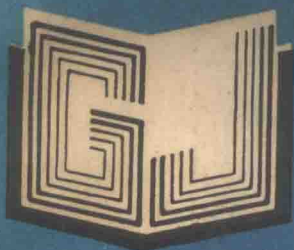


911728



高等学校教材

建筑材料的腐蚀及控制设计

华北水利水电学院 杨崇豪 编



154

911728

561

4620

高等学校教材

建筑材料的腐蚀及控制设计

华北水利水电学院 杨崇豪 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

水利电力出版社

高等学校教材
建筑材料的腐蚀及控制设计
华北水利水电学院 杨崇豪 编

*

水利电力出版社出版

(北京三里河路8号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 4.5印张 99千字

1990年6月第一版 1990年6月北京第一次印刷

印数001—600册

ISBN 7-120-01016-6/T

定价 1.05 元

56
40

内 容 提 要

建筑材料的腐蚀对各类工业及民用建筑物、水工建筑物的不利影响不容忽视,轻则缩短使用寿命,重则酿成事故。本书对混凝土、钢筋、木材及各种金属等无机、有机建筑材料的腐蚀机理及设计施工中采用的防腐蚀措施分别进行了论述。

本书是高等院校水利水电专业的选修教材,也可供工民建、水利工程技术人员阅读。

前 言

近年来,新型建筑材料层出不穷,新品种、新配方不断涌现,且迅速占领市场,获得广泛的应用。与此同时,建筑材料科学发展得相当快。但是,作为建筑材料这一门课程,教材内容的更新,远赶不上学科本身发展的速度。其中,尤其是关于建筑材料腐蚀这一新领域,在过去的教材中很少得到专门反映。迄今为止,国内还没有一本专门论述建筑材料腐蚀的理论及控制实践的讲义,这方面的技术内容只零星散见于有关建筑材料的大专教科书里,且仅占有限的几页篇幅。但是,随着周围环境质量的下降,世界环境问题的突出,所引起的建材腐蚀问题日益严重,建材腐蚀问题越来越引起各国科学家的注意。建材腐蚀已逐渐成为建筑技术中的一个重要课题,它正在发展成为建筑材料学科的一个专门分支。

为此,编者结合应用化学的基本知识,编写了这一本讲义,希望通过本课程的讲授,引导学生重视建材学科的一个新领域,使学生掌握建材腐蚀的基本理论及控制设计的思想,以期引起他们在今后的建筑设计中注意到这个问题,使得在我们手中创造的建筑物真正做到经久耐用,延长使用寿命。

由于我们过去培养的工民建、水工等专业的工程技术人员,缺乏建材腐蚀这一方面的新知识,适应不了施工新技术的要求,因此,本讲义也可作为在职工程技术人员的技术参考书。

本讲义在内容选材上,注意到了反映当代新的技术成果。在编写过程中尽量避免使用定量的数学公式推导,以定性解释为主。

本书在编写过程中,得到了邯郸市建筑工程总公司、邯郸市建筑科学研究所钟孝武工程师、华北水利水电学院刘之汉教授等同志的大力帮助;本书初稿写成后,又经河北煤炭建筑工程学院陈福起副教授审稿,提出很多修改意见,使书稿质量进一步得到提高,谨致深切谢意。华北水利水电学院工民建、水工、农水等专业高年级学生在选修本课程时,对本讲义提出过许多宝贵建议,编者在此一并致谢。江苏省常熟市能源技术服务公司姜丽君同志为本书描绘了全部插图、刘翠英同志誊写了全部书稿,本人借此向她们表示衷心感谢。

杨崇豪谨识

目 录

前言

第一章 概述	1
第二章 无机建筑材料的腐蚀及控制设计	3
第一节 普通混凝土、砂浆的腐蚀及控制设计	3
一、水泥的腐蚀及控制设计	3
二、集料的腐蚀及控制设计	27
三、钢筋的腐蚀及控制设计	33
第二节 复合材料混凝土的腐蚀及控制设计	42
一、纤维混凝土	42
二、聚合物混凝土	44
第三节 其他无机建筑材料的腐蚀及控制设计	45
一、建筑陶瓷材料	46
二、玻璃材料	46
三、硅酸盐混凝土材料	47
四、石膏材料	48
第三章 金属建筑材料的腐蚀及控制设计	49
第一节 金属腐蚀的分类及机理	49
一、化学腐蚀	49
二、电化学腐蚀	49
第二节 建筑工程中常用的几种金属材料的腐蚀及控制设计	53
一、钢铁	53
二、锌	55
三、铝及铝合金	56
四、铜	58
第四章 有机建筑材料的腐蚀及控制设计	59
第一节 木材的腐蚀及防腐	59
第二节 沥青	60
第三节 塑料	61
一、热塑性塑料 (PVC)	61
二、热固性塑料	64
主要参考文献	67

第一章 概 述

建筑材料的腐蚀是指建筑材料与周围环境中的介质发生物理的、化学的或生物的相互作用而使建筑材料受到宏观的或微观的破坏的过程。周围环境中的介质可以是气相物质,也可以是液相物质或固相物质,有时还可以是微生物物质或辐射物质,它们广泛地存在于大气、地下水、地表水、土壤等载体中。

