
普通混凝土

和

粉煤灰混凝土

的

耐久性

粉煤灰利用技术丛书之一

(一)

混凝土材料科学技术的进步，确实使混凝土的性能发生不少重大改进。正当人们赞赏超高强混凝土、流体混凝土等新成果相继问世之际，也就是从六、七十年代开始，却频繁发生了几乎是世界性的混凝土过早劣化的灾难。有些国家新浇筑的钢筋混凝土结构，使用年限还不到十五年就严重毁坏，有的甚至突然倒塌，事故原因都是混凝土耐久性不良所引起的。

国际学术界对于混凝土耐久性从未等闲视之，长期性的混凝土耐久性研究也并未间断，特别是侧重于水泥浆体孔隙结构和耐久性关系的探索，取得了不小的进展。不幸的是偏偏对近代材料和技术浇筑的所谓“现代混凝土”可能导致早期劣化的多种因素估计不足，因此就出了这样的大问题。毋庸讳言，在混凝土工程中对混凝土耐久性，习惯上总不如对待强度及和易性那么重视；在规范中也缺乏如何评定混凝土耐久性的具体规定；而且耐久性不良的质量事故往往要到若干年以后方始暴露出来。所以在一般情况下，就往往不会认真对待耐久性问题了。比如，碳化中和作用所引起钢筋锈蚀现象，早就通过大量调研工作查明在相当多的钢筋混凝土工程中确实是相当普遍的。可是实际上多年来并未明确规定必须加强其防治措施。直到近年混凝土丧失耐久性的症状过早地迸发出来，致使有些国家年年要耗资数十亿到数百亿美元来维修新建的钢筋混凝土的建筑物时，一些专家才惊呼“混凝土耐久性可能是八十年代的首要问题”。于是，国际间不少混凝土学术团体专门成立了有关耐久性的专家委员会、调查研究组、或者更为具体的专家工作组，其任务是从混凝土工程使用限期内所发现的种种劣化现象的原因调查和分析开始、研究防止和延缓劣化的对策以及提出有效的防治技术措施和修复的施工工艺。近几年的努力看来并没有白费，“亡羊补牢”的效果还是很显著的。例如，日本专家认为，严重影响他们国家钢筋混凝土结构耐久性的有三大伤病，即为：（1）环境恶化引起的碳化；（2）采用化冰剂和海砂引起的“盐害”；（3）水泥质量和矿石资源引起的碱——集料反应。然后对症下药、重点研究上述三项劣化过程及其防治对策，取得了实效。

(二)

在我国并未发生上述的所谓现代混凝土早期劣化的严重质重事故、国内工程界对混凝土耐久性向来比较注意，国外出现了重大事故的事例、就更加引起了我们的重视。近年间根据我们的国情、对混凝土耐久性问题提出了两个重点项目，其一是在北方地区的混凝土抗冻性问题、其二是一些推广粉煤灰混凝土地区的碳化中和作用影响钢筋锈蚀问题。特别是后者，有不少人曾认为是个十分棘手的问题。比如上海地区是个国内推广结构混凝土中应用粉煤灰的试点，随着粉煤灰混凝土新技术的发展，有不少技术难题，一

一迎刃而解，遗下的耐久性问题却被认为粉煤灰混凝土唯一的先天性的不治之症了。权宜的办法就是规定暂时不在地上钢筋混凝土中推广使用。

可是还有一些历史原因造成的模糊概念，至今广泛流传于工程技术人员之间，那就是六十年代起、上海地区推广粉煤灰硅酸盐砌块，取得了较好的成绩，可是关于碳化作用损害粉煤灰硅酸盐混凝土的性能，使强度大幅度降低的现象，始终没有彻底解决，尤其是近年有些工厂的产品质量下降，碳化造成的强度损失更加明显。所以现在推广水泥混凝土中应用粉煤灰的时候一提起碳化作用，杯弓蛇影的感觉，便油然而生。因此说，在这些地区中碳化问题似乎成为顺利推广结构用粉煤灰混凝土的主要屏障。

(三)

