

技术委员会系列文献

010(1988)

海工钢筋混凝土耐久性 译文集

全国水运工程标准技术委员会
交通部第三航务工程局科研所

海工钢筋混凝土耐久性 译文集

审 定 伍荣官 杨松泉

主 编 林紫木

绘 图 刘光明

江苏工业学院图书馆
藏书章

技术委员会

工程局科研所

内 容 介 绍

本译文集选编了国外近十多年来在海工钢筋混凝土耐久性研究方面的文献19篇。内容主要涉及海工钢筋混凝土结构耐久性调查资料述评、腐蚀破坏机理分析、重要参数取值探讨、模拟试验测试方法和标准、设计与施工的要点，以及行之有效的防护措施与方法等。同时还将各篇文章附列的全部参考文献印出，作为文献索引。

本译文集可供具体从事混凝土耐久性研究的专业技术人员、有关科技管理干部和大专院校师生借鉴与参考。

4441/13.50

编 者 的 话

本译文集根据交通部海工混凝土防腐蚀技术规定编写组的建议；得到全国水运工程技术委员会的支持，并列入该委员会的系列文集出版计划010（1988）；由交通部第三航务工程局科研所具体负责编辑出版工作。鉴于编译者水平有限，错误或不妥之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

一九八八年九月

序 言

混凝土结构系素混凝土,钢筋混凝土和预应力混凝土等结构的泛称,被认为坚固耐久、维护简单、经济合理;问世百余年来,设计、施工技术迅速发展日趋成熟。除房屋建筑工程外,还广泛用于道路、桥梁、隧道、堤岸、码头、船坞、浮趸……等工程。近20年来,并已用于海上石油平台工程;特别是用于核反应堆与其它有压力或有危险物质的大型存储器及其防护结构等方面更具有独特的优点。

近年来我国海上运输迅速发展,原有的海港码头泊位远不能满足要求,虽增建了许多新的泊位,但还不能适应海上运输继续增长的要求。现有的码头泊位,绝大多数为混凝土结构。在对此类码头的调查过程中,发现了一些钢筋锈蚀,混凝土保护层胀裂或剥落使构件损坏的事例。国外的调查情况大致相似,但还发现在严寒地区多年且大量使用氯盐作为除冰剂,导致道路桥梁混凝土构件的钢筋严重腐蚀;在预应力筋孔道灌浆时使用含有氯、硫……等有害物质的灰浆,导致预应力筋脆断等事故。

近年来,国外对混凝土中钢筋的锈蚀问题愈来愈重视。1985年美国ACI 222委员会在题为《混凝土中金属的锈蚀》报告中指出:“近来,混凝土中的金属,特别是钢的腐蚀受到日益关注,因为在某些类型的结构中广泛存在这个问题,并耗费巨额的修补费用”。西德的Smolczyk等在其论文中指出:“近来,氯盐锈蚀这一主题,在一些报告和陈述中占有愈来愈突出的地位。”Kendall在其论文中指出:“混凝土耐久性成为很大程度上世界范围所关心和研究……早期破坏的问题”。“在很多原因中,钢筋锈蚀是根本原因”。有些学者甚至断言,在世界混凝土文献中,涉及钢筋锈蚀是数量最多的。

FIP的建议《海工混凝土结构设计与施工》(1985)中明确指出:“实践已证明,混凝土结构几乎不用维修就能在海洋环境条件下使用50年以上”。这是指在正常的设计、施工和使用条件下的混凝土结构。

对混凝土结构腐蚀事例的调查和分析认为:主要原因在于结构设计及其构造细节措施不妥;施工质量不良;也有的是由于使用不当和检查、补修不及时造成的。显然,混凝土结构(尤其是采用对腐蚀高度敏感的钢筋时)的耐久性问题已成为当前极受重视的研究课题。港口码头混凝土结构的腐蚀部位一般在临近水面的隐蔽处,进出不易。钢筋腐蚀的初期,补修工作虽较简单,但外观检查难以发现。待结构表面一旦出现锈迹,腐蚀程度已重、补修复杂、操作困难,又常与生产使用互相干扰,故施工颇困难,且费力、费时、费财、费料。为此,新建结构应精心设计施工,切勿使用不当,使结构无腐蚀之虞。现有结构应按时采用能早期检测出初期腐蚀的方法,以便及时补修,则事半功倍。

程觉书

目 录

混凝土中金属的腐蚀.....	(1)
海水中混凝土耐久性述评.....	(46)
用电化学法测定混凝土钢筋腐蚀速度的评述.....	(56)
关于后张钢线材耐久性表现的述评.....	(65)
预应力钢筋的耐久性条件.....	(75)
离岸混凝土结构防腐蚀规则修订标准.....	(78)
在海洋和其它氯化物环境中钢筋混凝土使用寿命的设计预测.....	(87)
混凝土中钢筋半电池电位的标准试验方法.....	(95)
研究预应力钢筋应力腐蚀状况的新方法.....	(100)
硬化水泥石和砂浆中孔溶液的压取和分析.....	(107)
氯化物在混凝土中扩散的研究现状.....	(112)
氯离子从海水扩散到混凝土内.....	(120)
硬化水泥浆体中氯离子的扩散.....	(127)
遭受氯化物渗透的混凝土中钢筋的电化学行为(第2部分).....	(137)
火山灰、矿渣和化学外加剂对水泥石孔隙分布及渗透性的影响.....	(145)
应力腐蚀引起的混凝土开裂.....	(151)
浸没在海水中混凝土结构的裂缝对钢筋锈蚀的影响.....	(159)
关于研究水泥石、水泥砂浆与混凝土中离子扩散的三种方法的考察.....	(164)
钢筋混凝土和预应力混凝土试件在海水中的腐蚀试验.....	(174)

