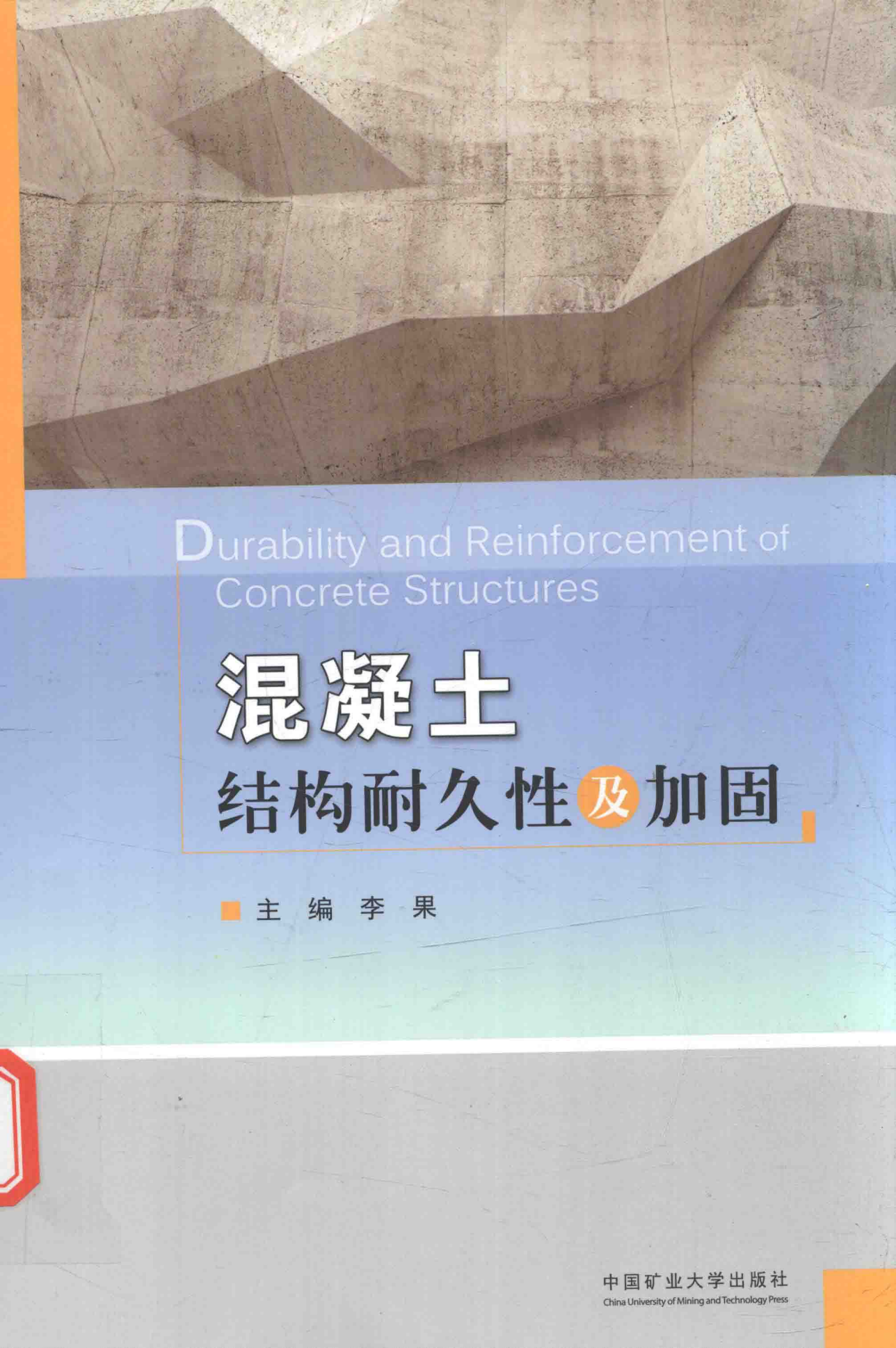




Durability and Reinforcement of
Concrete Structures

混凝土

结构耐久性及加固

主 编 李 果

中国矿业大学出版社
China University of Mining and Technology Press

混凝土结构耐久性及加固

主 编 李 果

副主编 杜健民 李富民

姬永生 耿 欧



中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书第1~6章介绍了混凝土结构耐久性问题研究的重要性以及混凝土结构耐久性退化的基本理论,其中包括混凝土的碳化、氯离子在混凝土中的传输、混凝土的硫酸盐腐蚀、混凝土中钢筋的锈蚀以及锈蚀混凝土构件承载力计算,突出基础理论知识与当前研究进展;第7~9章介绍了目前所用的混凝土结构耐久性设计方法(规定)、混凝土原材料施工质量控制及硬化混凝土耐久性检测、劣化混凝土结构的修复和加固措施,突出工程应用。

本书可作为土木工程专业的本科生和研究生教材,也可供土木工程相关领域的建设、质检、设计、施工和监理等方面技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

混凝土结构耐久性加固/李果主编. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2018. 8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3998 - 3

I. ①混… II. ①李… III. ①混凝土结构—耐用性—

高等学校—教材②混凝土结构—加固—高等学校—教材

IV. ①TU37

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第119272号

书 名 混凝土结构耐久性加固

主 编 李 果

责任编辑 陈 慧

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 280 千字

版次印次 2018年8月第1版 2018年8月第1次印刷

定 价 32.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

混凝土是当前土木工程领域应用最广泛的建筑材料,同样混凝土结构也是混凝土结构中最主要的结构形式。混凝土结构的可靠性水平不仅影响广大人民群众的生命财产安全及使用体验,而且还影响整个国家社会经济发展的水平。同时,混凝土结构的可靠性不仅取决于其初建时所具有的安全性及适用性,还取决于整个设计使用周期内的耐久性及对其的维护加固。因此,本教材以混凝土结构作为主要研究对象,对其耐久性劣化的常见类型、机理以及基于混凝土结构耐久性性能的设计、施工和维护加固等作一简明的介绍。