上海市基本建设委员会为节约水泥，自1978年开始就在上海地区推广粉煤灰混凝土新技术。至今在各种工程中已使用了一百多万立方米的粉煤灰混凝土。这一技术进步带来了显著的技术和经济效果。在推广的过程中，采取了积极而又稳妥的做法，就是一面制定和颁发能够确保粉煤灰混凝土耐久性的技术规定，一面要求有关科研部门深入开展碳化问题的研究。但是在这期间，有些技术力量较强的工程部门，通过试验研究，采取先进的技术措施，在地上的和其它受到碳化影响的钢筋混凝土中，大胆应用了粉煤灰，实际工程证明，他们是很成功的。今年全国性的粉煤灰混凝土耐久性研究协作组的工作告一段落，通过了成果技术鉴定宣告耐久性问题基本解决。

为了鼓励技术进步，及时交流科研成果和科技信息，积极推广先进技术经验，针对生产中急需解决的碳化影响粉煤灰混凝土性能问题，1984年下半年，在上海市建委、华东电管局等领导部门的支持下，由上海市建筑学会、上海市土木工程学会、上海市电机工程学会联合举办了“混凝土和粉煤灰混凝土耐久性技术讲座”。这是一次地区性的新技术的普及、也是学术团体主办的技术更新的智力开发活动，有四百多位同志参加听讲，共计开展五千多人次的活动。

讲座内容包括18个专题、其中除了几讲有关混凝土耐久性的基本知识以外，较多的是讲解粉煤灰混凝土耐久性的各项专题。粉煤灰混凝土耐久性的兴革，实际上贯穿着混凝土材料科学技术的进步，所以将普通混凝土耐久性和粉煤灰混凝土耐久性视为一体，只不过是对于混凝土耐久性技术加以扩大和深化吧了。

根据参加听讲的不少同志反映，这讲座的特点，也在于专题性和系统性都比较好。多年来他们所关心的粉煤灰混凝土耐久性问题，由于科技信息传播较少，仅散见于一些零星文献之中、缺乏完整的概念，因此在应用中只能对于粉煤灰混凝土耐久性作一些推理性解释。而且由于所见文献的局限性，感到众说纷纭，只能令人眼花缭乱、莫衷一是。这次讲座能博采国内外众家之长，将涉及到的许多问题，理成系统，由浅入深，层次分明，具有较好的解惑释疑作用。

(四)

为了交流近年来全国各有关部门和省市粉煤灰混凝土耐久性研究和实践的先进经验，中国建筑学会建材学术委员会粉煤灰学组在1984年10月底在黄山举行了以粉

煤灰混凝土耐久性为主要议题的全国性学术会议(另一议题是粉煤灰利用技术的发展与预测),共有十多篇有关耐久性的论文在大会上宣读。这些论文中包括一批科研成果、工程结构长期观察和调查的新报告、应用技术的新发展、防治对策的新观点以及1984年召开的国际会议的新动向等学术报告,它足以综合反映国内专家们结合我国具体条件、围绕粉煤灰混凝土的耐久性(主要是碳化的影响),从基本原理、到材料结构、应用技术等,通过协作或分工、对这一技术关键问题积极工作所取得的成果或心得。更值得我们重视的是这次会议的交流和议论的过程中,专家们一致提出,对待象粉煤灰混凝土耐久性这样的专题,不能只局限于搞清劣化的机理,或解释其破坏的原因,更重要的是要有行之有效的防治对策。比如,粉煤灰和减水剂在混凝土中作为第五组分及第六组分共同应用,与基准混凝土对比,不但对于强度、和易性及节约水泥明显有利,而且对于提高耐久性,延缓碳化速度也能见效。其实,这也并不是什么新发现,只不过在过去议论较多而实施无力吧了,因此学术团体应有责任促其实现。

(五)

