

迪·克内弗尔著

建筑材料腐蚀及防腐

张澍源译

JIANZHU CAILIAO
FUSHI JI FANGFU

《仪表工艺与工厂设计》编辑部

《仪表工艺与工厂设计》资料选集8201

建筑材料腐蚀及防腐

〔德〕迪·克内弗尔著

张 澍 源 译

朱永



国家仪器仪表工业总局西安设计研究院

《仪表工艺与工厂设计》编辑部出版

1 9 8 2

出 版 说 明

本书系西德齐根大学迪特贝尔特·克内费尔教授原著,1975年西德建筑出版社出版发行。1978年迪亚曼特工程师将该书译成英文版,由美国VAR出版公司在美国、英国、加拿大及澳大利亚等国家大量发行。

本书对各种建筑材料的腐蚀机理及防腐措施作了详细的阐述。并附图表48幅,有些经验数据和资料十分宝贵。可供建筑行业的科研、设计、施工人员、专业院校的师生及从事金属与非金属材料防腐技术的工作者参考。

本书是根据英文版译成。在翻译过程中曾得到中国建筑业出版社曾镜鸿同志及我院张锦凤、项巍等同志的帮助和指导,谨此表示感谢。

由于译者水平所限,译文中错误和不妥之处,望使用的同志批评指正。

译 者 1982年2月

建筑材料腐蚀及防腐

张树源 译 朱永浩 谭裕声 校

*

国家仪器仪表工业总局西安设计研究院

《仪表工艺与工厂设计》编辑部

出 版、发 行

(西 安 劳 动 路)

陕西省第四测绘大队铅印车间印刷

开本: 31×43 1/25 印张: 4 8/25 字数: 86千字

1982年4月第一版

1982年4月第一次印刷

序 言

建筑材料的腐蚀并不是什么新问题，建筑构件受到腐蚀性地下水的侵蚀，或者使用不当，总是易于产生破坏的。

最近几年，由于我们周围的环境污染严重，建筑材料被腐蚀的情况也日益尖锐。过去曾有意避免受腐蚀影响进行建设的场地，现在这些地方废气和废水的排放量却不断增加，此外，由于建筑材料特别是有色金属越来越短缺，而且价格上涨，这就突出了建筑物需要采取防止腐蚀破坏的重要性。

防止腐蚀，最重要的一点是要知道建筑材料为什么会发生腐蚀。本书根据所涉及的各种建筑材料，按其重要性顺序编写了发生腐蚀的过程及防腐技术。

建筑施工技术人员应独立地完成一些简单的化学测试题，并具有评定较复杂的调查结果的能力。因此，本书最后一章概述了化学测试的方法。

本书篇幅不长，仅对建筑材料的腐蚀及防腐问题作了概略介绍，可供建筑专业的工程技术人员及大专院校的学生参考，帮助他们了解并避免建筑材料发生腐蚀。

如能对本书提出修改意见，作者将十分感谢。

目 录

第一章 绪 论	(1)
第二章 砂浆和混凝土的腐蚀及防腐措施	(4)
第一节 基本原理	(4)
第二节 混凝土的腐蚀及防腐措施	(8)
一、溶解性腐蚀	(10)
二、膨胀性腐蚀	(11)
三、其它类型的腐蚀	(12)
四、化学腐蚀的评定	(12)
五、砂浆及混凝土中水泥的防腐措施	(16)
第三节 碎石中有害杂质的破坏作用	(21)
第四节 钢筋的腐蚀及防腐措施	(23)
一、基本原理	(23)
二、钢筋的腐蚀	(23)
三、钢筋的防腐措施	(28)
第三章 陶质材料的腐蚀及防腐措施	(29)
第四章 玻璃的腐蚀及防腐措施	(31)
第五章 其它非金属无机建筑材料的腐蚀及防腐措施	(32)
第一节 天然石材	(32)
第二节 石棉水泥制品及加气混凝土	(35)
第三节 硅酸盐混凝土及硅酸钙石材	(36)

第四节 石膏、硬石膏水泥、熟石灰砂浆及菱苦

土砂浆····· (37)