随着我国工业、农业的飞速发展,环境污染的问题日益突出起来,尤其是在城市工业区及乡镇工业区,大气、地表水、地下水、土壤及土壤水中的腐蚀性物质日益增多,载体质量越来越差。工业与民用建筑物暴露在这样的环境之下,建筑材料的腐蚀问题当然会越来越引起人们的关注。由于腐蚀而造成的经济损失使得建筑设计工程师们开始考虑这样一个问题,如果在设计阶段就采取了适当的防腐蚀措施,那么这笔损失就可减免。过去的情况是,除了在某些有特殊要求的化工类工厂、车间的工业建筑设计时,考虑到建筑腐蚀问题外,在其他一般性工业建筑及民用建筑的设计中,建筑设计工程师很少考虑在他们所从事的专业领域里的腐蚀及控制问题,而专门从事腐蚀控制的化学工程师又没有去想建筑工程设计中的腐蚀问题。本书的目的,企图在此两者之间搭一个桥,一方面,为建筑设计工程师们提供一些建筑材料的腐蚀及其控制的基本化学知识,以帮助他们在设计工作中了解和避免腐蚀问题;另一方面,为从事腐蚀控制的化学工程师们提供一些建筑材料方面的知识,以利他们在对建筑材料腐蚀的特殊性上有所了解。过去那种认为工业与民用建筑专业、水工专业等学生与化学关系不大的误解应当结束了。

建筑材料的腐蚀与其他物质的腐蚀过程一样,包含着复杂的物理化学过程或生物化学过程。本书将从两个方面进行阐述:首先讨论腐蚀的机理,讨论诱发各类建筑材料腐蚀过程的环境介质的影响,为了能更清楚地阐述材料腐蚀的机理,对某些建筑材料的性能也作了一些简单的介绍。如果存在有多种机制的腐蚀过程的话,则必须考虑单个腐蚀损害的叠加作用。其次讨论腐蚀的控制问题。建筑材料的抗腐蚀技术,是人类实践经验的逐步累积,它至今仍在不断地丰富、完善,随着对腐蚀机理研究的不断深入,人们会越来越有的放矢地去找寻更加合理、经济的抗腐蚀方法。

要求一个建筑设计工程师能熟练地掌握腐蚀及防止的全部理论与实践是不现实的苛求,我们这里只是希望建筑工程师尽力多懂一些腐蚀的基本理论,以使自己的知识更新,适应新设计的要求。同时也希望建筑工地上的工程技术人员多了解一些腐蚀及控制的道理,以适应施工新技术的要求。

近代建筑工程材料的分类及其主要腐蚀形式如表1所示。

构成一个建筑物所使用的建筑材料是多种多样的,建筑材料腐蚀的形式也是多种多样的。腐蚀有时是由表及里、由浅入深发展的,例如:开始时可见到内外墙面的粉刷层、涂料层、钢筋混凝土构件表面出现疏松、粗糙、起毛、起皮、鼓泡、斑剥、坑坑洼洼等现

表 1

建筑工程材料分类及主要腐蚀形式

分 类	实 例	腐 蚀 介 质	主 要 反 应
无机建筑材料	水泥 (混凝土及砂浆) 陶 瓷 玻 璃 石 棉 石 膏 石 灰 石 料 增强纤维材料等	酸、碱、盐类溶液、有机溶剂、工业水、天然水、有害气体、固相腐蚀介质、光、热辐射等	化学反应：使材料溶解或膨胀、风化过程
金属建筑材料	钢 铁 锌 铝及铝合金 铜 等	电解质溶液 (如酸、碱、盐溶液、工业水、天然水等) 气相物质	氧化还原反应、电化学反应；次贵金属相分解。化学反应：材料溶解
有机建筑材料	木 材 沥 青 塑 料 涂 料 聚合物增强材料	酸、碱、盐溶液、工业水、天然水、有机溶剂、光、热辐射、微生物	化学反应：使材料溶解、膨胀、脆裂、大气老化反应、光化学反应。 微生物反应：使材料腐朽

象及钢铁等金属构件涂层失光剥落等现象，随着腐蚀深入到构件内部，削弱了它们的承载能力，破坏了它们的强度，则会危及建筑物结构的安全和牢固。有时腐蚀是由里向外进行的，例如：因集料腐蚀引起混凝土的破坏或因钢筋锈蚀引起混凝土构件的破坏等。这类腐蚀，一旦发现，事态已经相当严重了。因此，建筑物与建筑材料的防腐工作，一定要在建筑物的设计时就予以考虑，防患于未然。

各种建筑材料的腐蚀机制往往不是单一的，它总是若干种机制的协同作用，既有物理的作用，又有化学的作用，有时甚至还会有生物的作用。

以下各章将分类叙述之。

第二章 无机建筑材料的腐蚀及控制设计

第一节 普通混凝土、砂浆的腐蚀及控制设计

本书所讨论的建筑材料的腐蚀,只是指建筑材料与周围环境介质发生直接接触而引起的腐蚀。因此,在讨论混凝土及砂浆的腐蚀机制时,不去考虑水泥本身的毛病。事实上由于水泥生产厂家严格的质量控制使得水泥本身质量一般不会带来什么麻烦。同样,混凝土拌合水及使用外加剂等均应遵守国家标准规定的施工质量规范,它们也不会带来太大的麻烦。本书只讨论与混凝土,砂浆直接接触的环境介质使得混凝土,砂浆发生破坏性腐蚀的机理及其控制问题。