编者回顾,数十年前粉煤灰在混凝土中应用伊始,主要的目的之一就是为了改善混凝土的耐久性,当时的认识往往较多地从粉煤灰的火山灰性质及生产火山灰质硅酸盐水泥的角度来考虑问题,但也已考虑到利用粉煤灰减低硅酸盐水泥的水化热和控制混凝土的温度升高,嗣后又发现粉煤灰混凝土具有较高的抗硫酸盐侵蚀的能力。到了近年人们更多地了解粉煤灰在混凝土中的行为并不是当初想象的是一种人工火山灰物质那么简单,它可以直接用作使混凝土改性的新组分,其所改的性能之中,耐久性仍是一个比较重要的方面。就如目前在国际上许多专家指出,要治疗近年间暴露出来的现代混凝土耐久性不良的伤病,粉煤灰正是一帖良药,因为它能起抗劣化反应的免疫作用。他们的主张、看起来似乎是旧事重提,实际上,今天的粉煤灰产品的品质已非当年的粉煤灰可比,今天的粉煤灰混凝土技术水平也不是昔日适用于大体积、低强度混凝土的技术可以相提并论的了。

因此,今天对于混凝土碳化问题来说,至少已经不再为人们视为禁区了,本书的两部分内容,就足以说明它在今天并不是什么不治之症了。

(六)

今年国家计委等领导部门发出通知,要求认真做好在全国范围内推广粉煤灰和减水剂节约水泥的工作。通知说明,近年来,国家分配给工程建设的水泥,供需矛盾十分突出,在今后相当长的时期内,随着基本建设的发展,这个矛盾将更为突出。因此,节约水泥是工程建设方面的一项紧迫任务,也是一项较长期的技术经济政策。根据国内一些工程,如上海宝钢工程、葛洲坝水利枢纽工程和上海、北京等地的一些民用建筑工程,在混凝土中掺用粉煤灰或减水剂,分别节约水泥百分之十五或百分之十左右。实践证明,这是节约水泥的有效途径,特别是掺用粉煤灰,不仅节约了水泥,而且利用了工业废料,变害为利。通知还指出,关于钢筋混凝土中掺用粉煤灰后的碳化与钢筋锈蚀问题等,影响应用范围的进一步扩大。要求各地区、各部门组织有关科研、设计、施工单

位，大力开展这方面的研究工作。

有关部门的不少同志有鉴于粉煤灰混凝土在国内推广范围将会不断扩大，其他推广地区也必然要重点研究有关的耐久性问题，而国内尚无这方面系统的技术资料出版，因此，要求主办的学会将上述两次学术活动的内容编印成册，使之进一步为扩大粉煤灰混凝土的推广应用作出贡献。

经过与原主办这两次学术活动的同志们商讨，一致认为，这些讲稿和论文可以作为粉煤灰混凝土耐久性的技术参考资料，并进行有计划的传播和交流。又考虑到在这些内容中，除了混凝土材料科学的基本原理有其普遍意义以外，也有一些是地区性的适用技术，希望读者在应用时，注意条件不同，必须因地制宜，在技术上还应充分发挥粉煤灰的潜在效应才能取得良好的效果。

本书进行编辑时，又根据一些同志的建议，为了促进粉煤灰利用技术的进步和粉煤灰利用事业的发展，需要继续汇编参考价值较高的有关粉煤灰利用科学技术文集。因为预期今后这方面的学术活动还会进一步扩大和向纵深发展，应当及时将其内容传送到生产第一线的同志们手中。据了解，过去和现在在国内有些同志，为发展粉煤灰利用技术，辛勤耕耘，坚持不懈，创造了不少宝贵的经验，也应当聚编成集，广泛交流。根据这些建议，这本文集就作为《粉煤灰利用技术丛书之一》，与读者见面。同时，也希望读者们提出宝贵的意见，让我们群策群力，齐心协力，促进我国的粉煤灰利用技术进步和粉煤灰利用事业的蓬勃发展。

两次学术活动性质不尽类同，按照主办的学会及编辑工作同志的意见，虽然可以合编一书，但为保持原来各自的特色，仍分别汇编成两个部份，而且在论文汇编中还收集了若干篇关于粉煤灰利用技术的发展与预测方面的论文，以便如实反映粉煤灰利用学组这届会议的全貌。这些论文对读者也是有实用的参考价值的。