混凝土中金属的腐蚀

美国 ACI 222 委员会 报告

顾春光译 张嘉陵校

本委员会报告旨在反映混凝土中金属腐蚀,尤其是钢筋腐蚀的技术现状。各章节专门讨论了混凝土中金属腐蚀机理、新浇筑混凝土建筑物的保护措施、腐蚀环境和混凝土活性腐蚀的检测方法及补救措施。每章还包括了一部分经选择的参考书目。

目 录

第一章 前 言

- 1.1 背 景
- 1.2 范 围
- 1.3 参考书目

第二章 混凝土中钢材腐蚀机理

- 2.1 前 言
- 2.2 腐蚀原理
- 2.3 混凝土环境对腐蚀的影响
- 2.4 参考书目

第三章 新浇混凝土的腐蚀防护

- 3.1 前 言
- 3.2 设计和施工
- 3.3 阻止外部氯离子进入混凝土的方法
- 3.4 保护钢筋免受氯离子侵蚀的方法
- 3.5 腐蚀控制方法
- 3.6 参考书目

第四章 腐蚀环境及混凝土活性腐蚀的检测方法

- 4.1 前 言
- 4.2 评定方法
- 4.3 参考书目

第五章 补救措施

- 5.1 前言
- 5.2 概述
- 5.3 应用性
- 5.4 补救及其限制
- 5.5 结论
- 5.6 参考书目

第六章 标准制定机构参考文献

第一章 前言

1.1 背景

通常混凝土对钢筋提供了一种很好的腐蚀保护。混凝土环境碱性高,在钢筋周围形成一层紧凑的钝化膜,从而保护钢筋使之不受腐蚀。此外,调节配比可以配制渗透率很低的混凝土,把致锈物质的渗透限制到最低程度。低渗透性还能增大电阻,阻止电化学腐蚀电流的流动。混凝土的这些天然保护特性致使大多数混凝土结构或构件中的钢筋不会发生腐蚀。然而,如果混凝土质量差、结构设计与工作环境不相适应、或者环境情况与预期的不符、或者使用期发生变化,钢筋的腐蚀还是会发生。

近年来,混凝土中的金属腐蚀特别是钢筋的腐蚀越来越受到重视。这是因为在若干类型的建筑物中普遍发生这种腐蚀现象,而且其修复费用很高。钢筋的腐蚀首先是在海工建筑物上和化工厂中被观察到的。^[1.1-1.2-1.3]最近,有关桥面、停车场和其他暴露在氯化物环境中的结构物钢筋锈蚀的报道使这一问题显得更为突出。由此而兴起的对导致钢筋腐蚀诸因素的广泛研究提高了我们对腐蚀的认识,尤其是对氯离子所起的作用的认识。人们期望,随着研究成果的应用将会减少新建混凝土结构的腐蚀,并能改进现有因腐蚀而遭致破坏的建筑物的修复方法。

为使上述改进得以实现,有必要向从事混凝土结构设计、施工和维护管理人员传递信息。反映技术现状是本报告的主要目的。虽然有多种埋入混凝土的金属在一定条件下会被腐蚀,然而钢筋的腐蚀则是我们最为关注的,因而是本报告的基本对象。

氯离子被认为是使钢筋过早产生腐蚀的主要原因,然而,在某些场合,氯离子不存在而腐蚀照样发生。例如,混凝土的碳化导致其碱性减弱,使埋入的钢筋发生腐蚀。通常,水灰比小的混凝土中的碳化是一个缓慢的过程,且由碳化引起的腐蚀不象由氯离子引起的腐蚀那样普遍。自然界中氯离子随处存在,而通常的混凝土掺和成分中也难免无意地含有少量的氯离子。

氯离子也可能是有意加入的,主要是作为促凝剂的一种成分。溶解的氯离子也可能渗入

暴露在海洋环境或除冰盐环境而未加保护的混凝土结构中。

埋在混凝土中的钢筋腐蚀速度受环境因素的影响很大。电化学腐蚀若要发生，氧与水份两者必须并存。氯离子含量梯度大的钢筋混凝土，尤其在受干湿交替作用时，易发生宏观电池腐蚀。影响腐蚀速度和腐蚀程度的其他因素是混凝土和钢筋的不均匀性、混凝土孔隙水的酸碱度、波特兰水泥浆的碳化、混凝土中的裂缝、杂散电流和因不同金属接触产生的电流效应。设计要素对埋入钢筋的腐蚀也起着重要作用。混凝土配合比、钢筋保护层、裂缝控制措施、设计规定的防腐蚀措施的具体执行是若干控制腐蚀发生和腐蚀速度的影响因素。

腐蚀生成物（锈）使钢筋体积增大，对周围混凝土产生一个相当大的应力，导致混凝土的破坏。锈蚀的外表现象包括：混凝土的锈斑、开裂和剥落；与此同时钢筋的横截面积减小。随着时间的推移，结构事故就可能发生。这或者是因为混凝土的开裂、剥落导致钢筋和混凝土的粘结力丧失，或者是因为钢筋横截面积的减少。对由于少量金属损失就可能造成钢丝束破坏的高强度预应力钢筋混凝土结构而言，后一种影响须倍加注意。

迄今的腐蚀研究水平还未能达到可生产一种用于混凝土的既经济且技术上又可行的不腐蚀的钢材或者其他类型的加强筋。然而，研究工作已提出了对高品质混凝土谨慎设计、优质施工及配料中氯离子含量的合理限制的要求。调查研究中的其它措施有防腐蚀剂、钢材防腐涂料和阴极保护。虽然埋入金属产生的腐蚀问题远未消除，但这些措施在各自的领域里已取得了一些成功。

1.2 范 围

本报告讨论引起混凝土中钢材腐蚀及其控制的各种因素、新浇混凝土中金属的保护措施、建筑物使用中腐蚀状况的检测技术及修补方法。对引起腐蚀诸因素的考虑和上述论及的措施、技术、方法的应用将有助于减少腐蚀的发生，并能使大多数钢筋混凝土或预应力混凝土构件令人满意地工作。

1.3 参考文献

1.1. Tremper, Bailey; Beaton, John L; and stratfull, R.F., "Causes and Repair of Deterioration to a California Bridge due to Corrosion of Reinforcing Steel in a Marine Environment. II: Fundamental Factors Causing Corrosion." Bulletin NO. 182, Highway Reserch Board, Washington.D.C.1958, pp.18—41.