第六章 金属建筑材料的腐蚀及防腐措施····· (39)

第一节 金属建筑材料的腐蚀····· (39)

一、概 述····· (39)

二、大气的腐蚀作用····· (43)

三、含水介质的腐蚀作用····· (51)

四、土壤的腐蚀作用····· (57)

五、非金属建筑材料引起的腐蚀····· (65)

第二节 金属建筑材料的防腐措施····· (66)

一、概 述····· (66)

二、积极的防腐措施 ····· (67)

三、消极的防腐措施····· (70)

第七章 有机建筑材料的腐蚀及防腐措施····· (93)

第一节 木 材····· (93)

第二节 沥 青····· (94)

第三节 塑 料····· (95)

一、用做建筑材料的塑料····· (95)

二、用做防腐措施的塑料····· (96)

第八章 腐蚀介质的化学测试方法····· (98)

参 考 文 献 ····· (101)

第一章 绪 论

腐蚀是指材料如金属及无机建筑材料等通过周围介质（通常是液体的腐蚀剂）引起的非故意的破坏。对金属而言，腐蚀是由化学作用和电化学作用引起的，一般始于表面，然后扩展到材料内部造成破坏。而活性的有机物也会促使建筑材料发生腐蚀。

研究腐蚀及防腐措施在经济上的重要性可用下述事例说明：据估计，约3%年产量的钢材损失于腐蚀。美国1974年的钢产量是1亿4千万吨，每吨价约400美元，由于腐蚀造成经济上的损失约17亿美元。所以尽可能地降低腐蚀造成的经济损失，其重要性十分明显。这不仅影响钢材，而且在某种程度上也影响其它各种建筑材料。

金属腐蚀最普通的形式是由电化学反应引起的，它是两种不同的金属相（例如氧化铁和铁）在电解溶液中发生的反应。

混凝土的腐蚀是腐蚀性物质通过水溶液（天然水和工业水，潮湿的废气等）与混凝土接触，在其表面上形成新的易溶化合物，引起溶解性腐蚀；在材料内部产生新的体积增大的化合物，引起膨胀性腐蚀。玻璃和陶瓷建筑材料与其它无机建筑材料一样，腐蚀只是由纯化学反应引起的，而且一般很轻微。

有机材料特别是用做建筑防腐的沥青和塑料，通常具有极好的耐大气腐蚀性能。

表1·1 摘要介绍各种建筑材料主要的腐蚀方式。

引起建筑材料腐蚀的几种最重要形式 表1.1

建筑材料	腐 蚀 介 质	主要反映方式
1.金属建筑 材料	电介溶液*(至少存在两 种金属相) 酸、碱或盐溶液,例如 天然水和工业水。	电化学反应,使惰性 小的金属消失。 化学反 应 使 材 料 溶解。
2.非金属无 机建筑材 料	酸、碱或盐溶液,例如 天然水和工业水。	化学反应使材料溶解 或膨胀。
3.有机建筑 材料	(同 上)	化学反应使材 料 溶 解、膨胀或脆化。

* 电解溶液是指各种含离子的溶液,例如酸、碱溶液以
及天然水和工业水。

对建筑材料起破坏作用的因素很多,下面是一些最主要的因
素:

一、物理因素

热、温度变化、霜冻、流动水、太阳幅 射(特 别 是紫外
线)、风、砂尘等。

二、化学因素

酸、碱及盐溶液、有机材料、废气等。

三、生物因素

微生物、霉菌、藻类、海洋动物、昆虫、蠕虫、多细胞植物等。

以上这些因素可以单一作用,但往往是综合作用,使建筑材
料腐蚀程度加剧。通常化学因素是建筑材料发生腐蚀的最主要因
素。此外,正常情况下,各种方式产生的潮湿空气(例如雨水、
冷凝、雾、湿度大的空气、地下水、水蒸汽、潮湿的土壤、沼泽
水、海水、湖水及河水等)总是使正常状态下的建筑物发生腐蚀