由于篇幅所限，编辑时一般都作了一些删节。

本书的编印工作，除了得到参与讲座和学术会议的单位与同志们的通力协助以外，特别是得到了粉煤灰学组依托单位上海市建筑科学研究所，以及中国城乡建设粉煤灰利用技术开发中心（筹）、同济大学、上海电力建设研究所、上海市政工程研究所、上海建筑施工研究所等单位的大力帮助和支持，在这里也一并致谢。

沈 旦 申

1985年9月

目 录

第一部分 混凝土与钢筋混凝土耐久性技术讲座文集

混凝土的耐久性	杜如楼 (1)
混凝土中的钢筋锈蚀	张敏虹 (9)
粉煤灰混凝土的耐久性	沈旦申 (15)
粉煤灰混凝土耐久性调查报告	范本善 (24)
钢筋锈蚀对结构的影响	屠成松 (27)
预应力高强钢的应力腐蚀	林紫东 (32)
水泥混凝土的碳化性能	谷章昭 (37)
混凝土和粉煤灰混凝土的碳化	林贤熊 (41)
粉煤灰混凝土碳化性能的改善措施	魏丽华 (47)
掺粉煤灰混凝土的碳化和强度试验研究	宋鸿尧 (50)
外加剂对混凝土耐久性的影响	吴菊珍 (57)
外加剂对钢筋锈蚀的影响	臧庆珊 (59)
粉煤灰混凝土碳化的防治对策	沈旦申 (62)
蒸养粉煤灰混凝土的耐久性能	刘春桂 (71)
海水工程钢筋混凝土的耐久性	武珂璘 (74)
在排水工程中磨细粉煤灰混凝土的耐久性 (提要)	钱尚玘 (78)
在设计工作中提高混凝土和钢筋混凝土耐久性的途径	胡申生 (80)
英国混凝土耐久性配合设计的新动向	吴正严 (86)

第二部分 粉煤灰利用技术学术会议论文集

粉煤灰混凝土对钢筋保护性能的试验研究	朱安民 (89)
粉煤灰水泥碳化速度的研究	李荫余等 (94)
水工混凝土掺粉煤灰的抗裂性与耐久性	甄永严 (97)
掺粉煤灰混凝土的碳化与钢筋锈蚀	高文英 (104)
掺粉煤灰水泥混凝土的自然碳化	张令茂 (112)
粉煤灰混凝土的抗碳化效率系数(K_x)	沈旦申 (122)
粉煤灰对钢筋混凝土杂散电流腐蚀的抑制作用	林 秀 (126)
掺粉煤灰混凝土的抗碳化性能	谷章昭等 (131)
粉煤灰水泥质材料在限制性收缩条件下开裂的研究	潘雪雯 (138)
粉煤灰硅酸盐混凝土的耐久性	叶英明 (143)
掺粉煤灰混凝土耐久性问题	蔡正咏 (145)
第三次国际建筑材料与构件耐久性会议简介	孙抱真 (146)
工业废渣利用要一个好政策	江殿理 (148)
宝钢电厂粉煤灰资源开发的对策	李立森 (150)
到2000年安徽省粉煤灰用于建工、建材生产的展望	孙江安 (152)
陕西省粉煤灰综合利用情况及2000年对策	张令茂 (154)
粉煤灰资源化的治本对策	沈旦申等 (155)
新型的粉煤灰建筑胶凝材料——磨细双灰粉	王思恭 (160)
附：掺粉煤灰混凝土耐久性评审会今年5月在沪召开	林贤熊 (162)

混凝土的耐久性

杜如楼 (同济大学)

一、混凝土耐久性的一般概念及其重要意义

混凝土的耐久性可定义为：“混凝土在长期使用过程中，在周围环境的物理及化学作用下，而保持其原设计要求功能的持续时间”。如果以保持其原设计强度为例，从图1、混凝土耐久性一般可用概念化的数字来表示。

