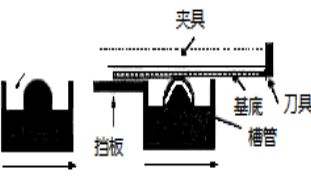
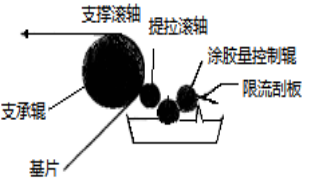
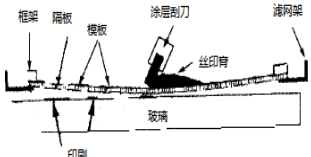
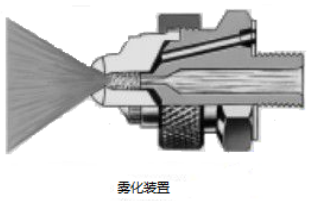
溶胶-凝胶涂层的制备方法有浸镀技术、喷雾涂层技术、流动涂镀技术、自旋涂镀技术、毛细管涂镀技术、滚动/照相凹版涂镀技术、印花技术等。表1对比了溶胶凝胶涂层技术主要制备方法的过程示意图、工艺特点、优缺点及主要应用领域。

3 溶胶-凝胶法在混凝土环境下防护材料中的研究及应用

3.1 热镀锌钢(HDGS)有机-无机杂化(OIH)溶胶-凝胶涂层

热镀锌钢(HDGS)在钢筋混凝土结构中的应用已被广泛研究。镀锌层起到物理屏障的作用,阻碍侵蚀剂与钢基体的接触。此外,锌层作为牺牲阳极,保护钢免受腐蚀。目前,该方法已被公认为提高钢筋混凝土结构使用寿命的有效保护措施^[4]。然而,热镀锌钢在与高碱性环境(如新拌混凝土)接触的第一瞬间显示出暂时的不稳定性,pH介于12.5和13.5范围时,锌层易被氧化,且在镀锌表面发生析氢现象^[5]。为了能够提供有效的防腐保护,发展低挥发、低空气污染和无毒表面处理是非常有必要的。溶胶-凝胶法生产环境友好的表面处理剂已被证明是一种非常合适的方法^[6-7]。

表 1 溶胶凝胶涂层制备工艺分类

制备方法	过程示意图	工艺特点	优缺点	主要应用领域
浸镀技术		液相中浸进待镀基体, 以一定的提拉速度进行提拉。要考虑溶胶的储存期限。	优点: 设备简单, 易于操作。 缺点: 大形状工件不易操作, 在空气中难以保证涂层溶液的稳定性。	应用广泛, 可用于弯曲表面镀膜, 瓶体, 光学纤维表面等。
流动涂镀技术		涂镀液的黏度, 基体倾斜角和溶剂蒸发率均影响涂层的厚度。	优点: 即使是非平面大基体也可以很容易涂镀。 缺点: 工艺参数不好控制。	用于汽车全套设备的玻璃上釉, 也可用于浮法玻璃的功能涂层。
自旋涂镀技术		在旋涂时基体绕垂直于涂层表面的轴旋转。	优点: 涂层的厚度可以在几百纳米到十微米间变化, 在基体不平整情况下还能得到均匀的涂层。 缺点: 涂液存在浪费现象, 不能完全应用于基体。	发展很快, 已经应用到微电子的领域。
毛细管涂镀技术		基体下表面有管状分配单元移动, 弯曲液面在基体表面和空心管间产生, 高度均匀的涂层在基体表面形成。	优点: 结合浸镀法中的光学特性高和可以利用涂液的优点。 缺点: 需要满足一定的沉积条件。	应用到光学涂层。
滚动/照相凹版涂镀技术		滚涂是利用一个或多个辊在连续移动的网或基体上形成一层薄的液膜。 照相凹版涂镀是从工业印刷发展而来的一种滚涂技术。典型涂层厚度 1~50 nm, 涂层速度可达 15 m/s。	优点: 可用于高速涂装。涂层的厚度和均匀度可由设备的体积和均匀度来控制。 缺点: 涂液在凹版胶辊上产生的磨损; 要改变涂层的厚度需要不同的凹版胶辊, 以及表面的流动自由均是要考虑的问题。	用于高速具有低黏度涂液制备的超薄涂层。
印花技术		可用丝网网印花法、机械雕刻(滚花)、化学蚀刻或机电雕刻等方法将网格或凹槽状的花案印在其表面上。	优点: 生产规模大且规格标准化明显, 应用领域广泛。 缺点: 丝网网印花法会出现丝网堵塞、印花痴网等问题。	主要应用于汽车工业, 室内装潢玻璃, 纺织业。涂覆陶瓷和玻璃可得到装饰涂层和微型光学元件。
喷雾涂层技术		常用的超声和喷枪是实现雾化的手段。通过雾化形成非常小的液滴, 并在硬基体上形成均匀的涂层。	优点: 喷雾速度快, 约是浸镀法的十倍; 溶胶利用率高; 涂料溶胶贮存时间较短, 可建立生产线。 缺点: 雾化设备要求较高, 涂液使用率较低。	主要用于工业有机喷漆, 也可用于形状不规则的玻璃涂层。