1.2. Bvana, U.R., The Corrosion and Oxidation of Metals;Scientific princples and Practical Applications.Edward Arnold,London.1960.303.pp.

1.3. Biczok, Imre, Concrete Corrosion and Concrete protection, 3rd, Edition. Academial Kiado Budapest. 1964.

第二章 混凝土中钢材腐蚀机理

2.1 前言

本章分为两个部分。第一部分的着重点是混凝土中钢筋的腐蚀过程，其腐蚀机理一般认为是自然界的电化学反应；对引起混凝土中钢材腐蚀的一些主要因素作了考察并讨论了有关的现象。

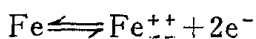
第二部分讨论了影响腐蚀的混凝土可变因素：包括混凝土配合比、质量、保护层、防蚀剂效应及碳化。

2.2 腐蚀机理

2.2.1 腐蚀——一个电化学过程

虽然铁会因化学物质的侵入而受腐蚀，但在含水的介质中，通常的腐蚀形式却是电化学腐蚀^[2·1]。腐蚀过程与发生在干电池中的反应相似。即必须存在一个发生电化学氧化反应的阳极区，一个发生电化学还原反应的阴极区、一个电导体和含水介质。任何发生腐蚀的金属表面是阴极区和阳极区的复合体，两个区域通过金属自身导通。阴极区和阳极区的反应广义地称之为“半电池反应”。

阳极是负极，在那里铁氧化成金属离子。

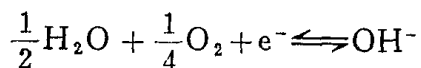


$$E^{\circ} = -0.440 \text{ 标准氧化还原电位} \quad (2-1)$$

标准氧化还原电位是表示电动势的一种方法，是当金属与一个氢电极连接时产生的电位。

(2-1)式中的 Fe^{++} 随后经过一些复杂的反应变成铁氧化物，反应产物的体积的是铁体积好几倍。

在阴极发生还原反应。在酸性介质中，阴极处发生的反应是氢离子还原为氢。然而正如下文将叙述的，混凝土是高度碱性物质，通常可提供足够的氧，因此，阴极反应是：



$$E^{\circ} = 0.401 \text{ 标准氧化还原电位} \quad (2-2)$$

腐蚀的铁有一个开路电位，亦称之为平衡电位，它与式(2-1)或(2-2)中的标准氧化还原电位有关，也与含水介质的成份、温度及半电池极化有关。腐蚀速度与极化的关系将在后面再讨论。

2.2.2 混凝土中氧的存在量

虽然氧的存在量是钢材腐蚀的主要控制因素之一，但关于它在混凝土中的作用这方面的资料似乎很少。图2.1提供了一些资料，图中示出在不同质量及厚度的饱水混凝土中氧的扩散率。^[2·2]混凝土的饱水程度对氧的扩散率也有很大的影响。一些调查指出：一旦钢材的钝化被破坏，环境条件将促使混凝土构件中那些受干湿交替作用部位的钢筋腐蚀。调查还指出，

尽管有氯离子存在,如果混凝土一直处在饱水条件下钢材的腐蚀速度会很慢。^[2·3] 在潮湿混凝土中,溶解氧将主要在溶液里扩散,而在部分干燥的混凝土中,气态的氧扩散要快得多。