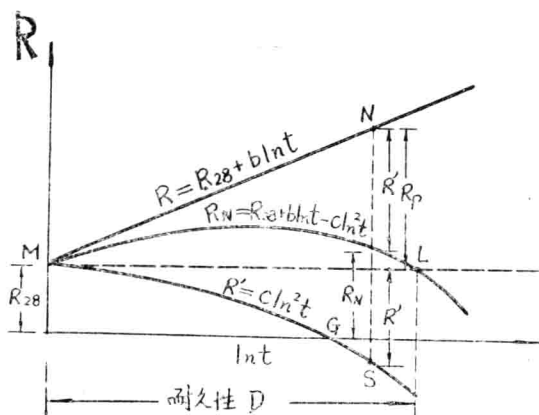


图 1

混凝土强度随龄期增长的直线方程式：

$$R = R_{28} + b \ln t \quad (\text{月})$$

MGS曲线表示混凝土随龄期增加由于周围介质的物理及化学作用，结构遭到破坏而强度下降。其关系式近似地假定为：

$$R' = c \ln^2 t$$

取任意时间混凝土强度 R_N ，则 $R_N = R_{28} + R_P - R'$

即

$$R_N = R_{28} + b \ln t - c \ln^2 t$$

按照上述混凝土耐久性的定义，我们可以规定：“耐久性D是时限，在此时限中，混凝土强度在正反两种作用下，始终不低于计算强度或标号 R_{28} (或任何别的规定数值。例如 $0.8 R_{28}$)”，即图中的L点。则上式变为：

$$R_{28} + b \ln D - c \ln^2 D = R_{28}$$

$$\frac{b}{c}$$

$$D = e^{\frac{b}{c}} \quad (\text{月})$$

则耐久性

式中b可称为耐久性系数，与混凝土的标号、密实度以及水泥的矿物组成有关；c可称为侵蚀系数，与侵蚀因素的强度（浓度）、作用的温度以及交变次数有关。

同样，对混凝土的其它性能，也以保持其原设计要求的时限为其耐久性。

混凝土耐久性之所以被人们所重视，这是因为：

1、混凝土是一种耐久性良好的材料，所以混凝土建筑都是些永久性建筑。在水泥混凝土近期发展的许多新用途中，例如在严酷条件下使用的混凝土（海洋平台），对耐久性有更高的要求。

2、在建筑物使用过程中，混凝土的强度受耐久性影响变化，因此作为安全保证的强度应是耐久性影响下的强度。

3、建筑物的破坏原因是多方面的，但其中与耐久性关系最大，单独由于荷载或其它次要原因而破坏的事例很少。因此，提高混凝土的耐久性，就能延长建筑物的使用年限，减少维修，从而收到巨大的经济效益。尤其是对于维护人民的生命安全具有更重大的意义。

混凝土的使用寿命和耐大气温湿度变化、化学侵蚀、低温与高温以及防火等性能远超过钢铁、木材与有机高分子材料，甚至可与天然石材媲美。根据以往的事例证明，混凝土建筑物的安全使用期可超过100～150年。但失败的教训也指出，3—5年就有彻底破坏的危险（如解放前塘沽新港防波堤混凝土大块只三五年就严重破坏以至崩溃），因此必须对混凝土的耐久性问题给予特别重视和进行深入研究。

二、混凝土的抗渗性

混凝土对液体或气体的渗透的抵抗能力称混凝土抗渗性，它直接影响混凝土耐久性的长短。例如，一些有害的液体或气体渗入混凝土后，将对混凝土产生侵蚀作用，使混凝土变质；压力水分的侵入，能使混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断被析出，最后导致混凝土崩溃；水分和空气的侵入，将使钢筋锈蚀而产生体积膨胀，造成保护层开裂和剥落等。混凝土的抗渗性还决定混凝土饱水的难易程度，因此它对混凝土抗冻性也有重要意义。至于对混凝土储油罐、混凝土压力管道、蓄水塔等水密性要求很高的制品以及混凝土坝等构筑物，混凝土的抗渗性就显得更重要了。

当水在普通混凝土中透过时，主要是沿着水泥石与集料界面处的微孔与缝隙（主要是由于内分层或不均匀干缩而产生的）通路而进行的，但有些水亦沿水泥石中微孔、微管而透过，至于混凝土中的集料颗粒，由于被水泥石所封闭，所以集料本身的渗透性影响不大。