当前有关“混凝土结构耐久性及加固”研究领域的学术专著、科研论文等已有很多,但是专著、论文普遍偏重专业性和学术性,系统性和应用性较弱,不适合高校学生以及普通工程技术人员阅读。因此,出版一本内容较为全面、系统、应用性强、通俗易懂且能够适用于本科生和研究生教学用的“混凝土结构耐久性及加固”的教材,是非常必要的。然而,当前情况下,国内尚难找到这样一本教材。因此,本教材的编写恰好契合了上述需求。

本教材编写目的在于向土木工程相关专业的学生介绍混凝土结构耐久性的基础理论和设计、鉴定和修复加固等方面的相关知识及工程应用技术,从而让学生既能掌握混凝土结构耐久性相关的基础理论知识,又能结合工程实践掌握正确的应用方法,实现理论与实践的结合,达到培养土木工程专业全能型、应用型人才的目的。其主要特色在于,在介绍混凝土结构耐久性科学的基本原理、破坏方式、退化过程等基础理论知识的基础上,结合我国工业与民用建筑、道路桥梁、港口码头、隧道和城市地下工程等各行业的规范和标准,介绍混凝土结构耐久性有关的设计、施工、原材料检测、加固和改造等方面的相关规定。

本教材编写者均为多年从事“混凝土结构耐久性及加固”相关领域科学研究的高校教师,均撰写过相关“混凝土结构耐久性”的学术专著和科研论文,并为本科生、研究生多次主讲“混凝土结构耐久性”课程,具有丰富的教学和科研经验。在本书的编写中,根据每位编写人的学术专长分别负责教材的一部分章节,其中:第1章、第5章、第6章由李富民教授编写;第2章、第3章由姬永生教授编写;第4章由杜健民副教授编写;第7章由耿欧教授编写;第8章、第9章由李果副教授编写。全书由李果副教授统稿。

本书在编写过程中,除了参阅书后所列出的部分参考文献外,还参阅了其他国内外众多的学术专著、教材和论文等,限于篇幅未能一一列出,在此一并感谢。同时,由于编者水平有限,书中不可避免存在一定的错误和疏漏,望读者不吝指正。

编 者
2018.7

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 混凝土结构耐久性定义	1
1.2 混凝土结构耐久性问题的严峻性	1
1.3 混凝土结构耐久性劣化的主要原因	2
第 2 章 混凝土的碳化	8
2.1 硅酸盐水泥基混凝土的碳化机理	8
2.2 混凝土的碳化过渡区	13
2.3 混凝土碳化过程有关问题的讨论	20
第 3 章 氯离子在混凝土中的传输	30
3.1 混凝土中氯离子的来源和存在形式	30
3.2 氯离子在混凝土中的传输机制	35
3.3 不同环境混凝土中氯离子传输机理	43
3.4 混凝土中氯离子传输有关问题的讨论	47
第 4 章 混凝土的硫酸盐腐蚀	61
4.1 混凝土硫酸盐腐蚀概述	61
4.2 混凝土的硫酸盐腐蚀类型及机理	65
4.3 混凝土硫酸盐腐蚀的影响因素	71
4.4 混凝土硫酸盐腐蚀的抑制方法	75
第 5 章 混凝土中钢筋的锈蚀	78
5.1 混凝土中钢筋的锈蚀原理	78
5.2 混凝土中钢筋的平均锈蚀速率发展特征	83
5.3 混凝土中钢筋的锈蚀形态特征	84
第 6 章 锈蚀混凝土构件承载力计算	88
6.1 锈蚀钢筋受拉性能退化	88

6.2	锈蚀钢筋黏结性能退化	91
6.3	锈蚀混凝土构件受弯性能退化规律及承载力计算	97
6.4	锈蚀混凝土构件压弯性能退化规律及承载力计算	101
第7章	混凝土结构耐久性的工程设计	106
7.1	混凝土结构耐久性设计原则	106
7.2	现行规范关于混凝土结构耐久性设计的基本规定	109
7.3	基于可靠性的混凝土结构耐久性设计	123
第8章	混凝土原材料及硬化混凝土耐久性检测	125
8.1	混凝土原材料的质量要求	125
8.2	混凝土原材料常用质量指标检测方法	133
8.3	硬化混凝土常用耐久性指标与检测方法	134
第9章	劣化混凝土结构的修复与加固	142
9.1	混凝土结构耐久性性能劣化的诊断与分析	142
9.2	劣化混凝土结构修复加固的方法选择	151
9.3	小结	168
参考文献		169

第1章 绪 论

1.1 混凝土结构耐久性定义

自钢筋混凝土结构(简称混凝土结构)问世以来,鉴于混凝土具有原材料来源丰富、可塑性强、施工方便等特点,并通过在混凝土中配置钢筋,克服了混凝土抗拉强度低的缺点,充分发挥了混凝土和钢筋两种材料的长处,使钢筋混凝土成为土木工程中最重要的建筑材料。今天,一栋栋高楼拔地而起,一座座桥梁横亘天堑,一条条隧道穿越山水,一道道大坝截断云雨……混凝土结构正承载着人们的空间梦想驰骋纵横。

长久以来,钢筋混凝土一直被认为是一种耐久性很好的土木工程材料,但是,随着混凝土结构使用范围的扩大以及使用年限的增长,它的另外一个事实逐渐被人们发现:正如人类自身一样,混凝土结构也逃脱不了生老病死的宿命,尤其在恶劣的服役环境下,混凝土结构的使用寿命大幅缩减。混凝土结构的耐久性问题充分暴露出来。

美国 *Guide to Durable Concrete* (ACI 201.2R-08) 对普通硅酸盐水泥混凝土这种材料的耐久性定义是:混凝土对大气侵蚀、化学侵蚀、磨耗或任何其他劣化过程的抵抗能力。我国《混凝土结构耐久性设计规范》(GB/T 50476—2008)对混凝土结构的耐久性定义是:在设计确定的环境作用和维修、使用条件下,结构构件在设计使用年限内保持其适用性和安全性的能力。根据此定义,混凝土结构耐久性问题实际上是考虑了环境作用与力学作用叠加之后结构的适用性和安全性问题,它是对传统仅仅考虑力学作用引起结构的适用性和安全性问题的深化。