有机-无机杂化(OIH)溶胶-凝胶涂层的阻隔效果和性能很大程度上取决于涂层沉积方法和加工条件。Rita等^[8]研究了浸涂法对实验参数的影响。技术创新性体现在研究了热镀锌钢在高碱性环境中的停留时间、各浸渍步骤之间的固化时间以及沉积在热镀锌钢上的溶胶-凝胶有机-无机杂化膜的层数等因素。为了评价OIH涂层的阻隔性能,以及获得均匀分布的涂层,由功能化的硅氧烷和由二氨基官能化低聚物(Jeffamine®D-230)反应得到3-异氰丙基三氧基硅烷。在考虑腐蚀行为和经济因素的情况下,用电化学技术评估时考虑了两种方法。第一使用电化学阻抗光谱法和动电位法在含氯模拟混凝土孔隙水溶液(SCPS)接触的第一瞬间对尿酸盐基料[也就是分子量约230的聚醚胺U(230)]进行评估。在第二种方法中,使用宏电池电流密度来监测与SCPS接触8 d期间涂层的耐久性和稳定性。通过扫描电子显微镜/能谱分析研究了HDGS涂层样品在暴露于SCPS前后的表面形态。此外,辉光放电光学发射光谱(GD-OES)对涂层厚度进行射线检测用于获得定量成分,以研究OIH涂层厚度与沉积层数量的关系。结果表明,当沉积一层或两层时,增加停留时间并不能改善涂层的分布。然而,当沉积三层且 $R_t=100$ s时,涂层会有实质性的改进。随着浸渍步骤和停留时间的增加,涂层的整体厚度随之增加,涂层膜的厚度在3~15 μm 范围内。电化学结果表明,有涂层基板比没有涂层显示出更好的性能。采用不同的涂层步骤并不能显著提高其阻隔性能。如图1所示,一层以上的沉积相关的时间消耗和成本与改善基体腐蚀性能不成正比。与单层相比,某些多层涂层的结果较差。以U(230)为基料的有机-无机杂化涂料易于制备,且在高碱性条件下具有化学稳定性。由于这些有机-无机杂化涂层具有良好的光学性能(黏附性、覆盖性、均匀性)和电化学性能,因此可以用作预处理。此外,这些涂层可以在基板表面形成保护层,有助于在试样与碱性混凝土环境接触的初始阶段降低腐蚀活性。

热镀锌钢(HDGS)有机-无机杂化(OIH)溶胶-凝胶涂层目前实现的涂层技术指标有浸渍步骤和停留时间和层数,涂层技术指标有整体厚度、基体粗糙度、光学性能(黏附性、覆盖性、均匀性)和电化

学性能(腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 、宏电流密度 I_{gal} 和极化率)。热镀锌钢金属涂层的溶胶-凝胶处理的主要技术问题是使用最小厚度薄膜包覆热镀锌钢的复杂形状,并确保分布均匀、无裂纹。