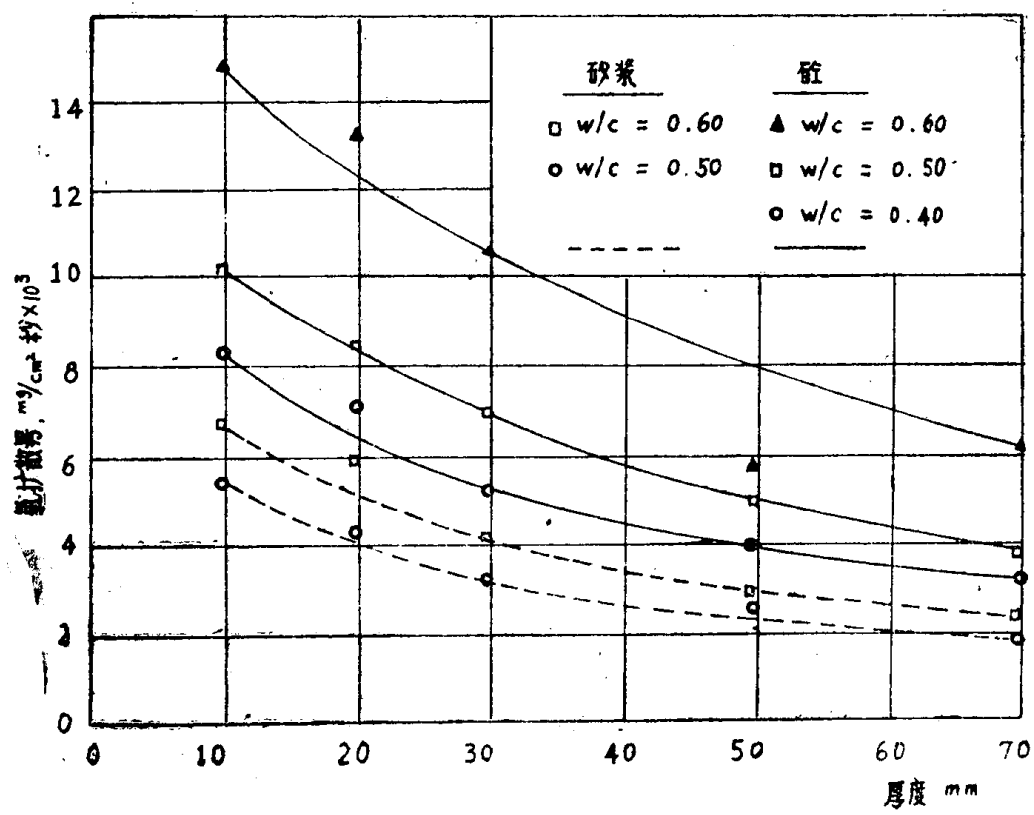


图 2.1 水灰比及厚度对氧在砂浆及混凝土中扩散的影响

至于阴极反应消耗的氧则必须是溶解氧。由于重要的是溶解氧的浓度,故所有影响氧的溶解度的因素也都影响着氧的存在量。Griffith和Henry阐述了盐对腐蚀速度的影响^[2·4](见图 2.2)氯化钠浓度达到一个最大值之前腐蚀随氯化钠浓度增大而加剧,超过该最大值,尽管氯离子浓度增加,但腐蚀速率减小。腐蚀与氯化钠浓度两者关系的这种变化归因于氧溶解度和扩散度的减小,即是维持腐蚀过程的氧存在量的减少。这里叙述的是盐溶液中的腐蚀,而潮湿混凝土中氧的存在量可能是不同的。

长久浸没的混凝土结构中的钢筋很少出现腐蚀问题,即便是浸在海水中也是如此。

2.2.3 氯离子的重要性

如下面将讨论的,混凝土能为埋入的钢筋提供一个防腐蚀环境。然而,大量文献资料指出:

^[2·5-2·7] 如果氧和水份存在,并参与反应的话,氯离子侵入钢筋混凝土就可能引起钢材的腐蚀。任何其他常见的有害物质都没有象氯离子那样作为混凝土中钢材腐蚀的起因在文献中予以充分讨论。氯离子能以多种方式进入混凝土,有些是作为促凝剂有意加入的;有些是在集料中无意带入的;或者是除冰盐、工业盐水的渗入、海上浪溅、雾或湿气。

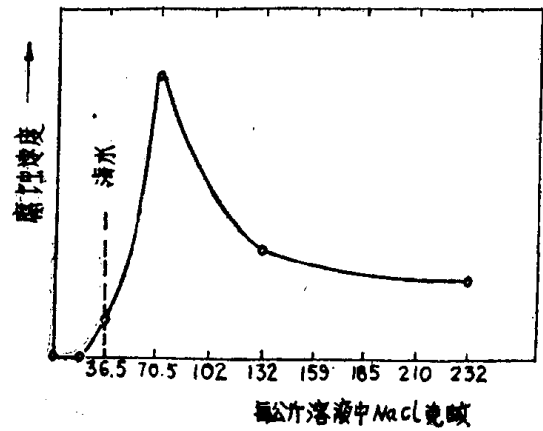


图 2.2 氯化钠浓度对腐蚀的影响

2.2.3.1 混凝土搅拌时的掺入

氯化钙是最为人所熟知的波特兰水泥水化促凝剂之一。通常，加入将近水泥重量的百分之二的固体状氯化钙二水化合物。氯化物也可能包含在其他外加剂中，如某些减水剂，为了抵消其缓凝作用往往加了少量氯化物。

在某些场合，饮用水无法得到，海水或含有大量氯化物的水被用作拌和水。在世界某些地区，骨料受到海水作用（或曾经浸在海水中），骨料中包含数量相当多的氯盐，带有孔隙的骨料可以吸入大量的氯化物。

2.2.3.2 扩散进入硬化的混凝土

氯化物能渗入完好的混凝土，即使不存在裂缝，氯化物也能进入混凝土。^[2·8] 混凝土中氯化物扩散系数近似的确定方法已有文章出版，^[2·9] 但是文章大多忽视了混凝土和氯化物之间的相互作用。

2.2.3.3 游离态氯离子的电化学作用

有三种解释钢材腐蚀中离子作用的现代理论：

(a) 氧化膜理论

某些研究者相信，金属表面的氧化膜是金属钝化因而也是抑止腐蚀的原因。这一理论认为，氯离子比其他离子更容易从空隙或缺陷处穿透钢材氧化膜。另一种看法认为，氯离子可能使氧化膜胶体状分散开从而轻易地进入。

(b) 吸附理论

氯离子与溶解氧及氢氧根离子竞相被吸附在金属表面，氯离子促进金属离子的水化并因此促使金属离子溶解。

(c) 化合物衍变理论

根据这一理论，氯离子与氢氧根离子争夺由腐蚀产生的金属离子，产生一种可溶性氯化铁化合物。^{2·8} 这种化合物能从阳极处扩散开，破坏 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的保护层，使腐蚀继续下去。离开电极一段距离，化合物分解，氢氧化铁沉淀而氧离子获得自由继而从阳极处转移更多的金属离子。当活性腐蚀的混凝土破裂时，就可以观察到这一过程的迹象。在钢材附近常见到一种淡绿色半固体状反应产物，当它暴露在空气中时变黑，进而呈锈红色。

因为腐蚀未被抑制，更多的铁离子持续不断地离开腐蚀地点转入混凝土，并与氧反应生

成高价氧化物，其结果是体积增大四倍。正是铁氧化物转化成高价氧化物时的体积膨胀产生了内应力，而这内应力最终胀裂混凝土。氯化铁化合物的形成也会产生破坏力。

2.2.4 腐蚀速率和pH值

如图2.3所示，当pH值增大时，铁的腐蚀速度减小。因为混凝土的pH值大于12.5，所以通常混凝土是很好的防止钢材腐蚀的介质。只有当盐存在或混凝土保护层碳化时钢材才易受腐蚀。