1.2 混凝土结构耐久性问题的严峻性

目前,世界上的基础设施的建设仍以混凝土结构为主体,而由于混凝土结构的耐久性不足而引起的巨大经济损失、资源浪费以及环境显著破坏等方面的问题已成为建筑业可持续发展的瓶颈之一。

根据原美国国家标准局(NBS)1975年的调查,美国全年各种因建筑物腐蚀造成的损失为700多亿美元;美国材料咨询委员会(NMAB)1987年的年度报告中指出,有253 000座混凝土桥处于不同程度的损伤,且以每年35 000座的速度在增加;1991年美国用于修复由于耐久性不足而损坏的桥梁就耗资910亿美元。英国每年用于修复钢筋混凝土结构的费用达200亿英镑,而日本目前每年仅用于房屋结构维修的费用即达400亿日元。在我国,混凝土结构耐久性的问题也十分严重,据1986年国家统计局和建设部对全国城乡28个省、市、自治区的323个城市和5 000个镇进行普查的结果,当时我国已有城镇房屋建筑面积46.76

亿 m^2 , 已有工业厂房约 5 亿 m^2 , 这些建筑物中约有 23 亿 m^2 需要分期分批进行评估与加固, 而其中半数以上急需维修加固之后才能正常使用。

1991, 美国伯克利大学的 P. K. Mehta 教授在第二届混凝土耐久性国际会议主题报告《混凝土耐久性——五十年进展》中曾指出, 钢筋锈蚀是造成混凝土结构耐久性失效的首要因素。例如: 在英国, 沿海地区的钢筋混凝土结构因钢筋锈蚀需要重建或更换钢筋的占三分之一以上; 在美国, 1975 年全年因腐蚀造成的损失中, 钢筋锈蚀造成的损失约占 40%; 中国腐蚀与防护学会 2001 年公布的报告显示, 我国建筑与基础设施年腐蚀损失大约为 1 000 亿元人民币, 这其中大部分应为混凝土中钢筋锈蚀造成的。预应力混凝土结构曾被认为具有良好的抗钢筋锈蚀性能, 然而事实却并非如此, 调查表明: 在 1950~1977 年的 28 年期间, 世界范围内发生了 28 起著名的因后张力筋锈蚀导致整体结构破坏的工程实例; 在 1978~1982 年的 5 年间, 仅美国就有 50 幢结构物出现了程度不同的力筋锈蚀现象; 另有调查表明, 在 1951~1979 年的 29 年期间, 世界范围内至少发生了 242 起预应力筋锈蚀损坏的事故。

近些年来, 尽管人们已经认识到混凝土结构耐久性问题的严峻性并采取了有关耐久性提升措施, 但结果仍不乐观。美国土木工程师学会 2013 年的报告表明, 美国未来 8 年用于基础设施维护的费用将达到 3.6 万亿美元; 美国联邦高速公路委员会估计, 仅 2013 年一年, 对美国现有桥梁的维护费用就高达 200 亿美元, 其中 20% 的桥梁损毁严重或丧失正常功能。在中国, 据中国科学新闻报道, 仅 2014 年一年, 我国由于腐蚀引起的基础设施损失约为 2.1 万亿元人民币, 约占国民生产总值的 3.34%。

因此, 提高混凝土结构的耐久性、延长混凝土结构的使用寿命, 将缓解修补、重建以及建筑垃圾处理对资金的巨大需求, 最大限度减少经济损失; 同时, 提高混凝土结构的耐久性、减少对水泥及天然砂石的相对需求, 还将使资源和能源的利用率得到较大的提高, 这将有助于保护生态环境, 缓解人类对原本就紧张的资源 and 能源需求所形成的巨大压力。正如 P. K. Mehta 教授所指出: “如果我们能够生产出更耐久的产品, 就必定能大量地节省材料; 今天建造的混凝土结构物若不是现在的 50 年寿命, 而是 250 年寿命, 那么混凝土领域的资源利用效率就能提高 5 倍”。

1.3 混凝土结构耐久性劣化的主要原因

混凝土结构性能劣化的原因主要来自于两个方面: 一是钢筋材料的锈蚀, 二是混凝土材料自身的劣化。其中引起钢筋材料锈蚀的主要原因又有混凝土碳化和氯盐侵入, 而引起混凝土材料自身劣化的主要原因又有硫酸盐侵蚀、冻融循环作用以及碱-骨料反应等。

钢筋锈蚀给混凝土结构带来的危害主要体现在: ① 钢筋平均截面积减小并形成大量局部蚀坑, 从而导致钢筋的名义强度和变形能力退化; ② 锈蚀产物体积膨胀引起混凝土保护层锈胀开裂, 严重的将导致混凝土有效受压截面减损; ③ 锈蚀产物充填于钢筋和混凝土之间, 严重时(尤其锈胀开裂以后)引起钢筋与混凝土的黏结性能下降, 从而可能引起锚固黏结破坏, 其黏结滑移还可以导致受拉钢筋与受压混凝土的协同工作能力下降。这三个方面最终导致混凝土构件的承载能力和变形能力下降, 并使构件的正常使用性能受到损害, 从而可能引起结构耐久性失效。

混凝土材料自身劣化给混凝土结构带来的危害主要体现在: ① 混凝土抗压强度和变形

能力降低;②混凝土与钢筋间的黏结强度、刚度及协同工作能力降低。这两个方面最终导致混凝土构件的承载能力和变形能力下降,并使构件的正常使用性能受到损害,从而可能引起结构耐久性失效。

概括起来,引起混凝土结构耐久性劣化的基本原因主要包括:混凝土碳化、氯盐侵蚀、混凝土硫酸盐侵蚀、混凝土冻融循环作用和混凝土碱-骨料反应等。

(1) 混凝土碳化

混凝土孔隙溶液的主要成分是碱度很高的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液, pH 值在 12.5 左右。在这样的高碱性环境中,钢筋表面会形成一层致密的、具有很强黏附性的、厚约 $(2\sim 10)\times 10^{-9}\text{m}$ 的钝化膜(成分主要为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\sim\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$),这层膜牢固地吸附在钢筋表面,使钢筋处于钝化状态,即使在有水分和氧气的条件下钢筋也不会发生锈蚀。然而,空气、土壤、地下水等环境中的酸性气体或液体以及大气环境中的 CO_2 气体侵入混凝土中,与混凝土中的碱性物质发生中和反应,使混凝土碱性程度降低,该过程称为混凝土的中性化过程。其中,由 CO_2 气体(一般来自大气环境中)侵入混凝土内引起的中性化过程称为混凝土的碳化。