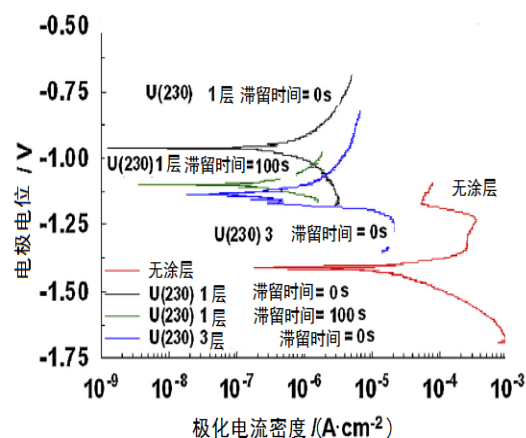


图1 涂层动电位极化曲线图^[8]

基于尿酸盐(U(X))的有机-无机杂化(OIH)溶胶-凝胶涂层具有良好的环保性能,可用于热镀锌钢表面,被认为是含铬(VI)预处理系统的潜在替代品。这些涂层降低了试样与高碱性环境(胶凝介质)接触初期的腐蚀活性,并减轻了水泥浆与锌层之间初始过度反应的有害影响。然而在有氯离子存在的情况下,用热镀锌钢U(X)涂层的从未被报道过。Rita等^[9]研究的技术创新性体现在采用浸涂法在热镀锌钢表面制备了U(X)溶胶-凝胶涂层。用电化学方法测定了不同U(X)涂层在含氯模拟混凝土孔隙水溶液(SCPS)中的性能。结果表明,U(X)涂层通过将氯离子固定在涂层的有机-无机杂化网络的最外部区域,防止氯离子扩散到金属基体的表面。制备了5种不同的HDGS涂层材料,分别为U(230)、U(400)、U(600)、U(900)和U(2000)。对电化学研究结果表明用U(230)和U(400)涂层的样品提高了防腐性能。用U(2000)涂层的样品的结果较差,但仍优于对照组。U(X)涂层可考虑作为铬酸盐转化层和含Cr(VI)系统的潜在替代物。

Rita等^[10]还研究了热镀锌钢(HDGS)有机杂化(OIH)涂层在模拟混凝土溶液(SCPS)中浸泡第一瞬间($\text{pH}>12.5$)的电化学行为。通过溶胶-凝胶法制备OIH涂层,技术创新性体现在通过一个或三个浸提步骤浸渍沉积在HDGS表面上。电化学结果显示,试样的耐腐蚀性比没有涂层的热镀锌钢高,

随着热镀锌钢聚醚胺分子量的增加,涂层的载体保护性降低。用分子量为230的低聚物生产的涂层的保护效率最高。用U(2000)涂层的样品的结果较差,但仍优于对照组。用原子力显微镜研究了沉积在HDG表面的OIH涂层的表面形貌。结果表明,膜的粗糙度与聚醚胺分子量和浸涂次数有关。热重分析结果表明,聚醚胺分子量对制备的OIH样品的热性能有影响。如图2所示制备的有机杂化(OIH)涂层材料在20~80℃范围内具有热稳定性^[11]。



图2 用于热重测试的溶胶-凝胶U(600)OIH薄膜^[11]

3.2 混凝土耐腐蚀杂化涂层

虽然在涂层中加入含氟组分可提高防水性能,但含氟原料成本太高,导致性价比不高。更经济的方法是使用低成本的烷基硅烷。如甲基硅烷、辛基硅烷、十六烷基硅烷^[12-14]或硅油。任志威等^[15]采用溶胶-凝胶法制备了一种混凝土耐腐蚀杂化涂层。采用改性剂端羟基硅油,前躯体为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯。混凝土表面静态接触角由开始的40°增加到90~110°,吸水率降低90%,疏水性随着端羟基硅油含量的增加获得提高,而氯离子渗透能力降低,提高了混凝土的抗腐蚀性能。

溶胶-凝胶涂层还可以起到防涂鸦和防污的作用。德国纳米涂料公司的产品被涂刷在隧道和桥梁表面^[3],可以防止汽车尾气对混凝土表面的污染,防止苔藓生长,持续保持外部清洁,减少后期维护的次数和成本。