但是混凝土的空隙率及其渗透性并不具有等同的概念或简单的函数关系。混凝土可能具有相当的空隙率，但它渗透性可能很小，其原因不仅是由于存在封闭的孔隙，就是连通的空隙亦可能不透水。我们知道水在管中或夹缝中流动时，即使管径或缝宽相当大，在贴近管壁处水的流速与管中心的流速是不同的，水与管壁之间的阻力大大高于水与水间

的粘阻力。在很细的微管中,即使在很大的压力下,水亦不能通过,其道理见图2。

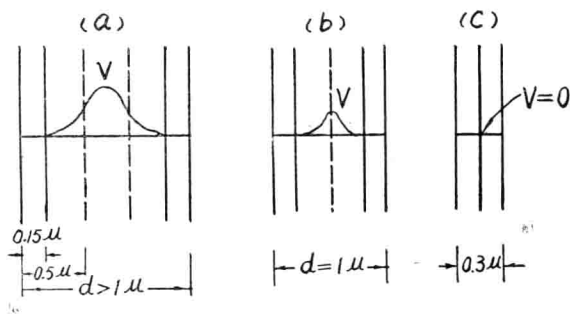


图 2

但是即使在极细的微管中,例如在密实的水泥石中,管径以 $\text{m}\mu$ 计时,亦会有潮气通过,其机理如图3所示。

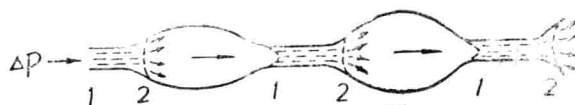


图 3

当然这种透水速度是极慢的,而且 ΔP 要经常作用。如果能加大蒸发速度,使蒸发速度等于渗透速度,则测量不出水的渗透率(指宏观现象),也看不见水的渗出现象,即达到“不透水”。我们常增加隧道或地下室的通风,即增大蒸发量,否则蒸汽达到饱和,要产生凝结。

要制备实际不透水的混凝土,可从原材料到各个工艺环节采取以下措施:(1)选择比较理想的集料级配,采用低砂率;(2)根据集料级配,采用适当的水泥用量,并选用适当的水泥品种;(3)降低水灰比;(4)采用减水剂、引气剂;(5)减少混凝土的分层离析和泌水现象;(6)混凝土充分浇捣密实;(7)采用最佳的养护方法(适宜的温度、足够的湿度),适当延长养护时间,以便水化程度充分等。

另外,使用某些辅助材料,如金属、高分子材料等作混凝土的防护层或防渗涂层,也是经济有效的。尤其是对混凝土本身还不能抵抗的一些破坏作用(如某些强化学侵蚀)和不能达到的过高要求(如高压气体、挥发性液体的渗透),采用有机涂层或金属防渗层配合使用,有利于扩大和发展水泥混凝土新的用途。

三、混凝土抗化学侵蚀性

混凝土对环境水、溶液或湿气侵蚀的抵抗能力称混凝土抗化学侵蚀性。所谓化学侵蚀性,实际上是在化学作用的同时还存在着物理及物理化学作用的破坏过程。

混凝土在侵蚀性介质中的耐久性,一般受有害介质的化学性质、浓度以及介质的温度所控制。混凝土受化学侵蚀破坏的原因不外乎是:水泥石中某些组分被介质溶解;化

学反应产物易溶于水；化学反应产物发生体积膨胀等。

（一）硫酸盐侵蚀

某些地下水常含有硫酸盐类（如硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁等），它们能和水泥石中的氢氧化钙及水化铝酸钙产生化学反应，生成石膏及水化硫铝酸钙，产生体积膨胀，导致混凝土开裂和崩溃瓦解。其中特别是硫酸镁，它不但能侵蚀氢氧化钙和水化铝酸钙，还能和水化硅酸钙反应。因此在有硫酸镁溶液存在的条件下，水化硅酸钙不断分解，而我们知道水化硅酸钙是水泥石所以产生强度的主要矿物。