造成混凝土,砂浆腐蚀的环境质量因素主要有水、气和土,其中气和土所产生的破坏作用,只有在潮湿条件下才能发生。混凝土的腐蚀,主要为溶解性腐蚀与膨胀性腐蚀两种类型:环境介质中的腐蚀性物质,通过水溶液(天然水、工业水、土壤水、溶于水的气体等)与建筑材料接触,使其表面形成新的易溶化合物,则混凝土就从表面开始溶解,这就是溶解性腐蚀。如果由于混凝土内部产生了难溶的而又体积膨胀的反应产物,这些膨胀结构将对其周围施加压力,使混凝土结构松散,这种腐蚀作用就是膨胀性腐蚀。

一、水泥的腐蚀及控制设计

(一) 溶解性腐蚀

普通混凝土由水泥、集料及拌合水组成,钢筋混凝土还加有钢筋。这些材料是目前建筑工程中的主要构件材料。

水泥是混凝土中最容易受腐蚀的部分。为了更好地研究混凝土材料中水泥的腐蚀,有必要对水泥的组成、水化反应、凝结及硬化的机理先作一简单介绍。

1. 水泥的组成

水泥的主要矿物组成如表2所示。

由于水泥是一个复杂的非均质多相体系,因此,水泥的水化、凝结、硬化的机理非常复杂。

2. 水泥的水化、凝结硬化机理

当水泥加水拌和成水泥浆体时,水泥颗粒与水相接触,首先从水泥颗粒的表面开始与水发生作用,并逐渐深入发展到水泥颗粒内部。水泥中的硅酸三钙和硅酸二钙在硅酸盐水泥中约占75%,是硅酸盐水泥的主要矿物组分,在常温下, C_3S 与 C_2S 的水化反应可用下式表示:

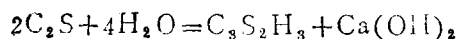
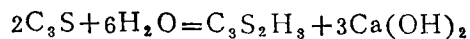
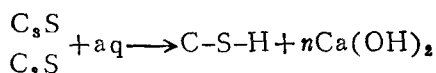


表2 硅酸盐水泥的主要矿物组成

化学式	名称	百分含量(%)
C_3S	硅酸三钙	50以上
C_2S	硅酸二钙	20左右
C_3A	铝酸三钙	7~15
$C_4(A \cdot F)$	铁铝酸四钙	10~18
$Cs \cdot 2H$	二水石膏	适量

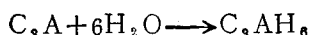
其中, $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$,
 $F = Fe_2O_3$, $Cs = CaSO_4$, $H = H_2O$

它们的水化产物都可近似认为是水化二硅酸三钙 $[C_3S_2H_3]$ 和氢氧化钙 $[Ca(OH)_2]$ ，但 C_3S 的水化速度较 C_2S 的水化速度要大，且生成的 $Ca(OH)_2$ 数量也较后者为多。 $Ca(OH)_2$ 可以成长为六方晶系的晶体，具有较高的强度。水化硅酸钙则结晶度较差，它具有胶体的性质，有时可以是无定形的胶体颗粒，有时也可以是粒度在胶体粒子范围内的微晶。这种胶态微粒连接在一起，形成固体网络，而液态水包含在网络格架中极小的空洞内，于是就形成了液体被包裹在固体中的两相胶状混合物，其组元相混合得如此密切，以致材料的行为如同非晶态固体一样，称之为固-液凝胶。由于水化硅酸钙呈现凝胶状态，其化学组成是不固定的，因此， C_3S 、 C_2S 的水化产物常统写成为水化硅酸钙(C-S-H)、水化反应式写为

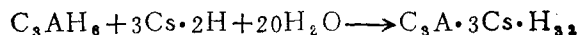


在完全水化的水泥中，C-S-H凝胶约占总体积的50%， $Ca(OH)_2$ 约占25%， $Ca(OH)_2$ 同C-S-H凝胶互相紧密交织，产生水泥的强度。

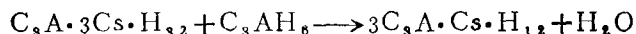
硅酸盐水泥中的 C_3A ，由于其晶格是具有很大空隙率的晶腔结构，水分很容易进入晶格，同时，每个 C_3A 晶胞中含有4和6两种配位数的铝原子，配位数为4的价键不饱和，容易接受二个水分子或 OH^- 形成更稳定的配位。因此， C_3A 的水化速度远较 C_3S 或 C_2S 为大， C_3A 水化反应式一般表达为