2.25 布拜(pourbaix)图

布拜^[2·10]用电位—pH图对热力学数

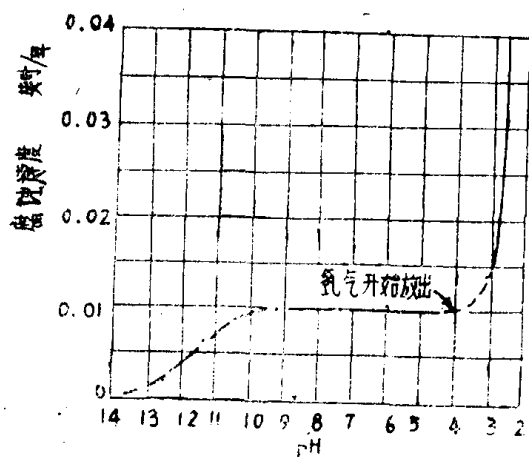


图 2.3 pH值对室温充气软水中铁腐蚀的影响

据作出了一个简单的概括,包括铁在含水介质中的电化学及腐蚀行为。图2.4指出,在pH值为8~13范围内,铁处于钝化状态。这解释了混凝土的防腐蚀性质以及在氯离子没有或很少时钢材不腐蚀的原因。然而,仔细观察图2.4可以看出,当pH值提高到13时则腐蚀可能发生。在这种情况下,一种可溶性铁酸盐(ferrite) HFeO_2^- 形成。混凝土中任何一种速度相当可观的铁的溶解过程都可视为严重的腐蚀。因此,若材料的加入会进一步增大混凝土的pH值,则它可能是有害的。不过,混凝土中这一现象的发生尚未被确认。

2.2.6 高强钢材与其他金属

文献中很少有资料论及高强钢材是否比常规低强度钢材更易受腐蚀。虽然资料缺乏,但可以预料:不管两者有何区别,就影响钢材腐蚀的主要因素而言,这一点是次要的。

对混凝土应力钢筋的腐蚀曾有过研究。

[2.11] 研究指出了在预应力混凝土中加氯化物的危险性。

铝在混凝土中腐蚀。如果铝与钢材或氯化物接触,或者混凝土中存在碱,则其腐蚀速度更大。[2.21] 铝和锡(比如焊锡)也类似地发生腐蚀。

pH值约为12.5时,锌反应很快,形成可溶性锌酸盐,释放氢气。



如果打算在混凝土中用镀锌钢材,应采取适当的措施以防止氢在新鲜混凝土中的扩展,常用的是少量的铬酸盐。[2.13]

浸在水中的混凝土结构,倘若自由暴露的钢铁与混凝土中钢筋有金属连接,则可能产生原电池。以自由暴露的钢铁为阳极,埋在混凝土里的钢材为阴极,就会引起自由暴露的钢铁加速腐蚀。

铜、铬、镍、银在混凝土中一般不腐蚀。但当混凝土处在海洋环境中,则它们多少会产生一些腐蚀。[2.14]

2.2.7 半电池的极化

一个半电池的平衡以其可逆电位为标志。可逆电位取决于标准氧化还原电位、参加半电池反应物质的浓度(比如 OH^- - Fe^{++} 、等等)以及温度。

当电流通过半电池时,测得的电位偏离其可逆电位,偏离称为极化。对一个已知电流来说,不可逆或几乎不可逆的半电池反应的极化是大的。例如:氧的半电池反应(如式2-2)几乎是不可逆的,它具有相当高的极化作用。

有些腐蚀过程,正如半电池的可逆电位所示,虽然从热动力学上理介其腐蚀较其它过程更快,但是实际上因极化作用腐蚀较慢。

有三种一般性的极化对阴极、阳极起作用,它们是浓度极化、电阻极化与活化极化。这

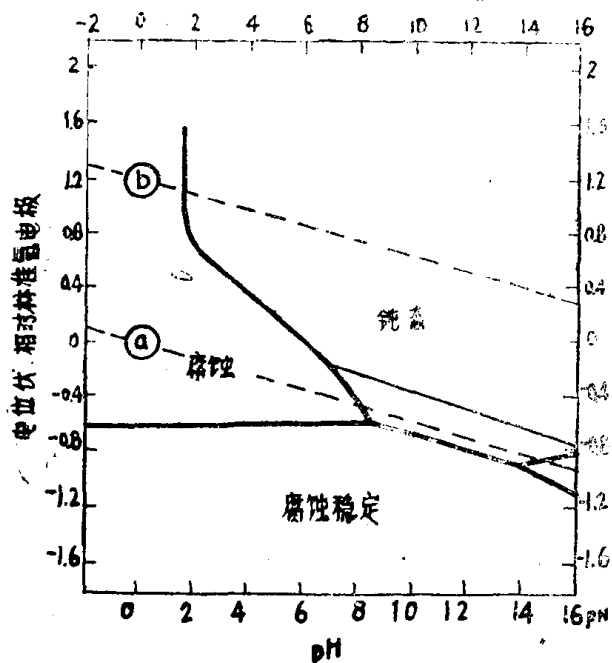


图 2.4 铁的布拜腐蚀图

三种极化可同时存在。

(a) 当电极附近电解液的浓度变化时发生浓度极化。阴极区氧浓度的降低可以是一例。

(b) 电阻极化因电介质(比如潮湿混凝土)或任何电极表面膜的电阻而产生。根据欧姆定律,它产生一个欧姆性电位降落(IR降)。

(c) 活化极化由电极反应速度抑制步骤的动力阻碍引起。塔菲尔^[2·11]通过实验指出,在无浓度极化和电阻极化的大电流场合,测得的极化,即活化极化 η 是电流密度 i 的对数函数。

$$\eta = a + b \log i$$

式中 a 与 b 分别称之为塔菲尔截距与塔菲尔斜率。这些参数可以通过在半对数纸上绘制 $\eta-i$ 图而得到。塔菲尔(Tafel)截距参数 a 与交换电流密度 i_0 有关。交换电流密度是平衡状态下流进或流出电极电解质界面的平衡电流,也是反应可逆性的一种量度。