碳化对混凝土的力学性能影响不大,其主要危害是引起混凝土内钢筋锈蚀(图 1-1)。碳化降低了混凝土孔隙溶液中的 pH 值,当 pH 值下降到 11.5 时,钢筋表面的钝化膜就不再稳定,当 pH 值下降至 9 时,钝化膜的作用完全被破坏,钢筋处于活化状态,此时混凝土孔隙溶液中的氧气和水便可导致钢筋发生锈蚀。



图 1-1 意大利圣安东尼阿巴特教堂钟楼钢筋混凝土柱碳化锈胀破坏

(2) 氯盐侵蚀

氯盐侵蚀是引起混凝土内钢筋锈蚀的重要因素。工程结构氯盐侵蚀作用的主要来源包括:海洋和近海环境中的海水氯化物,降雪地区为融化道路积雪而喷洒的除冰盐,内陆盐湖、盐渍土地区含有氯盐的地下水、土,含氯盐消毒剂,以及配制混凝土时使用含有氯盐的海砂和防冻剂等。

氯离子在混凝土内有两种存在状态:一是以自由氯离子的形式存在,二是以固化氯离子的形式存在。固化氯离子又包括与水泥水化物结合的氯离子和被混凝土毛细孔壁吸附的氯离子两种存在状态。一般来说,只有自由氯离子才会引起混凝土内钢筋的锈蚀。

氯离子引起混凝土内钢筋锈蚀的作用主要包括以下 4 个方面:① 破坏钝化膜。氯离子是极强的去钝化剂,氯离子进入混凝土到达钢筋表面并积累到一定浓度时,可以穿透钝化膜的微缺陷而在钝化膜与铁基体的界面上争夺钝化膜中的阳离子而使钝化膜溶解。② 形成

腐蚀电池。由于钢筋表面钝化膜的不均质性和氯离子浓度的不均匀性,使得钝化膜的破坏也不均匀,有些部位率先破坏钝化膜而暴露出铁基体,它们与尚完好的钝化膜区产生电位差而形成腐蚀电池,暴露铁基体作为阳极而受腐蚀,大面积钝化膜区则作为阴极而受到保护。

③ 去极化作用。氯离子不仅促成了钢筋表面的腐蚀电池,而且加速了电池的作用。氯离子与阳极反应产物 Fe^{2+} 结合生成 FeCl_2 ,将阳极产物及时搬运走,使阳极过程顺利进行甚至加速进行。通常把阳极过程受阻称作阳极极化作用,而把加速阳极极化作用称作去极化作用。氯离子正是发挥了阳极去极化作用。氯离子起到了搬运的作用,却并不被消耗,因而会周而复始地起到破坏作用。

④ 导电作用。混凝土中氯离子的存在强化了离子通路,降低了阴、阳极之间的欧姆电阻,提高了腐蚀电池的效率,从而加速了电化学腐蚀过程;氯化物还提高了混凝土的吸湿性,这也能减小阴、阳极之间的欧姆电阻。

氯离子侵蚀会引起混凝土内钢筋锈蚀,并进一步引起混凝土保护层锈胀开裂,从而导致结构抗力迅速降低(图 1-2)。

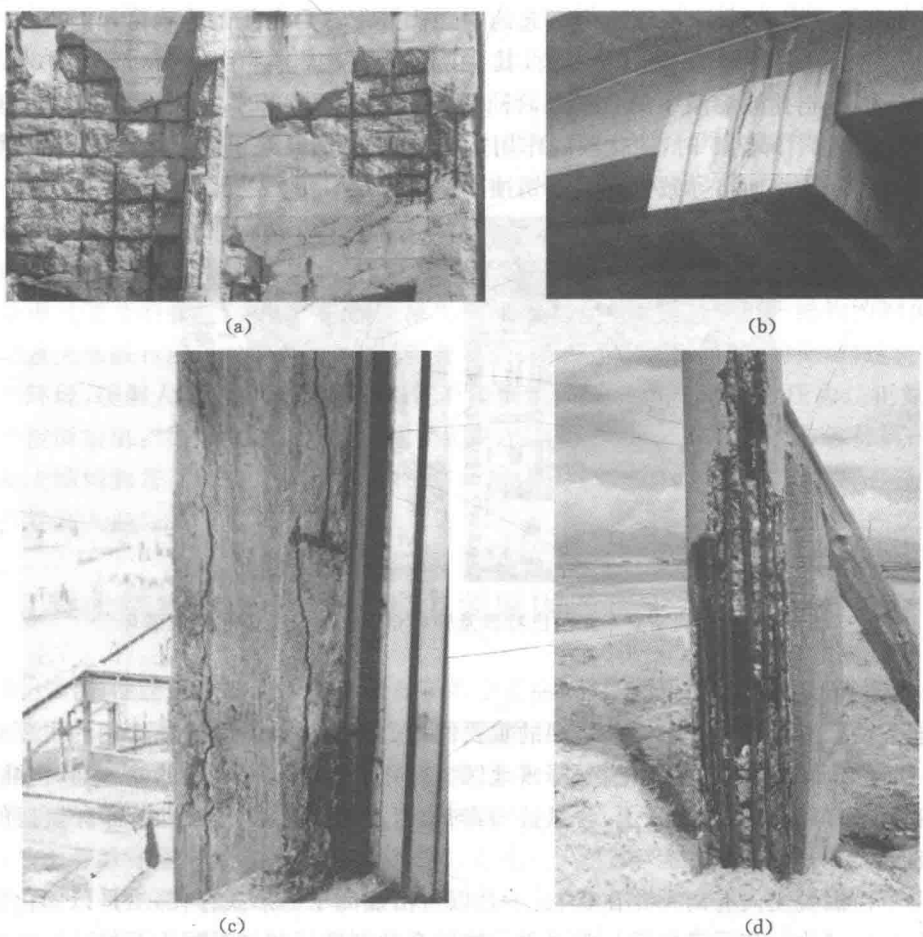


图 1-2 氯盐侵蚀引起混凝土结构耐久性劣化

- (a) 某近海建筑物氯盐引起锈胀开裂;(b) 某桥梁伸缩缝处除冰盐下渗引起锈胀开裂;
(c) 某煤矿井塔外柱内掺氯盐引起锈胀开裂;(d) 某盐湖地区混凝土电线杆的锈胀开裂