3.3 纳米改性混凝土中的研究与应用

Artem等^[16]采用溶胶-凝胶法获得硅质纳米颗粒形成了纳米改性混凝土。溶胶的结构用于在混凝土混合料中生成额外的增强结构元素,这种增强结构元素来自硅酸钠,与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成含水硅酸钙,并呈现出硅纳米颗粒,减少了大于1 nm的间隙数量。分析表明使用纳米颗粒可以大幅减少水泥的使用量。由于密度低、强度高,可节约使用成本,从而降低施工成本。其精确材料消耗以及最大限度地利用其优点,为纳米改性混凝土材料施工中的应用提供了广阔的前景。俄罗斯使用纳米改性混凝土的有一些实例:根据特维尔地区行政命令,设计研究所利用缆索系统加固桥梁混凝土上部结构的方法对Kimri市的桥梁进行了改造,并将轻质纳米改性混凝土首次用于俄罗斯^[17]。

圣彼得堡的一些宫殿和大教堂由于潮湿的气候经常需要修复,纳米改性混凝土已经用于修复圣彼得堡的圣艾萨克大教堂的保护面。对于纳米改性混凝土制造保护结构来说,特别是成功制造的预应力结构,比普通的结构更坚固、更可靠。宫桥的重建中拉跨的支撑坑将填充纳米改性混凝土,其密度比传统混凝土的体积重量小25%^[18]。目前,该技术在土木工程和道路建设中的应用率为80%,在桥梁、核电站和其他独特结构的施工中仅为20%^[19]。尽管纳米颗粒的使用具有积极的意义,但有必要考虑产品的环境净化作用。如今,欧洲人怀疑纳米颗粒是否对工人的健康是无害的。因此,需要对纳米改性混凝土在建筑中的应用进行更多的研究^[20-23]。

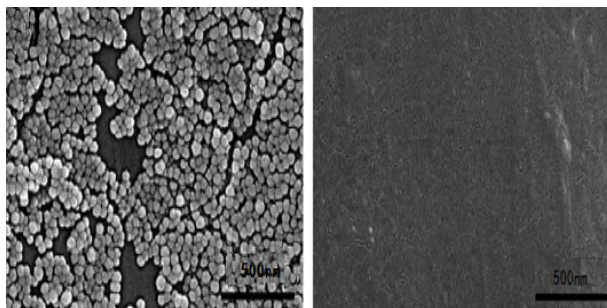
正如Maida等^[24]采用溶胶-凝胶法对具有二氧化硅纳米球的聚丙烯纤维进行了表面功能化处理。用于溶胶-凝胶处理的材料有乙醇、氢氧化铵溶液(NH_4OH , 28 wt%)和正硅酸四乙酯。所有材料均为高纯度反应物,使用时未经任何纯化处理。特别是将纤维固定在固体支架上形成刷状结构,并在整个处理期间都浸入反应溶液中。装置避免了纤维和表面之间的碰撞,优化了纳米颗粒与纤维表面之间的黏附。

Maida^[25]首次对采用溶胶凝胶法进行表面纳米二氧化硅处理对宏观纤维增强混凝土开裂后性能

影响进行了实验研究。如图3所示,扫描电镜图显示纳米处理后为纳米尺寸并呈现球形结构,这有利于混凝土水化产物与处理过的混凝土表面的结合,从而确保界面过渡区的性能加强。如图4所示,环境扫描电镜图像中混凝土养护后与未处理纤维相比,处理后纤维与水泥基体混合后,其表面水化产物显著增加且分布更均匀。缺口梁的三点弯曲试验技术创新性体现在研究扩展了以往的实验和分析研究,通过拉拔试验对单一合成宏观纤维的黏结性能进行了相应的改善。采用扫描电镜研究了聚丙烯大分子合成纤维在掺入混凝土基体前后的摩擦学特性变化。通过对缺口梁试件三点弯曲试验进行对比分析,评价纳米二氧化硅处理对混凝土开裂后性能的影响。由于纤维与混凝土基体之间的附着力提高,以及纤维拔出过程中产生的摩擦剪应力也随之增加,造成了特别是当出现大裂缝开口时混凝土韧性和后开裂残余强度的增加。裂隙口张开距离 ≥ 1.5 mm时,开裂后残余强度增加约40%。此外,纳米二氧化硅涂层与混凝土水化产物之间的联结提高了摩擦剪切应力,从而提高了整体能量吸收,这一点可以通过开裂后阶段残余强度的增加来体现。获得的技术参数有载荷值、比例极限、裂隙口张开距离、开裂后残余强度。载荷值和开裂后残余强度值。实验结果表明溶胶-凝胶处理对抗弯强度有积极的影响。这完全不同于所熟知的Di Prisco等所研究出的纤维无论处理与否都不会对抗弯强度产生实质性影响的结论^[26]。