另一方面,根据现代电极反应理论,^[2·15]塔菲尔斜率 b 有助于研究电极反应的机理。

2.2.8 钝化及过钝化

钝化及过钝化概念是腐蚀过程中阳极半电池所特有的。金属钝化通常以表面的一层薄而致密的氧化膜为特征,这层膜有助于阻止金属进一步腐蚀。这一层薄且通常看不见的膜的确切成份难以确定,但有一点是清楚的,它由氧的化合物组成,简称为氧化膜。

当对铁电极施加一个电动势时,电流大小取决于电极的钝化状态。混凝土中铁一般是钝态的。因此,当提供一个电动势时,电流几乎没有,但是,如果电动势逐步增加,最终会产生电流。其原因是,在这个时候,氧气放出,水电解质参与了电极反应。(见曲线I,图2.5)



这一现象称之为过钝化。利用外加电动势进行腐蚀测试的方法已有报道。^[2·17]Grimes et al^[2·18]发现,当给混凝土中的钢材加一个高的正电压时,钢材周围的pH值总是在0~4范围之间变化。他还发现在钢筋周围迅速形成液态积聚。不论是钢材,还是混凝土都不适应低酸度环境。

2.2.9 腐蚀控制机理类别

如前面所提及的,一个腐蚀过程的发生必须同时存在一个阳极反应和一个阴极反应。不同的

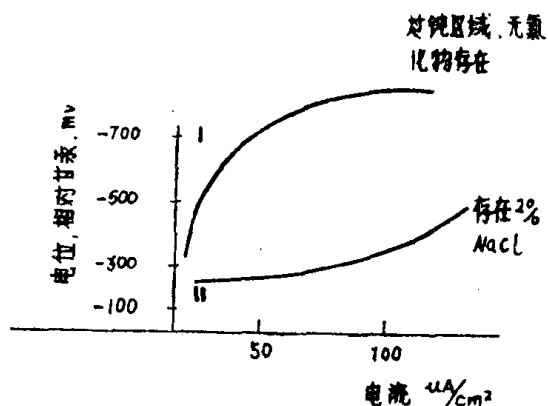


图 2.5 混凝土中的铁电极^{2·15}

腐蚀状况可由同一图上绘制的绝对电流值(I)对数与电位(E)的关系曲线看出。关系曲线是通过各个半电池与参比电极在另一个半电池不存在的情况下极化而得到的。为便于讨论,(a)假定在阳极区和阴极区之间没有IR降;(b)假定阴极和阳极电流为简单的代数加法。在这些假定条件下,腐蚀样本的平衡电位或开路电位将处于两条 $i-E$ 曲线的交点上。交点上没有净的外电流流动。交点处的电流绝对值等于腐蚀电流。

若阴极过程较慢,则腐蚀速度被认为是受阴极过程控制的(图2.6);相反,若阳极过程较慢,则腐蚀速度被认为是由阳极过程控制。(图2.7)