(3) 混凝土硫酸盐腐蚀

我国地域辽阔,地势多变,环境复杂,工业污染严重,土壤和地下水中的硫酸盐分布非常广泛。当环境中的 SO_4^{2-} 进入混凝土以后,会与水泥石的某些固相组分发生化学反应而生成一些难溶性的盐类矿物,这些难溶性的盐类矿物一方面由于吸收了大量的水分子而产生体积膨胀,形成膨胀内应力,当膨胀内应力超过混凝土的抗拉强度时就会导致混凝土的破坏(图 1-3);另一方面还可使硬化水泥石中的氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 和水化硅酸钙(C-S-H)等组分溶出或分解,导致混凝土强度和黏结性能损失。由于硫酸盐对混凝土的侵蚀是由外及内不断发展,因此混凝土的破坏也是由外及内不断扩张。

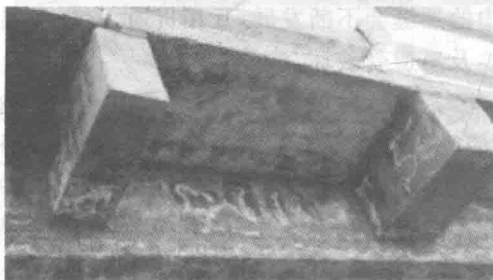
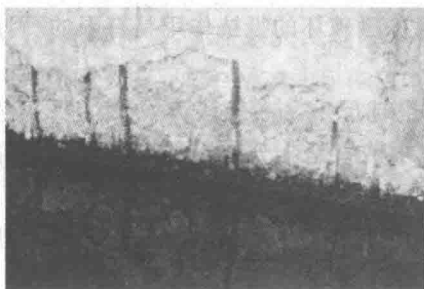


图 1-3 某桥梁混凝土硫酸盐腐蚀

(4) 混凝土冻融循环作用

冻融循环作用会导致混凝土发生冻融破坏。混凝土在饱水状态下,冻融循环使水在混凝土毛细孔中往复结冰,从而造成混凝土的膨胀破坏(图 1-4)。我国东北严寒地区的混凝土结构物以及东北、华北、西北地区的水利大坝等工程大多数都发生局部或大面积的冻融破坏;不仅如此,长江以北黄河以南的中部地区,混凝土结构物的冻融破坏现象也广泛存在;另外,冻融环境中的混凝土结构(例如桥梁结构)如果使用除冰盐,则使冻融破坏更为严重,形成所谓的“盐冻”破坏。



(a)



(b)

图 1-4 桥梁混凝土冻融破坏

(a) 某桥梁结构混凝土冻融破坏;(b) 某桥面防撞护栏混凝土冻融破坏

众所周知,混凝土是一种多孔体系,其孔隙有凝胶孔、毛细孔、空气泡等多种形式。各种孔隙之间的孔径差异很大,凝胶孔的孔径为 $15\sim 100\text{ \AA}$,毛细孔的孔径一般在 $0.01\sim 10\text{ mm}$ 之间,凝胶孔和毛细孔往往互相连通;空气泡是混凝土搅拌与振捣时自然吸入或掺加引气剂人为引入的,一般呈封闭球状。

在非饱和状态下,毛细孔中的水结冰并不至于在混凝土内部产生过大膨胀压力,因为未被水充填的毛细孔、凝胶孔等可以承接一部分未结冰水的挤入而起到缓冲作用;但在饱和水状态下,毛细孔中的水结冰,凝胶孔中的水处于过冷状态(由于孔隙表面张力的作用,混凝土孔隙中水的冰点随孔径的减小而降低,一般认为毛细孔的冰点在 -12°C 以上,而凝胶孔的冰点则在 -78°C 以下),凝胶孔中处于过冷状态的水分子因为其蒸汽压高于同温度下冰的蒸汽压而向毛细孔中冰的界面处渗透,于是在毛细孔中又产生一种渗透压力,其结果使毛细孔中的冰体积进一步膨胀。因此,处于饱和状态的混凝土受冻时,其毛细孔壁同时承受膨胀压和渗透压两种压力,这两种压力结合很容易超过混凝土的抗拉强度而引起混凝土开裂。反复冻融循环下,混凝土中的裂缝会不断发展,互相贯通,混凝土强度也会逐渐降低,最后甚至完全丧失,使混凝土由表及里遭受破坏。

冻融环境中使用除冰盐时,除冰盐的不利影响主要在于:①含盐混凝土的初始饱水度明显提高;②盐的浓度差使受冻时混凝土孔隙中产生更大的渗透压;③盐产生的过冷水处在不稳定状态,使其在毛细孔中结冰时的结冰速度更快,产生更大的静水压;④含盐混凝土在水分蒸发失水干燥时,孔中盐过饱和而结晶,产生一个额外的结晶压力。

影响混凝土冻融破坏的因素主要有混凝土的孔结构、水灰比、强度、冻结温度和水饱和度等。其中影响混凝土冻融破坏的最主要因素是混凝土的孔结构,尤其是气泡平均间距。平均气泡间距越大,冻融过程中毛细孔中的膨胀压和渗透压就越大,混凝土的抗冻性就越低。平均气泡间距与含气量、水泥浆体含量以及平均气泡半径有关。含气量的多少取决于引气剂引入的空气泡的多少,水泥浆含量取决于水灰比和水泥用量,平均气泡半径主要取决于引气剂的质量及工艺条件(搅拌和振动时间)。

水灰比影响混凝土内可冻水的含量、平均气泡间距及混凝土强度,从而影响混凝土的抗冻性。水灰比越大,混凝土中可冻水的含量越多,混凝土的结冰速度越快,气泡结构越差,平均气泡间距越大,混凝土强度越低,抵抗冻融的能力也就越差。