在水泥生产中，为了调节水泥的凝结时间，水泥中掺有适量的石膏。 C_3AH_6 与石膏反应可生成不溶于水的水化硫铝酸钙针状结晶。

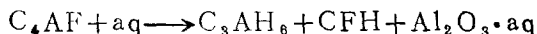


当石膏耗尽后，水化硫铝酸钙会与 C_3AH_6 反应生成六方板状的低硫型水化硫铝酸钙。



针状的水化硫铝酸钙结晶和硅酸盐水泥水化时生成的 $Ca(OH)_2$ 结晶共同成为水泥石的骨架，水化硫铝酸钙生成时伴有体积膨胀，可使水泥石结构紧密，有利于水泥石的强度。

铁铝酸四钙 $[C_4AF]$ 的水化速度仅次于 C_3A ，当水泥加水后，很快水化形成六方板状的 C_3AH_6 晶体，铝胶以及胶凝性很差的水化铁酸一钙凝胶CFH。



由上述讨论可见，水泥的水化反应产物主要为：水化硅酸钙凝胶和水化铁酸钙凝胶、氢氧化钙、水化铝酸钙和水化硫铝酸钙晶体。

水泥浆体由于水化反应的不进行，液相不断减少，固相不断增多，逐渐失去可塑性，进而产生强度，结构不断紧密，强度不断增长，这一过程称为水泥的凝结硬化。

水泥中的C-S-H凝胶粒子之间互相连接，同氢氧化钙、水化硫铝酸钙等晶体互相交织，未水化的各水泥颗粒外面就吸附着这样的水化产物。由于不同矿物组分水化后带有的不同电荷之间的电性吸引、溶剂化水化膜的缔合作用，以及在粒子边、棱角上表面分子间的范德华力等原因，使得水泥颗粒互相吸引，互相靠近，形成均匀的网状絮凝结构，颗粒势能均一，浆体逐渐失去流动性，表现为水泥的初凝。这种网状絮凝结构的网格一般是相当

稠密的，水泥粒子之间的平均距离，比组成网格的大多数水泥粒子的粒径小，网格的空间是连通的毛细管通道。随着水化反应的继续进行，液相继续不断减少，生成的水化物凝胶不断增多，不断地去填充原来的水泥浆网状絮凝结构的毛细管通道。毛细管通道逐渐被堵塞，形成不连通的毛细管孔隙（毛细孔）。毛细孔中包含的水分，称为毛细孔水。毛细孔水在水泥水化过程中可以不断地向水泥颗粒扩散，保证水泥水化的不断进行。水泥石由于空隙率不断地下降而紧密，从而失去塑性，产生强度，表现为水泥的终凝。随着水化的不断进行，水泥石的强度不断增加，同时水泥颗粒内部未被水化部分越来越难于水化，水化速度放慢。可见，经过很长时间后，水泥石中仍会存在有未被完全水化的水泥颗粒。就这样，由水泥凝胶、毛细管孔隙和残余的未水化的水泥颗粒等组成了水泥石。

水泥凝胶是由各种矿物水化物组成的，其主要组分为C-S-H凝胶，它们是一种空间网络结构的固-液两相胶状混合凝胶。网络格架中的极小的空洞，称为凝胶孔。凝胶孔大小约为 $1.5 \times 10^{-11} \sim 3.0 \times 10^{-11} \text{m}$ （ $15 \sim 30 \text{\AA}$ ），包含于凝胶孔中的液态水，称为凝胶水。

水泥的水化和凝结硬化不能截然分开，而是整个的交错进行的复杂过程。由水泥浆凝结硬化而成的水泥石，是组成混凝土重要的胶结物质。

普通混凝土是由各种形状和大小的集料与水泥石所组成的堆聚状结构，水泥石是起胶结作用的物质。水泥石和集料界面的粘结强度，往往是普通混凝土中最薄弱的环节，这部分接触区容易形成空穴。

在混凝土中存在着各种各样的毛细管——孔隙结构，包括混凝土成型时残留下来的气泡、水泥石中的毛细孔和凝胶孔，以及水泥石和集料接触区的空穴等，此外，还可能存在着由于水泥石的干燥收缩和温度变形而引起的微裂缝等。普通混凝土的孔隙率一般不少于8%~10%。

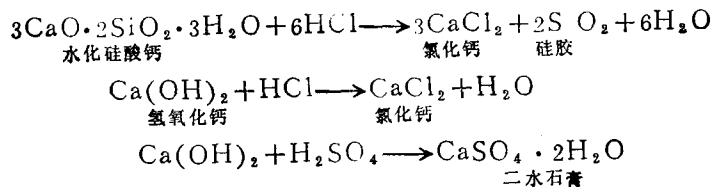
混凝土的这种毛细管——孔隙结构特点，正好给环境介质的入侵创造了良好的前提。混凝土腐蚀的发生，往往是内部因素与环境因素两者的结合所造成的。某些内部缺陷正好为环境中的腐蚀介质侵蚀提供了一种明显的机会，于是腐蚀就发生了。

混凝土的溶解性腐蚀机制，主要表现为混凝土中的固相物质，它们是水泥水化生成物水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化铁铝酸钙、氢氧化钙等，通过与腐蚀介质的化学反应，其质量传递进入环境介质中去，使水泥石结构破坏。