在混凝土中,有一、二种腐蚀速度控制机理占主导地位。其一是阴极扩散,在这里氧在混凝土中的扩散速度决定腐蚀速度。两种不同的氧扩散速度的阴极扩散控制如图2.8所示。

另一种腐蚀控制机理,涉及到一个高阻通路的发展。当混凝土中的钢材腐蚀时,阳极区与阴极区可能相距几英尺,因此混凝土的阻力可能很重要。图2.9示出了阻力控制的两个例

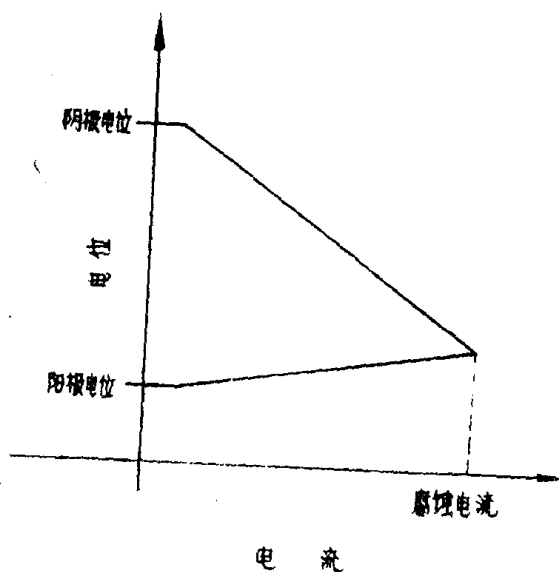


图 2.6 阴极控制

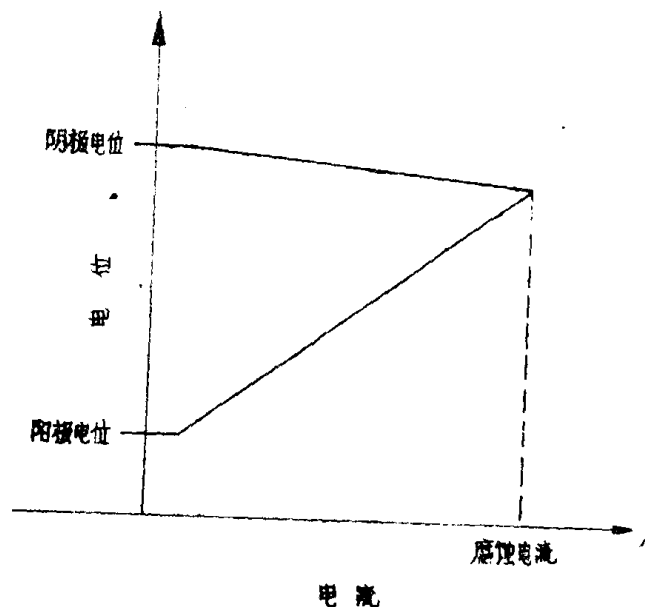


图 2.7 阳极控制

子。这里腐蚀电动势是阳极与阴极之间的电动势减去相应 IR 降损失的差值。

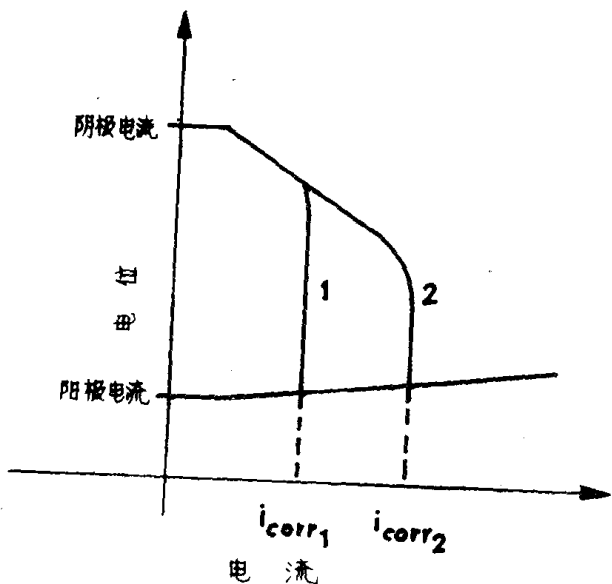


图 2.8 阴极扩散控制

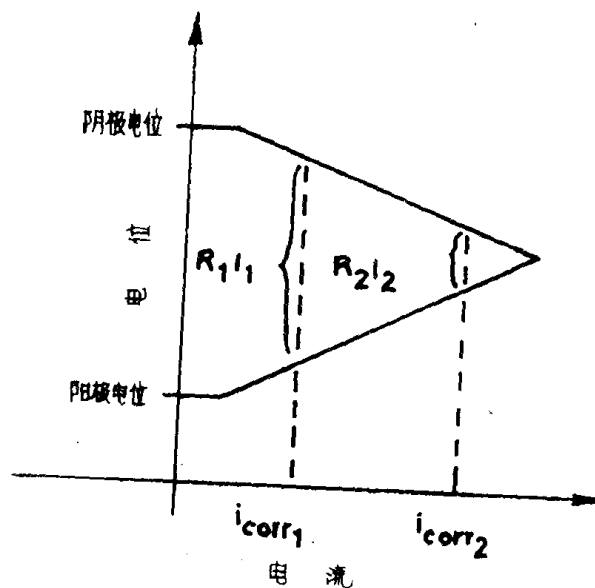


图 2.9 电阻控制

2.2.10 杂散电流腐蚀

杂散电流是指不遵循正常途径的电流，它们能大大加速钢筋腐蚀的速度。常见的杂散电流源是通电的铁轨、电镀厂和阴极保护系统，Kondo et al [2.19] 报道了用于电气铁道混凝土中的钢筋的腐蚀。

2.2.11 阴极保护

阴极保护的原理是通过改变金属电位，以减少电流并由此减小腐蚀速度。它是通过施加一个比阳极表面电位高的电压，产生一个保护电流来实现的。电流流入原来的阳极表面，使那里发生阴极反应。然而，采用这种办法的困难在于确定施加到整个系统上的正确电位，并保证施加电位的均匀化。

2.2.12 其他盐类离子的作用

已有报道指出,硫酸盐及碳酸盐类也能造成钢筋的腐蚀。然而,这一点还未被大量文献证实。虽然在某些场合混凝土已开裂,暴露的钢材已呈现出锈蚀状态。但盐类并不一定就是根本原因。在钙离子含量高的环境中,它们的低溶解度将降低它们的存在量。然而,除氯气外,某些溶解性盐类,如过氯酸盐、乙酸盐及卤盐类可能腐蚀埋在混凝土中的钢材,硫化氢也被列为腐蚀起因之一。

2.2.13 应力腐蚀开裂

应力腐蚀定义为由应力和腐蚀共同作用,并产生比其各自单独作用时更大破坏的腐蚀过程。

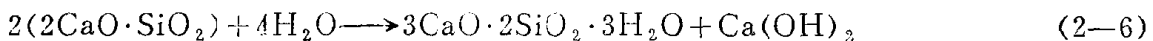
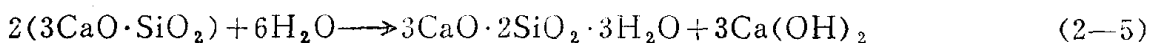
对于应力钢筋而言,一个由腐蚀引起的小小缺陷,当腐蚀在原始阳极区继续时会导致严重的拉伸强度损失。

另一与应力腐蚀相关的腐蚀形式是晶间腐蚀。在这种场合,一种气体,通常是氢气,被吸入铁中,引起延性丧失及开裂。与阴极保护有关的氢开裂将在第五章讨论。可能引起晶间腐蚀的其他物质是硫化氢、高浓度的阿摩尼亚和硝酸盐类。这种腐蚀过程的机理尚未完全弄清;然而人们相信,这与铁的键的强度(内聚强度)削弱有关。目前尚未见到记载混凝土中钢材应力腐蚀开裂例子的文献资料。