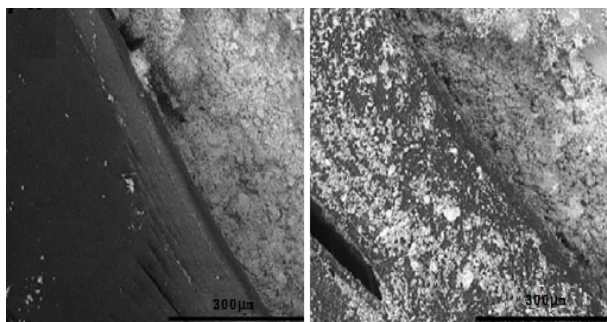
近年来,为了去除空气污染物,人们积极开展了利用光催化材料(如二氧化钛)制备功能混凝土的研究。研究中吸收二氧化钛的方法是将直接混合到混凝土中或通过在其表面涂上悬浮液。直接在材料表面涂上二氧化钛涂层更能提高效率。Lee等^[27]采用 TiO_2 溶胶-凝胶法制备并将其应用于低温固化的轻骨料混凝土,并对其扩散性能进行了评价。实验结果表明,溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 用120℃的温度进行处理,但在XRF(X ray Fluorescence)定量分析中保持较高的扩散速率,其中 TiO_2 38%、 SiO_2 29%和CaO 18%排列在一起。当采用溶胶-凝胶法在7%的表面上分散 TiO_2 时,去除率为

94%,而在10%的表面混合 TiO_2 的情况下,去除率为72%。



(a)溶胶凝胶法处理 (b)未经处理的聚丙烯纤维

图3 溶胶凝胶法处理和未经处理的聚丙烯纤维的扫描电镜图^[24]



(a)未经溶胶凝胶法处理 (b)经溶胶凝胶法处理后

图4 混凝土养护后未经溶胶凝胶法处理和处理后的聚丙烯纤维的环境扫描电镜图^[24]

3.4 用于混凝土检测的悬浮芯光纤溶胶-凝胶膜

氯离子侵蚀是降低混凝土耐久性的主要因素,在混凝土结构中控制氯离子侵蚀和提高混凝土的耐久性具有重要意义。Liyun Ding等^[28]研制一种新的基于悬浮芯光学纤维的传感器用于检测混凝土中的氯离子,其中选择了荧光素作为氯离子的荧光敏感材料。涂层技术对溶胶凝胶膜的表面结构至关重要。玻璃基板被浸入溶液后垂直拉动,通过其重量和对基板的黏着力将其黏到基板上形成膜。技术创新性体现在以悬浮芯光纤为基础,采用浸涂法将一种新型的溶胶-凝胶膜固定在悬浮芯光纤的内壁上,如图5所示,选用3个大的气孔用于氯化物检测。用扫描电子显微镜和傅立叶变换红外光谱表征溶胶-凝胶膜的性能。傅立叶变换红外光谱表征显示荧光素的组成结构没有发生变化。如图6

所示,氯离子敏感的溶胶凝胶膜呈多孔结构,有利于氯离子渗透到薄膜中并与荧光素相互作用。悬浮芯膜用于光学传感器的消光场足够强。用氯敏感膜对内过滤器进行涂层后,使用0.1~0.5 m标准KCl溶液进行校准试验,发现与混凝土模拟KCl孔隙水溶液校准相一致。研究表明,该传感器可有效地应用在混凝土早期氯离子监测。