混凝土的溶解性腐蚀。包括酸蚀、水蚀和有机蚀，下面将逐一介绍。

1. 酸蚀

当混凝土与含酸水溶液接触，就会发生酸蚀。酸蚀的程度随酸的强度和浓度而定。强的无机酸如盐酸、硫酸、硝酸等能溶解全部的水泥水化产物，其典型的化学反应为

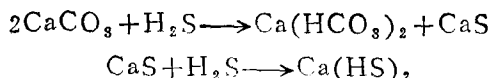


水泥的水化产物均变成了易溶于水的氯化钙及松散的无胶凝性硅胶，使得混凝土发生

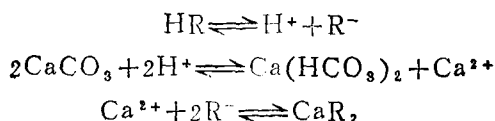
溶解腐蚀，强度降低。因硫酸腐蚀生成的二水石膏，或者直接在水泥石孔隙中结晶产生膨胀，或者再与水泥石中的水化铝酸钙作用生成高硫型水化硫铝酸钙，其危害作用更为剧烈。同理，因硝酸腐蚀生成的硝酸钙结晶析出时，也伴随有体积的膨胀，表现为双重的危害（参见膨胀性腐蚀）。

混凝土与无机强酸接触而产生腐蚀，常见于工厂酸洗车间，含酸工业废水的排水管道等特殊场合。在一般的使用场合下，混凝土至多只与轻微弱酸性水溶液接触（例如无机弱酸或有机弱酸），这种轻微弱酸性水溶液对混凝土也会发生酸性腐蚀，尽管弱酸对混凝土的腐蚀机制不象上述无机强酸那样能溶解掉全部的水泥水化产物，但是，它却可以把混凝土表面的碳化产物——碳酸钙薄膜溶解掉，并且阻止混凝土在重碳酸盐作用下的继续碳化，因而强烈地促进腐蚀过程。

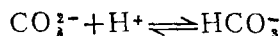
例如，在 H_2S 场合，将发生下列反应：



结果将产生两种可溶性盐：重碳酸钙和重硫化钙。 $CaCO_3$ 薄膜同任何一种酸（以一元酸HR为例）都可以发生类似的反应：



这一过程的本质可用下述方程描述之：



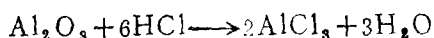
酸类对于 $CaCO_3$ 的作用可以归结为碳酸根离子转化为重碳酸根离子。当水溶液中 H^+ 离子浓度增高时，平衡将向着碳酸盐溶解的方向移动；当 H^+ 离子浓度降低时，则向着碳酸盐沉淀的方向移动。

在某些污染程度并不十分严重的环境水中常溶有腐植酸，它也能溶解 $CaCO_3$ ，将它转化成为重碳酸钙。当然，与此同时也会生成一些不溶性的腐植酸钙盐，它们堵塞在混凝土的毛细孔中，但是这种不溶性盐类具有无定形构造，它同混凝土体内因碳化形成的有坚强晶核的 $CaCO_3$ 是不相等的。因此，在这种场合下，混凝土的碳化层必然也要遭到破坏，虽然破坏的程度比起那些能产生可溶性钙盐的酸起作用时要小一些，但最后的结果仍然使混凝土强度不断下降，使混凝土结构遭到严重的破坏。例如，在某些山区灌溉渠道，混凝土表面的水泥石被溶解，暴露出集料；某些烟囱及火车隧道长期在潮湿环境下，也会发生类似的腐蚀。可见，环境水中的任何一种酸，都将溶解掉混凝土碳化层的 $CaCO_3$ 薄膜，或者使这种薄膜溃散，因而促进石灰从混凝土中溶出。

目前，在混凝土工程中常使用混凝土减水剂，其中有一个品种是腐植酸减水剂。腐植酸减水剂是由草炭、泥煤或褐煤等原料经适当提炼而制成的磺化胡敏酸，它是一种天然有机高分子化合物，它的性能与木质素类减水剂相似，与环境介质中的游离腐植酸是不同的物质。

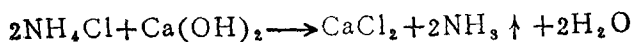
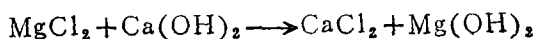
我国目前的建筑物大多为砖混结构，在农村建筑物中采用更普遍。环境中的酸性介质

会使普通粘土砖发生腐蚀。这是由于酸能与粘土砖中的氧化铝组分反应生成可溶性铝盐的结果。



强碱（如NaOH）溶液可与混凝土中的硅酸钙、铝酸钙作用，生成氢氧化钙、硅酸钠、铝酸钠等可溶性物质，对混凝土和水泥砂浆有腐蚀作用。它对普通粘土砖中的二氧化硅和氧化铝也有化学溶解作用，发生溶解性腐蚀。当强碱溶液渗入混凝土的孔隙中，在空气中CO₂作用下会生成含10个结晶水的碳酸钠晶体析出，体积比原有的氢氧化钠增加2.5倍，产生很大的结晶压力而引起水泥石结构的破坏。这一类腐蚀归入膨胀性腐蚀。