混凝土强度是抵抗冻融破坏的主要因素。当含气量或平均气泡间距相同时,强度高的混凝土的抗冻性高于强度低的混凝土。不过,由于对冻融破坏的抵抗作用是有限的,因此强度对混凝土抗冻性的影响远没有气泡结构的影响大。

冻结温度越低,结冰速率就越快,混凝土的冻害也越严重。一般认为,冻害主要发生在温度低于 -10°C 的环境中,温度高于 -10°C 的环境中冻害是十分有限的。另外,降温速度增大使混凝土抗冻性降低。

水饱和度对混凝土冻融破坏的影响显而易见:饱和度越高,冻害越明显;反之,饱和度较低时冻害不易发生。

(5) 混凝土碱-骨料反应

碱-骨料反应是混凝土中的碱与具有碱活性的骨料之间发生的破坏性膨胀反应。由于该反应可以散布于混凝土内部任何一个部位,因此其开裂破坏是整体性的(图 1-5)。世界许多国家都存在碱-骨料反应破坏问题;我国长江流域、北京地区、辽宁锦西地区、新疆塔城地区、陕西安康地区等均有碱活性骨料存在,这些地区混凝土结构发生碱-骨料反应破坏的危险性也就存在。

根据骨料中活性成分的不同,碱-骨料反应主要可分为两种类型:碱-硅酸反应和碱-碳酸盐反应。碱-硅酸反应是指骨料中的活性二氧化硅与水泥中的碱发生的膨胀反应,具体过程



图 1-5 某建筑混凝土碱-骨料反应破坏

是:骨料表面的活性二氧化硅首先在碱溶液中溶解,然后化学反应生成硅酸盐凝胶而体积膨胀,硅酸盐凝胶进一步反应形成液态溶胶。许多岩石如花岗岩、流纹岩、安山岩、珍珠岩、玄武岩、石英岩、燧石或硅藻土中都含有活性二氧化硅,都可能发生碱-硅酸反应。碱-碳酸盐反应是指黏土质白云石质石灰石与水泥中的碱发生的反应,该反应需要的碳酸盐组分应符合如下条件:白云石与石灰石含量大致相等,黏土含量约为 5%~20%。碱-碳酸盐反应主要是碱与白云石之间发生去白云石化反应,由于该反应是一个固相体积减小的过程,因此反应本身并不引起膨胀,但是,该反应使菱形白云石晶体遭受破坏,这使包裹白云石的干燥黏土充分暴露出来,黏土吸水膨胀,从而造成破坏作用。

影响碱-骨料反应的因素有混凝土的碱含量、骨料中活性成分含量、骨料颗粒大小、温度、湿度等。骨料中活性成分含量与混凝土中碱含量的相对比值决定着化学反应产物的性质,从而决定着混凝土的膨胀与破坏程度。以活性 SiO_2 为例,当活性 SiO_2 含量相对较多而 Na_2O 含量相对较少时,生成高钙低碱的硅酸盐凝胶,其吸水膨胀值较小,膨胀破坏不明显;另一方面,当 Na_2O 含量相对较多而活性 SiO_2 含量相对较少时,硅酸盐凝胶又会逐渐转化为液态溶胶,容易从水泥石孔隙中流出,其膨胀破坏亦不明显。碱-骨料反应膨胀与温度有很大关系,温度越高,膨胀越大。湿度也是影响碱-骨料反应的一个重要因素,因为碱-骨料反应的发生需要有足够的水,只有在空气相对湿度大于 80% 或直接接触水的环境中碱-骨料反应破坏才会发生。骨料颗粒大小对膨胀值也有影响,当骨料颗粒很细时,虽有明显的碱-骨料反应,但膨胀甚微。

第2章 混凝土的碳化

2.1 硅酸盐水泥基混凝土的碳化机理

钢筋混凝土结构中钢筋锈蚀是造成结构耐久性损伤的主要原因,而混凝土碳化则是一般大气环境中钢筋混凝土结构中钢筋锈蚀的前提条件。因此搞清楚混凝土碳化规律,建立合理准确的混凝土碳化速率模型是结构耐久性及其寿命预测的关键。

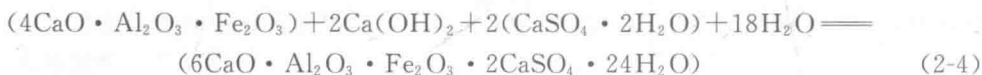
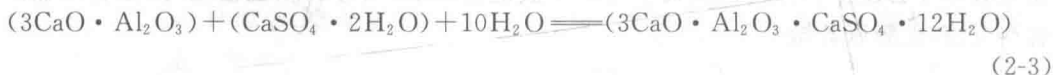
2.1.1 混凝土中的可碳化物质

混凝土的碳化主要是环境中的二氧化碳与混凝土中水泥熟料的水化产物发生化学反应。水泥熟料的主要矿物组成及含量范围如表 2-1 所列。

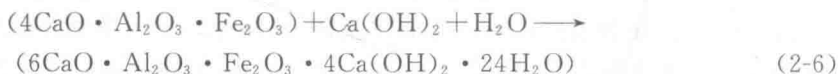
表 2-1 硅酸盐水泥熟料的主要矿物组成及含量范围

矿 物	简写	含量
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (硅酸三钙)	C_3S	36%~60%
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (硅酸二钙)	C_2S	15%~37%
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (铝酸三钙)	C_3A	7%~15%
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (铁铝酸四钙)	C_4AF	10%~18%

在有石膏存在时,各矿物成分按如下反应进行水化:



当石膏被耗尽后, C_3A 和 C_4AF 按如下反应进行水化:



水泥熟料经水化生成的水化产物氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 和水化硅酸钙 $(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$,简写为 C-S-H)是可碳化物质。

2.1.2 混凝土的碳化反应

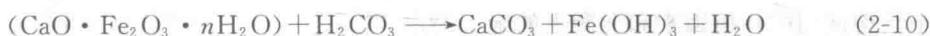
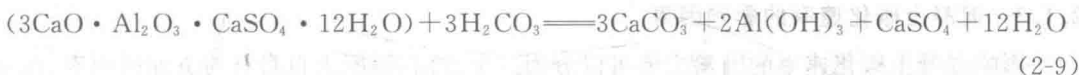
混凝土碳化的本质是空气中的 CO_2 气体不断地透过混凝土中未完全充水的毛细孔,扩