的必要先决条件。

各种腐蚀介质对不同的建筑材料所起的作用是很不相同的,或者对某些材料完全不起作用。例如紫外线幅射使塑料老化,但它对金属和混凝土却没有影响;即使弱酸也能腐蚀混凝土和许多金属,但只有少数几种塑料受其影响。又如四氯化碳等有机溶液可以溶解沥青等建筑材料,但它对无机建筑材料却不起作用。此外,某些微生物能促使土壤中钢铁材料的腐蚀,霉菌则腐烂木材,类似的事例不胜枚举。

根据某种建筑材料所处的具体场合(气候的影响,材料用于地上或埋在地下),人们应研究各种不同的腐蚀物质,即使同一种材料也会接触到各种腐蚀介质,例如用在地面上和地面以下的材料,风化程度截然不同。而且在不同的范围内腐蚀剂的性质也有显著差异,例如镀锌钢板能否在农村空气(清洁的空气)、城市和工业区空气(污染严重的空气)以及海洋空气(含有盐份的空气)中使用,这是相当重要的问题。城市和工业区空气含有各种废气,其中包括二氧化硫(SO_2)。在潮湿的环境中二氧化硫形成亚硫酸(H_2SO_3),经氧化后,生成硫酸(H_2SO_4)。硫酸不仅腐蚀锌,也腐蚀钢铁和混凝土等材料,这些问题将在以后有关章节中详细讨论。

除腐蚀外,单纯的机械作用也能影响建筑材料的表面并造成危害,含有固体颗粒的流动液体,产生的冲刷作用就是一例。如果这种冲刷的液体同时又具有化学活性,则发生综合性的破坏,称为“冲刷腐蚀”。

第二章 砂浆和混凝土的腐蚀及防腐措施

第一节 基本原理

腐蚀介质与混凝土表面接触引起破坏，这是混凝土腐蚀的主要原因。严格地说，组成混凝土的水和水泥、碎石也能引起有害的反应，但这已不是本章所讨论的内容。

以混合用的水而言，应当指出自然界中大多数天然水都适用配制混凝土，因为水中可能存在的各种化合物的化学反应，在混凝土凝固之前业已完成。从这一方面来看，混凝土硬化后不再会发生任何反应；另一方面，混凝土凝固过程中，可能有某些相互影响，但如果水中盐的含量小于3.5%则是无害的，甚至海水也能用于配制混凝土。但是污染严重的水、沼泽水以及工业废水，其中可能含有碳水化合物或其它有机物质，应当避免用于混凝土的配制。为了防止钢筋的防锈措施受到破坏，要求水中氯化物的含量不要过多，这一点十分重要，所以预应力钢筋混凝土中氯离子的含量必须小于300毫克/升。使用净水（饮用水）配制混凝土总是有益的。

尽管水泥中白垩、氧化镁和硫酸盐引起的危害，至今尚难以确切了解，但是由于水泥厂非常严格的生产流程，控制这些成份的含量很有经验，所以水泥本身造成的危害几乎是不可能的。

采用的碎石如能符合DIN4226（德国工业标准）或美国类似的技术标准，则完全满足配制混凝土的要求（见第二章，第三节），下面主要讨论外部介质引起混凝土的腐蚀问题。

关于砂浆和混凝土的腐蚀，通常是腐蚀介质通过水或水溶液

起作用的，某些气体或土壤也能对混凝土产生有害的影响，但只有它们处于潮湿状态下混凝土才发生腐蚀。德国工程师Sprung和Rechenburg最近指出：混凝土的龄期对它的腐蚀没有影响。

检测某一地区的腐蚀介质，一般需借助于经验。但是某些现象可以警告人们注意这一问题（见表2.1）。相同环境下，邻近地区的建筑物长期暴露的问题能提供更明显的证据。研究当地的地质和土壤的类型，并了解地基下层土中硫酸盐岩石存在的情况，可以对混凝土腐蚀的危险性提出建议。许多工厂站房，例如：酿酒厂、皮革厂、煤气站、矿井、牛奶场、罐头厂、肥皂厂、碱厂、糖厂、玻璃厂、油漆厂以及漂白粉厂等，都能产生有害于混凝土的介质。