某些强酸弱碱盐，如镁、铵的氯化物，根据酸碱质子理论，也归属于酸一类物质，它们与混凝土中的水泥水化产物也会发生离子互换反应而使混凝土溶解腐蚀。



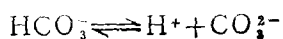
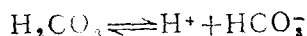
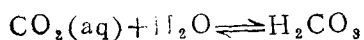
生成物中的Mg(OH)₂为一种疏松的无胶凝性物质，而且它能引起体积膨胀，形成双重腐蚀迭加效应，危害作用更烈。

在城市工业区或城乡居民集中区，如火电厂、化工厂、民用烟囱等排放的SO₂和CO₂气体以及污水道、水处理厂、沼泽水等其中有机物质腐烂时发酵产生的H₂S气体等，也都会有腐蚀性，在潮湿环境中，这些气相物质会转入液相，SO₂和H₂S会被氧化成亚硫酸和硫酸，当有冷凝的水蒸气存在时，CO₂会溶解成碳酸，此时所造成的腐蚀也主要为酸蚀。根据《中国环境报》报道，我国已有好多城市发生了酸雨现象，说明了由于大气环境质量劣化造成混凝土建筑物的酸蚀已经不是危言耸听的警告了。例如，暴露于某大发电站下风向处的硅酸盐水泥混凝土柱和板，大约在10年时间内，其表面腐蚀已达1cm多。

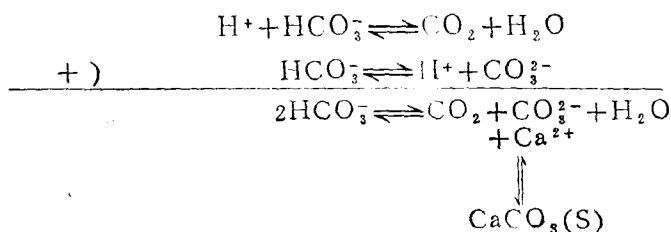
雨水，一般来说，它是建筑物表面的清洁剂。但是，由于建筑物表面不断受到大气污染物的影响，吸附了许多气相或固相的污染物（如尘埃颗粒），与雨水相接触时也会形成腐蚀性溶液。雨水的数量、强度、与建筑物接触的角度，在建筑物不同的方位、不同的高度处是明显不同的，因此，它对建筑物表面造成的腐蚀程度也是不同的。在多雨地带，常常可以见到混凝土建筑物面层的某些部位，水泥石被破坏，露出集料的腐蚀状况。

碳酸水对混凝土也产生酸蚀破坏作用。在雨水、泉水、河水等天然水中都含有游离CO₂，当气温为18℃时，大气溶于水中的CO₂为0.54ppm，水的pH值为5.7。在某些天然水中，由于生物化学的作用，使水中或泥土中的有机物分解和氧化，产生CO₂；或由于地层深处所进行的地质化学过程，使水中CO₂含量增高，水的pH值可能更低。

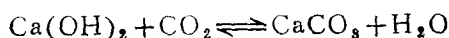
在碳酸水中存在着如下平衡反应：



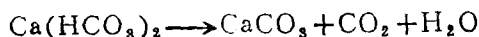
可以把上述平衡反应改写为



上式中的附加平衡式是碳酸水与混凝土水泥石接触实现的固-液平衡关系。水泥石中的 CaCO_3 是水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化而形成的。



由上述平衡式可见，促使 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 相互转化的重要因素是水中游离 CO_2 的含量。若水中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 三者达成平衡关系，此时水中的 CO_2 含量称为平衡 CO_2 浓度，这种碳酸水称为平衡碳酸水。平衡碳酸水是没有腐蚀性的，因为此时附加平衡式也达成平衡状态， CaCO_3 不再溶解。但是，当水中 CO_2 浓度增高，超过平衡 CO_2 浓度，上述平衡反应就要向左移动，于是 CO_3^{2-} 浓度就会降低，进而根据沉淀-溶解平衡原理，附加平衡式中的固相 $\text{CaCO}_3(\text{S})$ 就会溶解，成为溶解性腐蚀。由于 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 是溶于水的，可以不断被水冲走， CaCO_3 就可继续被溶解而腐蚀。冲走的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液到达建筑物表面时，又可发生分解。



所生成的 CaCO_3 是不溶性的无定形钙斑，称为“白斑”，有时由于带进了其他一些重金属离子，而使“白斑”成为“褐斑”，污染建筑物表面。

2. 水蚀

无论是地面建筑工程或是地下建筑工程，总要与环境介质中的液相水接触。气相腐蚀介质与固相腐蚀介质也只有通过液相水的传递才能与建筑材料相接触起到腐蚀作用。环境介质中的液相水就是我们通常所说的“天然水”。