散到混凝土内部与其中孔隙溶液中的 OH^- 进行中和反应,生成碳酸盐或其他物质,使混凝土孔隙溶液 pH 值降低的过程。根据已有的研究,水泥石中各水化产物稳定存在的 pH 值如表 2-2 所列。

表 2-2 水泥石中各种水化产物稳定存在时的 pH 值

成分	水化硅酸钙	水化铝酸钙	水化硫铝酸钙	氢氧化钙
pH 值	10.4	11.43	10.17	12.23

碳化过程是 CO_2 气体由表及里向混凝土内部逐步扩散、反应的复杂物理化学过程,当混凝土孔隙溶液的 pH 值低于表 2-2 中所列值时,各物质开始分解。如果混凝土长期暴露于空气中,空气中的 CO_2 由表及里扩散到混凝土内部,在有水存在的条件下与水泥的水化产物发生式(2-7)~式(2-10)的分解反应:



从热力学观点出发,水泥中所有水化产物都能与 CO_2 反应,V. I. Babuskin 曾测出它们的平衡蒸汽压为 $10^{-8.7} \sim 10^{-10}$ MPa,而大气中的 CO_2 蒸汽压为 $10^{-3.5}$ MPa。因此,在水泥石中只要有 Ca^{2+} 存在总能生成 CaCO_3 。从热力学角度,自由焓越小,化学反应越易进行;当自由焓为正值时,化学反应则逆向进行。常温下,前述碳化反应式中,硬化水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 的自由焓最小,因此最易碳化。且从水泥水化产物的组成来看,水化硫铝酸盐和水化铁铝酸盐的含量相对较低,为简化起见,可仅考虑氢氧化钙和水化硅酸钙参与碳化反应。水泥中可碳化物质的含量可通过以下方法计算:

设水泥的组成为熟料 $m_d = x(\%)$,其中 $m_{\text{C}_3\text{S}} = a(\%)$, $m_{\text{C}_2\text{S}} = b(\%)$, $m_{\text{C}_3\text{A}} = c(\%)$, $m_{\text{C}_4\text{AF}} = d(\%)$;二水石膏($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}$) $m_{\text{gy}} = y(\%)$,混合材为 $m_{\text{ad}} = 1 - x - y$ 。 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 、 $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}$ 的摩尔质量分别为 228 g/mol、172 g/mol、262 g/mol、478 g/mol 和 172 g/mol。

因此,水泥熟料各相组成的初始浓度为: $[\text{C}_3\text{S}]_0 = x \cdot a \cdot C_{\text{ce}}/228$ (mol/m³), $[\text{C}_2\text{S}]_0 = x \cdot b \cdot C_{\text{ce}}/172$ (mol/m³), $[\text{C}_3\text{A}]_0 = x \cdot c \cdot C_{\text{ce}}/262$ (mol/m³), $[\text{C}_4\text{AF}]_0 = x \cdot d \cdot C_{\text{ce}}/478$ (mol/m³), $[\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}]_0 = y \cdot C_{\text{ce}}/172$ (mol/m³)。

由反应式(2-1)~式(2-6),完全水化的混凝土中可碳化物质的浓度可根据水泥熟料各组成矿物的浓度通过式(2-11)和式(2-12)计算:

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 = \frac{3}{2}[\text{C}_3\text{S}]_0 + \frac{1}{2}[\text{C}_2\text{S}]_0 - [\text{C}_3\text{A}]_0 - 4[\text{C}_4\text{AF}]_0 + [\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}]_0 \quad (2-11)$$

$$[\text{CSH}]_0 = \frac{1}{2}[\text{C}_3\text{S}]_0 + \frac{1}{2}[\text{C}_2\text{S}]_0 \quad (2-12)$$

由反应式(2-7)~式(2-10),单位体积混凝土可吸收 CO_2 的量可通过式(2-13)计算:

$$m_0 = [\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 + 3[\text{CSH}]_0 \quad (2-13)$$

某 C25 混凝土的配合比为 $W = 180 \text{ kg/m}^3$, $C_{\text{ce}} = 327 \text{ kg/m}^3$, $S = 690 \text{ kg/m}^3$, $G = 1140$

kg/m³。采用 P·O 32.5 水泥,其组成为熟料 $m_d = 85\%$,其中 $m_{C_3S} = 52\%$, $m_{C_2S} = 25\%$, $m_{C_3A} = 10\%$, $m_{C_4AF} = 13\%$;二水石膏 $m_{gy} = 4\%$,混合材为 $m_{ad} = 11\%$ 。

则 $[C_3S]_0 = 633.9 \text{ mol/m}^3$, $[C_2S]_0 = 404 \text{ mol/m}^3$, $[C_3A]_0 = 106.1 \text{ mol/m}^3$, $[C_4AF]_0 = 75.6 \text{ mol/m}^3$, $[C\bar{S}H]_0 = 76 \text{ mol/m}^3$ 。

由反应式(2-11)~式(2-13):

$$[Ca(OH)_2]_0 = \frac{3}{2}[C_3S]_0 + \frac{1}{2}[C_2S]_0 - [C_3A]_0 - 4[C_4AF]_0 + [C\bar{S}H]_0 = 820.4 \text{ mol/m}^3$$

$$[CSH]_0 = \frac{1}{2}[C_3S]_0 + \frac{1}{2}[C_2S]_0 = 519 \text{ mol/m}^3$$

$$m_0 = [Ca(OH)_2]_0 + 3[CSH]_0 = 2377.4 \text{ mol/m}^3$$

混凝土在碳化反应中生成的固体体积比反应物中的固体体积大。1 mol 氢氧化钙与二氧化碳反应生成碳酸钙后固体体积增加 $3.58 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, 1 mol 水化硅酸钙与二氧化碳反应生成碳酸钙后固体体积增加 $15.39 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 。所以碳化反应会造成混凝土的孔隙率下降,使混凝土的透气性降低,表面硬度增加,从而碳化速率有所降低。