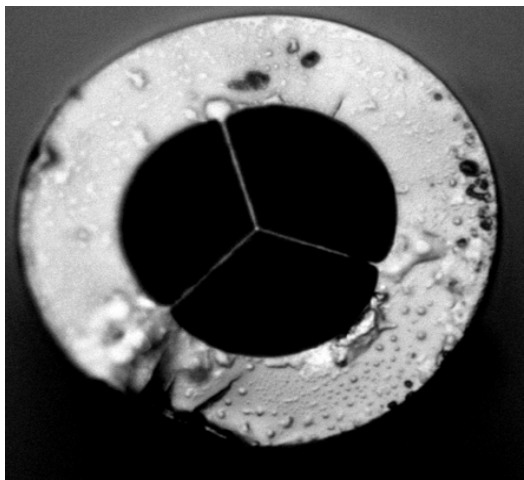


图5 显微镜下悬浮芯光纤截面图^[27]

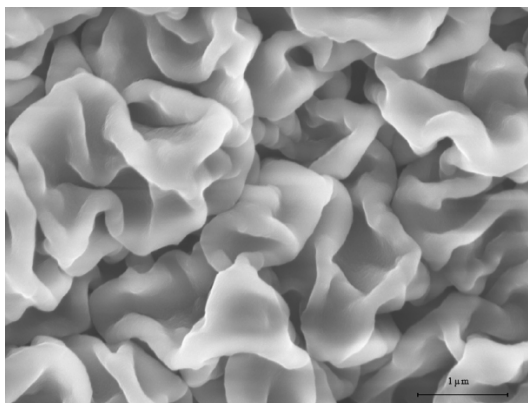


图6 放大2万倍的溶胶-凝胶膜表面形态图^[28]

4 结语

目前国内外学者在利用溶胶-凝胶技术在混凝土环境下材料防护中取得了一定的进展,主要应用在热镀锌钢(HDGS)有机-无机(OIH)溶胶-凝胶涂层、混凝土耐腐蚀杂化涂层、纳米改性混凝土和用于混凝土检测的悬浮芯光纤溶胶-凝胶膜。热镀锌钢(HDGS)有机杂化(OIH)溶胶-凝胶涂层可保护热

镀锌钢防止受氯离子的腐蚀。用溶胶-凝胶法制备涂层存在处理过程时间较长,涂层容易开裂,涂层相对较薄等问题。今后,用溶胶-凝胶技术制备混凝土环境下防护涂层的发展方向是改进溶胶-凝胶制备过程时间,研究新的涂层体系、提高涂层和基材的附着力以及如何制备无开裂的相对较厚的涂层,减少过程中产生的气体以及干燥过程中产生的收缩现象。未来的研究应该考虑到通过控制溶胶黏度对凝胶合成进行改性。此外,还应研究涂覆方式,例如旋涂,以使重力在固化过程中对涂层沉积的作用最小化。在未来,溶胶-凝胶法在混凝土环境下材料防护的研究工作重心应该放在与目前的材料处理技术有效结合,以利于开发出长效高耐蚀复合涂层方面。更重要的是在制备的过程中充分考虑环境保护、操作工艺、工艺成本等问题,向着绿色环保、实用化、复合化和功能化方向发展。

参考文献

- [1] Venkatesan P, Palaniswamy A N, et al. Corrosion performance of coated reinforcing bars embedded in concrete and exposed to natural marine environment [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 56(1): 8-12.
- [2] 郭瑞,余家国,余火根,等. 溶胶凝胶涂层技术的现状与展望[J]. *中国陶瓷*, 2003, (1): 30-33.
- [3] 刘虎,原玲,杨瑞. 溶胶-凝胶杂化防护涂层研究及应用进展[J]. *涂料工业*, 2017, 47(3): 81-86.
- [4] Tittarelli F, Bellezze T. Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars [J]. *Corros. Sci.*, 2010, 52: 978-983.
- [5] Macías A, Andrade C. Corrosion rate of galvanized steel immersed in saturated solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pH range 12-13.8 [J]. *British Corrosion Journal*, 1983, 18(2): 82-87.
- [6] Balgude D, Sabnis A. Sol - gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64: 124-134.
- [7] Balgude D, Konge K, Sabnis A. Synthesis and characterization of sol - gel derived CNSL based hybrid anti-corrosive coatings [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 69(1): 155-165.