天然水包括地下水、地表水。

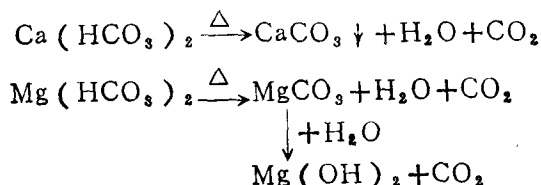
地下水主要是指位于第一个不透水层以上的土内水以及两层不透水岩层中间夹着的层间水。溪水或泉水通常是土内水经由底面上的自由出口泄出而形成。土内水的最上层又称为土壤水。地下水通常是连续的水流，其所以在土内流动是由于水流不同段落的水头坡降。由于地下水流动通过土壤和岩层时溶解了其中各种可溶性矿物质，故它的含盐量（或矿化度）比地面水大，地下水含盐量的多少决定于其流经地层的矿物质成分、接触时间和水流经过路程的长短等。氯化钠（ NaCl ）、硫酸钠（ Na_2SO_4 ）、硫酸镁（ MgSO_4 ）、氯化镁（ MgCl_2 ）、氯化钙（ CaCl_2 ）和其他易溶盐类，最易溶于地下水中。由于地层深处所进行的地质化学过程会产生 CO_2 ，有时可使地下水中 CO_2 浓度很高，超过平衡 CO_2 浓度，这种水就成了非平衡的腐蚀性碳酸水，对混凝土地下工程会发生腐蚀。

土壤水处于土内水的最上层，由于土壤水不断从土壤表面蒸发，将使土壤水的含盐量进一步升高。土壤水内所发生的生物化学过程会产生某些可溶性有机物（如腐植酸）和碳酸，这些有机的或无机的弱酸也会造成混凝土地下工程的酸蚀。土壤水的高矿化度，尤其是高硫酸盐含量，高氯化物含量或高镁盐含量，都将会造成混凝土地下工程的膨胀性腐蚀。

地表水又称为地面水，包括河水、湖水、海水，主要是天然的降雨、降雪。天然的雨雪本来是比较洁净的，但当它们在下降和在地面上流动的过程中，接触了空气、泥土、岩石、树木等自然界的東西，加上有时掺入了环境中的废水废物这些人为的污染物，水体中就溶有很多杂质。雨雪中的杂质主要是氧、氮和二氧化碳等气体。在接近广大居民的地区和工业区的雨雪中，常含有硫化氢、硫酸、煤烟尘埃等杂质。在接近海洋地方的雨水中，则含有一些氯化钠。

我们常用“硬度”这一指标将天然水分成软水、硬水等各类。若按天然水中存在的阳离子情况，硬度可分为“钙硬”、“镁硬”。“钙硬”指天然水中钙离子的含量；“镁硬”指天然水中镁离子含量。总硬度（简称硬度）就是天然水中钙、镁离子含量之总和。因此，通常说的“硬度”，就是表示天然水中钙、镁离子之总量。若按天然水中存在的阴离子情况，硬度可分为碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度。

碳酸盐硬度是指水中钙、镁的重碳酸盐、碳酸盐之和。由于天然水中碳酸根含量很少，所以一般就将钙、镁的重碳酸盐认为是碳酸盐硬度。在有些文献资料中，还有所谓“暂时硬度”，它是指水在长期煮沸后可以沉淀掉的那一部分硬度。



从反应结果看， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 都转变为沉淀物，所以，暂时硬度就可以近似认为是碳酸盐硬度。当然两者尚有一些区别，因为在长期煮沸后的水中还溶解有少量的 CaCO_3 。对于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 来说，它的溶解度非常小，所以对上述两种表示法已无实际影响。

非碳酸盐硬度是指水的总硬度和碳酸盐硬度之差，它们是指钙镁的硫酸盐、氯化物等。在有些文献中，还保留有“永久硬度”的说法，它是相对于暂时硬度而言，指因水沸腾时不能被除去的硬度。它近似于非碳酸盐硬度。

“暂时硬度”、“永久硬度”的说法目前已不常使用。硬度常用相当于钙硬的mg/L（毫克/升）来表示，根据硬度的大小，可将天然水分类，见表3所示。

由于我国幅员广大，河流纵横，即使同一地区，同一河流，也常因上游和下游，夏季和冬季、雨天和晴天，水质各有所不同。

我国江河水硬度的一般分布是：在东南沿海一带硬度最低，大多小于10mg/L，

为极软水区；愈向西北，硬度愈大，最大可达60~120mg/L；东北地区，硬度由北向南增大，松花江和东北沿海又低，达10~20mg/L。

表 3 天然水分类

名 称	硬度(mg/L, 以钙硬表示)
极 软 水	<20.0
软 水	20.0~60.0
中 硬 水	60.0~120.0
硬 水	120.0~180.0
极 硬 水	>180.0

地下水一般属硬水或极硬水。

软水可以使混凝土发生溶解性腐蚀。实际硬度小于 20mg/L 的极软水，腐蚀作用更快。设硬度以 Ca^{2+} 离子含量来表示，由等当量传递关系可得：

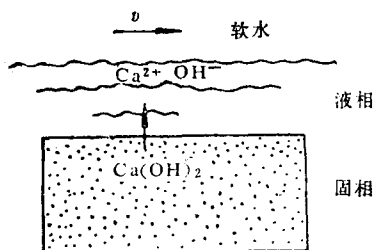
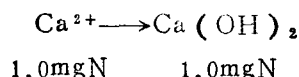


图 1 软水蚀
固相中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不断降低

即相当于用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量表示时为小于 37ppm (mg/L) 的极软水。高山融雪、蒸馏水、雨水、冷凝水等均属此类软水，若在流动或有压力的状态下长期冲刷混凝土，会将其中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解析出，并随着水被冲走，如图 1 所示。