仅仅通过一般观察，想正确评定当地水质是否腐蚀混凝土，通常是不可能的。因此，总要取样分析，至少在稍有怀疑时就要分析。使用Merck Aquaquant仪器，很容易完成初步的水样分析。该仪器采用适当的取样方法，能可靠地测定出水质的腐蚀性与非腐蚀性，经过初步分析后，指出有可能存在腐蚀性物质，则应通过实验室进一步分析。如果当怀疑土壤存在腐蚀性物质，且无法获得水样分析结果时，也需在实验室内进行分析。

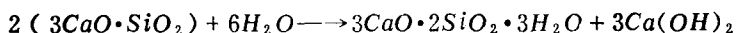
要求得到可靠的分析结果和正确地评定腐蚀程度如何，应采用精确的典型取样技术，例如：被分析的水质不要被雨水稀释，各层地下水不应相混。关于水质的简单分析方法将在第八章介绍。

预测腐蚀混凝土的介质情况 表2.1

水	土 壤	气 体
1.颜色深黑并有臭味。	1.颜色异常。	1.工业废气。
2.泛起气泡。	2.土壤由黑色变成灰色，特别是有棕红色斑点。	2.煤炉或油炉中排出的废气。
3.水溶液中析出盐份。	3.黑色腐殖土下面的土壤由浅灰色变成白色。	3.含硫化氢的废气。

混凝土由水泥、碎石等配以钢筋构成，通常情况下碎石对腐蚀介质是稳定的，但是石灰石、可溶于酸性溶液的碎石以及含有云母片的碎石除外，这些碎石与硫酸接触析出石膏，使混凝土结构发生膨胀而破坏。水泥是混凝土中最容易被腐蚀的部分，它是用普兰特水泥（熟料）与水反应而成，其主要成分是：硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙、铁铝酸钙和石膏。

各种水泥原材料成份不同，决定了产生的化合物相互差异很大。典型的反应是占普兰特水泥50%以上重量的硅酸三钙的反应，可用化学方程式说明这种水泥水合反应的复杂过程：



即：硅酸三钙 + 水 $\longrightarrow$ 含水硅酸钙 + 氢氧化钙

这种水泥主要由含水硅酸钙、氢氧化钙以及铝酸钙和铁铝酸钙产生的反应物（例如含水铝酸四钙）组成。实质上，含水硅酸钙决定了混凝土的强度，而氢氧化钙使硬化的水泥和制成的混凝土

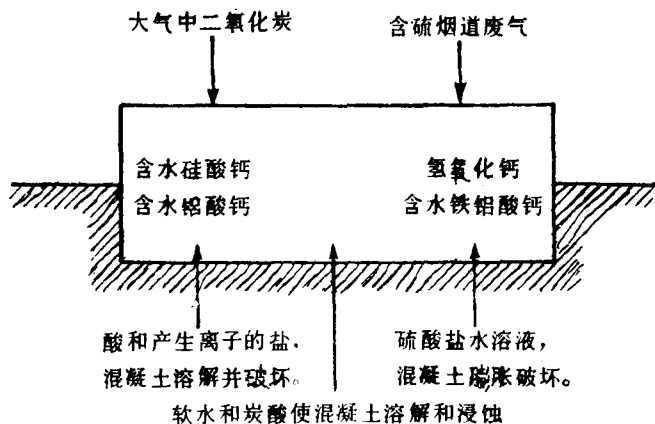
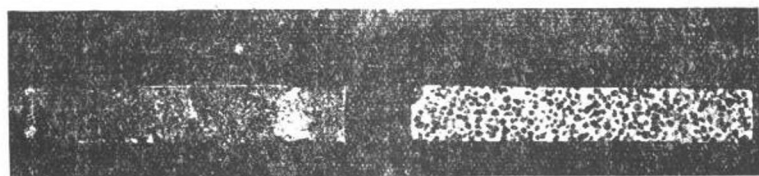