- [8] Rita B F, Carlos J R S, Pereira E V. Hot-dip galvanized steel dip-coated with urea silicate hybrid in simulated concrete pore solution: Assessment of coating morphology and corrosion protection efficiency[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 88:245-255.
- [9] Rita B F, Carlos J R S, Pereira E V. Urea silicate hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel in chloride-contaminated simulated concrete pore solution [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162 (12): 666-676.
- [10] Rita B. F, Carlos J R S, Pereira E V. Hybrid sol - gel coatings for corrosion protection of galvanized steel in simulated concrete pore solution[J]. *Coat Technol. Res.*, 2016, 13(2): 355-373.
- [11] Rita B F, Carlos J R S, Pereira E V. Hybrid coatings enriched with tetraethoxysilane for corrosion protection of galvanized steel in chloride-contaminated simulated concrete pore solution[J]. *Materials*, 2017, 306(10): 1-21.
- [12] 徐强,詹树林,张启龙,等.海洋工程钢筋混凝土纳米硅渗透型防护剂的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2014, 28(6): 443-447.
- [13] 徐飞高,李丹,郭瑛,等.疏水纳米二氧化硅石材防护涂料制备及表征[J]. *涂料工业*, 2011, 41(4): 1-3, 8.
- [14] 胡成发,张磊,李季,等.混凝土防水材料辛基硅烷的合成工艺研究[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(9): 1300-1304.
- [15] 任志威,丁新更,董泽,等.混凝土表面 SiO_2 -GPTMS-PDMS 复合薄膜的耐腐蚀性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(5): 737-740.
- [16] Artem F, Ludmila C, Artemiy C, et al. Prospects of use and impact of nanoparticles on the properties of high-strength concrete[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 584-586: 1416-1424.
- [17] Frolov A V, Chumadova L I, et al. The economy of use and the impact of nanoparticles on properties of lightweight high-strength concrete[J]. *Construction of Unique Buildings and Structures*, 2014, 4 (19): 51-61.
- [18] To reconstruction of Palace Bridge it is required to nearly 3 billion rubles and one and a half tons of metal [EB/OL]. <http://saintpetersburg.ru/m/307416/> 20.11.2011, 2014-08-03.
- [19] Frorov A V, Kononov J I. The use of nanomodified concrete in the construction of unique reinforced concrete structures and buildings [C]. // *Materialy NPKMU (XLI week of science of SPbGPU)* 2012, 1:420-421.
- [20] Broekhuizen P V, Broekhuizen F V, Cornelissen R, et al. Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13 (2): 447-462.
- [21] Alenius H, Catalán J, Lindberg H, et al. Chapter 3- Nanomaterials and Human Health [M]. *Handbook of Nanosafety*, 2014: 59-133.
- [22] Pietroiusti A, Magrini A, Campagnolo L. 2-Mechanisms of nanomaterial toxicity [M]. *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, 2014: 28-43.
- [23] Jonathan D J, Paul M B. Chapter one-bioavailability, toxicity, and fate of manufactured nanomaterials in terrestrial ecosystems [J]. *Advances in Agronomy*, 2014, 123:1-64.
- [24] Maida P D, Radi E, Sciancalepore C, et al. Pullout behavior of polypropylene macro-synthetic fibres treated with nano-silica [J]. *Constr. Build. Mater.*, 2015, 82: 39-44.
- [25] Maida P D, Sciancalepore C, Radi E, et al. Effects of nano-silica treatment on the flexural post cracking behaviour of polypropylene macro-synthetic fibre reinforced concrete [J]. *Mechanics Research Communications*, 2018, 88:12-18.
- [26] Di Prisco M, Plizzari G, Vandewalle L. Fibre reinforced concrete: new design[J]. *Mater. Struct.* 2009, 42 (9): 1261-1281.
- [27] Lee S H, Jung I D, Jang Y W, et al. The CH_3CHO removal characteristics of lightweight aggregate concrete with TiO_2 spreaded by low temperature firing using sol-gel method[J]. *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, 2011, 31 (2A): 129-136.
- [28] Liyun Ding, Zhijie Li, Qingjun Ding, et al. Microstructured optical fiber based chloride ion sensing method for concrete health monitoring[J]. *Sensors and Actuators B*, 2018, 260:763-769.