不同温度下， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度如表 4 所示。

表 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度

温度 T (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1000g 水中溶解 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 mg 数	1850	1760	1650	1530	1410	1280	1160	1060	940	850

可见，软水是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的未饱和溶液，能继续溶解 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，于是混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会不断发生由固相向液相的转移，进入液相后又随水冲走。随着液相中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不断降低，固相中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断被溶出，造成了固相中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不断降低。

在混凝土中，某些水化生成物的稳定性与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度是有关系的。如 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot a\text{q}$ 必须在饱和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中才能稳定存在； $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot a\text{q}$ 稳定存在的石灰极限浓度是 1.1g/L； $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot a\text{q}$ 稳定存在的石灰极限浓度是 0.05g/L。当固相中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不断降低时，硅酸钙的水化物的稳定性逐渐减弱，不断分解出 CaO ，这种 CaO 又溶于水随水冲走，于是水泥石的结构逐渐被破坏，最后的水化物中可能只剩下无胶凝性的 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{q}$ 硅胶而导致混凝土崩溃。当然这个过程要能够持续发展，除非软水可以不断地渗透过混凝土。一般来说是进行得长期而缓慢的。

水化铝酸钙也有类似现象。例如， $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a\text{q}$ 稳定存在的石灰极限浓度是 1.08g/L； $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a\text{q}$ 稳定存在的石灰极限浓度是 0.656g/L。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不断降低时，铝酸钙的水化物的稳定性逐渐减弱，不断分解出 CaO 随水冲走，最后可能只剩下无胶凝性的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a\text{q}$ (铝胶) 了。

图 2 示出了当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解析出后，硅酸盐水泥砂浆强度降低的情况。

当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出 5% 时，强度下降 7%；溶出 24% 时，强度下降 29%；溶出 40% 时，强度下降 50%。

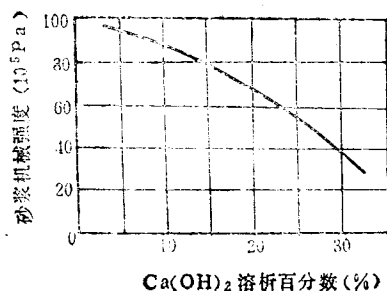
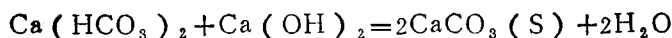


图 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶析与砂浆强度关系

当水中含有重碳酸盐时, HCO_3^- 会与水泥石中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 起作用, 生成几乎不溶于水的 CaCO_3 。



不溶性的 CaCO_3 堵塞了水泥石的孔隙, 形成了坚实的硬壳保护层, 可阻止外界水的侵入和内部氢氧化钙的扩散溶出。故这类水对混凝土无腐蚀作用。这种自保护作用, 主要是形成了 CaCO_3 的外壳。故有时在设计给排水工程时, 有意识地让混凝土事先发生碳化, 以形成 CaCO_3 硬壳保护层, 可对溶解性腐蚀起一定的保护作用。

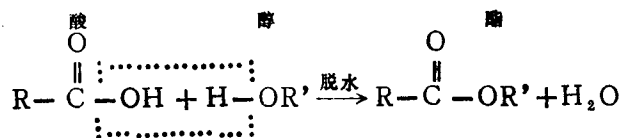
3. 有机蚀

一些特殊用途或处在特殊场合的建筑物或构筑物, 其混凝土有可能会遇到有机物的腐蚀, 如前面所述的排水管道中的污水、沼泽水中的有机物质、土壤水中的腐植酸等, 都会使混凝土发生不同类型的腐蚀, 其中有的是属酸碱作用, 有的是属氧化-还原作用, 有的则是生物化学作用造成的。

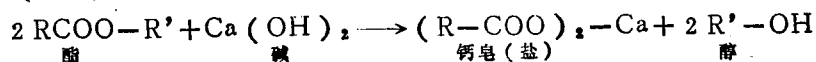
(1) 有机酸 牛奶场(店)、罐头(食品)厂以及饲料库、染料厂等发酵期间, 可存在或产生乳酸、鞣酸、酒石酸、醋酸等有机酸。有机酸可分解水泥砂浆和混凝土中的铝盐和铁盐, 使胶结材料中的成分溶出。这种腐蚀是较缓慢的。

有机弱酸还可将混凝土的碳化层 CaCO_3 薄膜溃散或溶析掉。如果有有机酸长期不断地渗透混凝土构件, 将使腐蚀发展到纵深部位, 则对构件强度的破坏是十分危险的。

(2) 酯 酯是由酸(无机酸和有机酸)和醇脱水生成的化合物(RCOOR'), 它可由醇和酸相互作用而获得。



当酯和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用可分解成相应的酸(或盐)和醇, 这一过程称为皂化。



脂肪即油脂, 主要成分为脂肪酸甘油酯, 在动植物界分布极广。一般在常温时为液体的称为油, 例如豆油、菜油; 常温时为固体的或半固体的称为脂, 如猪脂肪。但两者无严格界线。