图 2.1 各种腐蚀介质对混凝土的破坏作用

土具有碱性 ($pH > 12$)^{*}。这些含水物质的性能对 不同介质的反应是不一样的, 图2.1说明了部分介质对混凝土的破坏作用。

如果腐蚀作用产生的反应物可溶于水, 则硬化水泥表面被溶解, 这是溶解性腐蚀。引起溶解性腐蚀的 介 质 如下: 酸、盐离子、软水、有机油脂和脂肪等。

腐蚀作用在硬化水泥内部产生了大量几乎不 能 溶 解的反应物, 使体积发生膨胀, 在其周围和混凝土结构的疏松部分产生应力, 这是膨胀性腐蚀。引起膨胀性腐蚀的介质如下: 硫酸盐、镁离子及非结晶的二氧化硅。



未受影响的混凝土

溶解性腐蚀



膨胀性腐蚀

图 2.2 混凝土发生溶性和膨胀性腐蚀的破坏情形

图 2.2 表明溶解性腐蚀和膨胀性腐蚀的两种情况, 这两种腐蚀也可能同时发生。

水泥的化合作用, 理论上大约需要30% 的水, 即水灰比是

^{*} 用0~14范围内的 pH 值, 测定溶液的酸、碱度, 其数值等于每升溶液氢离子浓度做倒数的对数。

$pH = 7$ = 中性; $pH > 7$ = 碱性; $pH < 7$ = 酸性。

0.3。水泥凝固后多余的水份则成为氢氧化钙溶液，保留在混凝土的孔隙中。未结合的水份越多，即水灰比超过 0.3 越多，硬化的混凝土就越疏松，混凝土内部容易被腐蚀的面积也越多，其结果是腐蚀性的溶液和气体更易渗透到混凝土中去。

预应力钢筋混凝土中的钢筋，由于受到氢氧化钙的作用被纯化 ($pH > 12$)，所以不会生锈。但是，如果混凝土吸收了外界的二氧化碳等介质，钢筋的纯化受到破坏，同时混凝土被碳化。这样，钢筋产生腐蚀，导致混凝土的强度下降，并且钢筋周围的混凝土发生剥落。这些情况将在第二章第四节钢筋腐蚀部份详细介绍。

第二节 混凝土的腐蚀及防腐措施

各种介质对混凝土的化学作用摘要列表如下：

各种介质对混凝土的化学作用

表 2.2

各种介质	介质存在的地方	化 学 作 用
化 学 纯 水	存在于冷凝水、雪化、(软)泉水中。	使混凝土溶解浸蚀(实际上当硬度 <1.1 毫克当量时，活动性强)。
无机酸(盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、磷酸、硅酸及碳酸)	存在于化学工厂(特别是碳酸和亚硫酸)，也在于天然水中。	使混凝土溶解，强酸的腐蚀性强烈， pH 值越小，活动性越强。硫酸同时使混凝土产生膨胀性腐蚀。碳酸的腐蚀作用取决于游离的二氧化碳的含量。
有机酸(醋酸、乳酸、鞣酸、甲酸)	牛奶场、罐头厂、地下仓库、印染厂等的发酵物。	使混凝土缓慢地溶解，并减慢混凝土的硬化过程。

腐 殖 酸	存在土壤和不清洁碎石中。	混凝土缓慢地溶解，其速度与腐殖酸类型有关。	
草 酸	存在印染厂和化工厂	对混凝土没有破坏作用。	
强碱（氢氧化钠、 氢氧化钾）	存在化学工业	仅浓度高时，混凝土被溶解。	
植物油和动物油脂 （橄榄油、菜油、 罂粟油、豆油 鱼油、猪油等）	存在食品工厂和食品行业。	通过脂肪酸与钙盐的溶解，形成软的钙皂。使混凝土变得疏松。松节油没有破坏作用。	
矿物油和煤焦油的 蒸馏物（轻油、 石油、苯、萘、石 蜡、沥青）。	存在仓库、加油站、炼油厂	这些油类不含酸性时，一般不引起混凝土的破坏。粘度低的矿物油等渗透到混凝土中，在水泥和碎石之间润滑，造成混凝土疏松。甲酚和苯酚使混凝土缓慢地溶解。	
水 溶 液	Mg^{2+}	存在天然水和工业废水	混凝土软化
	NH_4^+ SO_4^{2-}	农业、化肥厂 天然水和工业废水	混凝土溶解 混凝土膨胀
	$pH < 6.5$ （酸性）	天然水和工业废水	混凝土溶解
	CO_2 和 H_2CO_3	天然水特别是软水	混凝土溶解
	Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、	天然水和工业	

Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 废水

Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 无 害
 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、
 SiO_3^{2-}

一、溶解性腐蚀

(一) 酸的腐蚀作用

酸使混凝土产生腐蚀的程度如何,取决于它的强弱和浓度,例如盐酸、硫酸和硝酸是强的无机酸,能溶解水泥中的各种成份,生成钙盐、铝盐、铁盐及硅胶。而碳酸和许多有机酸,例如腐殖酸、乳酸等弱酸,仅仅与一些碳化物结合,生成水溶性的盐,经过很长时间之后,才能暴露出它们的恶性破坏作用。

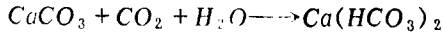
硫化氢(有臭鸡蛋气味)是有机物腐烂后产生的,废水中也含有硫化氢。它溶解于水生成弱酸;也可以被混凝土的污水管道中的潮湿气体吸收,氧化后生成亚硫酸和硫酸。这两种情况,都使混凝土产生酸性腐蚀。

二氧化硫(一般存在于烟道废气中)与潮湿空气结合,生成亚硫酸,氧化后生成硫酸,同样也使混凝土产生酸性腐蚀。

工业废水中可能含有较强的无机酸。牛奶场、水果加工厂、啤酒厂和防腐材料的工厂会产生弱酸,沼泽水和其它地方也有弱酸存在。

用pH值表示酸性的强和弱($pH < 7$), pH值越小,酸的腐蚀性强烈。

这里专门叙述一下碳酸。碳酸易溶解石灰石,所以不能只用pH值表示其腐蚀性能如何。因为一部分碳酸以游离状态存在于许多水中,而另一部分碳酸与石灰石以及二氧化碳的平衡状态有关,甚至测出碳酸的含量较少,而混凝土也产生腐蚀。和其它弱酸一样,碳酸能溶解混凝土中的石灰,用下式表示碳酸钙、水和二氧化碳之间的反应:



碳酸钙微溶于水，18℃时其溶解度是13毫克/升；而碳酸氢钙极易溶于水，18℃时其溶解度是1890毫克/升。

碳酸往往存在于软水中，例如火成岩地区的水里含有碳酸，特别是含有碳酸的泉水地区，水中可能含有浓度很高的碳酸。在水中添加石灰石，并不能阻止碳酸混凝土的腐蚀。

（二）盐离子的腐蚀作用

某些盐类例如氯化镁和氯化铵的溶液，能使硬化混凝土发生腐蚀，而碳酸铵、草酸铵、氟化铵等盐溶液则没有腐蚀作用。因为氯盐的溶液与混凝土中的氢氧化钙反应，生成新的水溶液化合物，其反应是可溶性的。镁的化合物使混凝土表面或内部析出胶状的氢氧化物。氯化铵则释放出氨气。因此，这些反应都使混凝土发生膨胀性腐蚀。

（三）软水的腐蚀作用

水溶液中钙盐和镁盐含量愈少，水质愈软。因此，相对而言软水能将混凝土中这些盐类大量溶解出来，所以很软的水（硬度小于1.1）使混凝土表面发生腐蚀。但是密实的混凝土经得起各种软水的侵蚀。

（四）有机油脂的腐蚀作用

正常情况下，只有有机动植物油和脂肪能腐蚀混凝土。但是，含有游离脂肪酸的各类油脂，不论游离脂肪酸的含量多少，都与弱酸一样使混凝土发生腐蚀。此外，随着脂肪酸和甘油形成了钙盐（肥皂），脂肪酸与硬化混凝土中的钙化物又发生反应。这种脂肪的化解作用（皂化作用），使混凝土软化。不含有酸性物质和树脂的矿物油脂，对混凝土没有腐蚀作用。但是，如果混凝土完全被矿物油脂浸透，其硬度以及与钢筋的附着力将降低。

二、膨胀性腐蚀

硫酸盐溶液渗透到混凝土中，与一部分水泥和铝酸钙的水合