2.1.3 混凝土碳化速率的影响因素

影响混凝土碳化速率的因素主要可以分为三个方面:混凝土自身材料方面的因素、混凝土结构使用的环境因素和混凝土的施工因素。

(1) 混凝土原材料的影响

混凝土原材料主要通过对混凝土的气体渗透性和混凝土内可碳化物质含量产生影响,进而影响混凝土的碳化过程,主要包括混凝土水灰比(强度等级)、水泥品种和用量、活性矿物掺合料的种类和用量等因素。

① 混凝土的气体渗透性

混凝土的渗透性是指气体、液体或离子受压力、化学势或电场作用在混凝土中渗透、扩散或迁移的难易程度,包括透水性、透气性和透离子性等性能,这里主要指混凝土的透气性。混凝土的透气性取决于混凝土的密实度和孔隙结构。密实度越小,开口连通的孔隙所占的比例越高,混凝土的透气性越高,混凝土的抗碳化能力越差。

混凝土的水灰比与强度等级是两个常用来表示混凝土质量的比较相近的概念,混凝土的水灰比决定着混凝土的密实度,进而决定着混凝土的强度。一般来讲,混凝土水灰比越低,其密实度越大,强度(主要以立方体抗压强度 f_{cu} 为代表)越高,抗碳化性能越强。这里值得注意的是,混凝土的抗碳化性能取决于混凝土的气体渗透性和混凝土内可碳化物质含量两个因素,而混凝土的气体渗透性又包括混凝土的密实度和孔隙结构两个方面,混凝土的水灰比和强度等级仅仅和混凝土的密实度有关,和混凝土的抗碳化性能并不存在一一对应的关系,单单通过混凝土的水灰比或强度等级判断混凝土的抗碳化性能,甚至计算混凝土的碳化速率都是不科学的。

不同品种的外加剂对混凝土渗透性的影响不同,在水灰比确定的条件下,减水剂对混凝土的密实度没有影响,但可以改善混凝土的孔隙结构,从而提高混凝土的抗碳化能力;引气剂虽然可以改善混凝土的孔隙结构,但使混凝土的密实度显著降低,孔隙率增大,混凝土的抗碳化能力较差。

活性较高的矿物掺合料可以改善混凝土的孔隙结构,将混凝土中孔径较大的毛细孔转

化为凝胶孔,但矿物掺合料的二次水化需消耗可碳化的水泥水化产物氢氧化钙,使混凝土碱度降低,从而抗碳化性能变差。超细颗粒硅灰的添加往往会有效地填充水泥颗粒之间的空隙,使得水泥拌和物的毛细孔和凝胶孔两个范围内的孔结构都更加细化,从而可以显著地提高混凝土的抗碳化能力。活性较差的矿物掺合料不能改善混凝土的孔隙结构,其抗碳化性能显著降低。

② 可碳化物质的含量

混凝土中可碳化物质的含量越高,混凝土的抗碳化能力越强。混凝土中可碳化物质主要是由水泥熟料水化产生,水泥品种、用量以及活性掺和料的掺量通过影响水泥熟料的多少从而影响混凝土的抗碳化性能。从水泥品种来说,掺混合材水泥中水泥熟料的量小于水泥,所以抗碳化性能较差。同样道理,在水灰比不变的条件下,混凝土中的水泥用量越少,矿物掺合料的掺量越大,抗碳化性能越差。

这里值得注意的是,可碳化物质的含量和混凝土的碱度是两个完全不同的概念。可碳化物质的含量是混凝土发生碳化时可以和 CO_2 发生反应的物质的量,混凝土的碱度是指溶解在混凝土孔隙液中 OH^- 的浓度,这些 OH^- 由混凝土中的可碳化物质提供,混凝土的 pH 值由混凝土孔隙液的碱度所决定。

由于矿物掺合料部分取代水泥,能够显著改善新拌混凝土的基本性质,因此其在混凝土,尤其是在高性能混凝土中得到了广泛应用。但是由于矿物掺合料的活化效应,水化过程中将消耗一部分水泥的水化产物氢氧化钙,使混凝土孔隙液的碱度降低,因此许多混凝土工作者担心,如果矿物掺合料的掺量过大,将使孔隙液的碱度低至 11.0 以下,这时钢筋的钝化状态就会遭到破坏,从而发生严重的锈蚀。

粉煤灰等矿物掺合料的掺加虽然导致混凝土孔溶液中氢氧根离子浓度和混凝土 pH 值的适度降低,但由于水泥水化产物中的氢氧化钙为过饱和状态,将对维持混凝土孔溶液的碱度起重要作用。已有的研究发现单方混凝土中水泥用量达到 20 kg,就可使混凝土达到 pH 值 12 以上。所以即使混凝土中矿物掺合料的掺量较大,只要还有固态的氢氧化钙存在,混凝土的 pH 值就不会小于 12.5。但是矿物掺合料的掺加必然造成混凝土中可碳化物质氢氧化钙的减少,如果掺量过大甚至造成贫钙现象,使混凝土的抗碳化性能大幅下降。

(2) 环境因素的影响

对混凝土碳化有影响的环境因素主要有环境的相对湿度、温度、 CO_2 浓度等。

① 环境相对湿度的影响

环境相对湿度对混凝土碳化速率的影响主要体现在两个方面:

一方面环境相对湿度影响 CO_2 在混凝土内的扩散速率。由于混凝土是一种非均质多孔固体,其内部的孔隙水饱和度由环境相对湿度所决定。环境相对湿度越低,则混凝土内孔隙水饱和度越低,混凝土内的微小孔隙多数被气体所充满,故 CO_2 在混凝土内的扩散速率越快。希腊学者 Papadakis 根据实验数据经过回归分析得出了 CO_2 扩散系数与混凝土孔隙率和环境相对湿度的关系如式(2-14)所示:

$$D_{\text{CO}_2} = 1.64 \times 10^{-6} \epsilon_p^{1.8} (1 - RH/100)^{2.2} \quad (2-14)$$

式中, ϵ_p 为水泥浆体的孔隙率,一般情况下取 0.2; RH 为环境相对湿度, %。

从式(2-14)可以看出, CO_2 在混凝土内的扩散系数同环境相对湿度成反比,同混凝土的孔隙率成正比。