2.3 混凝土环境对腐蚀的影响

2.3.1 波特兰水泥

当波特兰水泥水化时,硅酸盐与水反应产生硅酸钙和氢氧化钙。以下简化了的方程表示波特兰水泥与水的主要反应。



如前所述,混凝土中通常存在的高碱环境保护着埋入的钢材,因为其表面形成一层保护氧化膜,这层膜的完整性及质量取决于环境的碱性(pH)。

水泥种类的不同是因为水泥成份或细度的变化,或两者共同的变化。就此而论,并非所有的水泥具有相同的保护埋入钢材的作用。根据Presster et al^[2·24],水化得很好的波特兰水泥可含有相当于原水泥重量15~30%的氢氧化钙。

不管含水量多少,这些含量的氢氧化钙已足够在混凝土中维持一个pH为13的溶液。

Rosenqvist^[2·25]描述了一个热带混凝土码头钢材腐蚀速度极其快的例子。该码头所用的波特兰水泥中加入了火山灰质材料。码头建成不久,人们就观察到钢筋的腐蚀。从靠近钢筋的混凝土提取物中测出的pH值为5.7至8.5,当去掉火山灰时,则pH值增加并没有发现损坏。

其他研究^[2·26]工作表明,火山灰对部分浸在盐的饱和溶液中的混凝土中的钢材并非有害。在这项近期的研究中,供研究的火山灰是煅烧过的火山灰质凝灰岩,配量是水泥重量的16%—32%。火山灰的保护特性可能与它的来源及类属有关。

由于碱性降低,使用混合水泥在某些场合下可能是有害的。然而,在水灰比可以降低的场合,混合水泥能使渗透性大大降低,尤其能使电阻增加。这种混合水泥还能使混凝土的抵

抗氯化物侵蚀的能力^[2·27]高出波特兰水泥混凝土2至5倍，就腐蚀而言这是有利的。在某些场合，与混合水泥有关的这一获益大于相反的有害作用。

即使碱性储备大的水泥，碱度也会以多种途径降低。可溶性碱盐随水滤出就是一个明显的途径。与空气中或溶解在水中的二氧化碳反应而引起部分的中和亦是另一常见的途径。

硅酸盐是能赋予混凝土基体强度的波特兰水泥的主要组成部分。氯离子和硅酸盐之间的反应尚未发现。当氯化钙掺量以重量计至少为1%时，它会加速硅酸盐的水化。^[2·28]在硅酸三钙的水化过程中，看来氯化钙起着促凝剂作用，同时也加速钢材的腐蚀。波特兰水泥中还存在着C₃A和报道称之为铝铁相的C₄AF。C₃A在水泥体系中反应很快，引起瞬凝，除非它被缓凝。硫酸钙用作缓凝剂，硫酸钙在铝酸盐颗粒周围形成一层钙矾石外层(C₃A₃·CaSO₄·32H₂O)，以缓和它们的反应。(图2.10)

氯化钙与铝酸盐在水泥中形成不溶性反应产物(见图2.11)，最受注意的复合体是

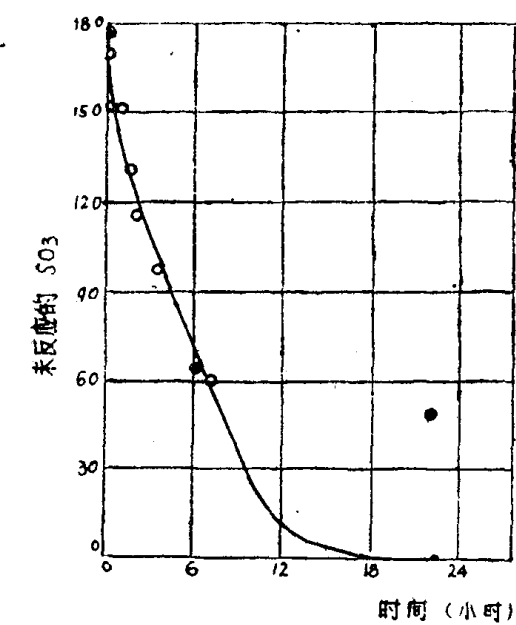


图2.10 波特兰水泥中石膏与
铝酸三钙的反应速度

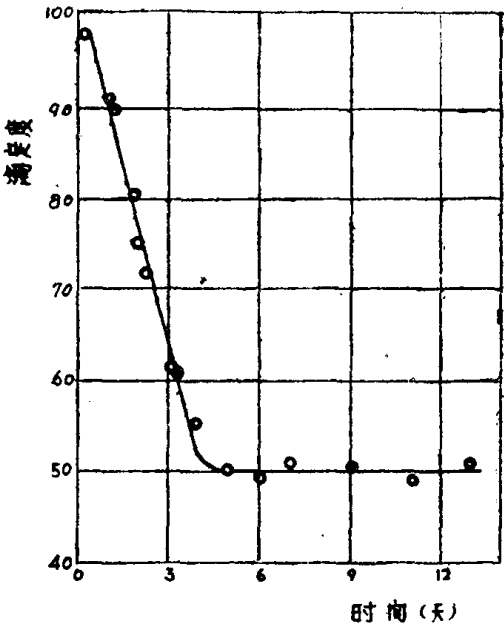


图2.11 氯化钙与波特兰水泥
的反应速度

C₃A·CaCl₂·xH₂O, Friedel 盐(表 2.1)。这种材料形成的速度比钙矾石形成的速度慢(比
表 2.1 八种不同波特兰水泥及其与各水泥反应的氯化钙总量分析比较^[2·29]

1/3SO ₃ 含 量	C ₃ A+C ₄ AF-1/3SO ₃	反应的氯化钙数量
0.20	1.43	1.19
0.05	1.42	1.37
0.30	1.10	1.18
0.07	1.62	1.45
0.72	0.69	0.63
0.25	1.03	1.08
0.26	1.05	1.07
0.23	1.15	1.05
平 均	1.18	1.13

为了比较的目的，数据以克分子当量表示，不同当量的SO₃是有意造成的。