（二）淡水及酸性水的侵蚀

淡水能把水泥石中的氢氧化钙溶解，使液相中CaO浓度低于某些水泥水化产物稳定存在的极限浓度，因此，这些水化产物便发生分解，放出氢氧化钙，当混凝土在有水压渗漏存在的情况下，这种作用就一直进行下去，直到混凝土崩溃。如果水中含有游离矿物酸或有机酸时，则氢氧化钙溶解显著加速，因为在这种情况下，除单纯的物理溶解外，还有化学溶解，生成水和可溶性钙盐，甚至在含酸浓度增加时，能直接与固相硅酸盐、铝酸盐及石灰相互作用，加速混凝土结构的破坏。

（三）含碳酸水的侵蚀

在大多数天然水中多少总含有碳酸，它的主要来源是水溶解空气中的CO₂以及水接触的土壤发生生物化学的作用。当含碳酸的水与表面已碳化的混凝土接触时，则产生可逆反应：



只有当水中CO₂与Ca(HCO₃)₂之间的浓度达到一定的平衡关系时，反应才停止。在天然水中总含有一些Ca(HCO₃)₂，要把它保存在水中，就要有一定的游离碳酸与之平衡，此碳酸称平衡碳酸，不会溶解CaCO₃，无危害作用。

但在水中含有超过平衡碳酸的多余碳酸时，就会对混凝土产生侵蚀作用，因此这一部分碳酸称侵蚀性碳酸。侵蚀性碳酸所引起的破坏作用是，使混凝土表面起保护作用用的CaCO₃发生溶解，继之使水泥石中的Ca(OH)₂转变为碳酸钙，但此碳酸钙仅是中间产物，最后要转变为易溶解的Ca(HCO₃)₂。因此水泥石内的Ca(OH)₂浓度降低，更可引起其它水化产物相继分解。侵蚀性碳酸的含量愈大，混凝土毁坏得也愈严重。通常游离碳酸的含量超过15—20毫克/升时，即有危害作用。

（四）海水侵蚀

海水对混凝土侵蚀的原因是多方面的，海水是一种成分复杂的溶液，它平均含盐量为35克/升左右，其中NaCl占盐量的77.2%，MgCl₂占12.8%，MgSO₄占9.4%，K₂SO₄占2.55%。海水对混凝土的化学侵蚀主要来自硫酸镁的侵蚀。在海工建筑中的混凝土，特别是处于潮水涨落范围内及其附近区域的混凝土，由于毛细管作用，海水在混凝土内上升和反复吸水蒸发干燥，使盐类在混凝土中不断结晶聚集，使混凝土开裂；使海水中的氯离子向混凝土内渗透，使钢筋锈蚀，体积膨胀，混凝土开裂；在严寒地区的寒冷季节，还会产生冻融破坏；以及海浪的冲刷和机械磨损破坏等。

（五）碱性溶液的侵蚀

碱性溶液对混凝土的侵蚀主要包括化学侵蚀和物理侵蚀两个方面：

化学侵蚀是碱性溶液与混凝土中水泥水化产物发生化学反应，生成易为碱性介质溶解的新化合物。例如当苛性钠溶液浓度较大、温度较高时，能和水泥石中主要水化产物水化硅酸钙、水化铝酸钙发生反应，生成极易为碱性介质溶解的硅酸钠和偏铝酸钠，而最后导致混凝土破坏。

物理侵蚀是碱性溶液渗入混凝土孔隙中，在与空气中的 CO_2 作用下，生成含10个结晶水的碳酸钠，固相体积较原来苛性钠体积增大2.5倍，产生很大的结晶压力而引起水泥石结构破坏。

碱性溶液对混凝土的侵蚀，在一般条件下，以物理侵蚀可能性较多。如当混凝土局部处于碱溶液中，碱液由混凝土毛细孔渗入，或受碱液的干湿交替作用时都会发生这种侵蚀。而化学侵蚀只是在温度较高、浓度较大和介质碱性较强时才易产生。

改善和提高混凝土抗化学侵蚀性的途径：（1）根据各种侵蚀性介质的化学性质，选择适当的水泥品种或掺加某些混合材；（2）采取各种措施以提高混凝土的抗渗性；（3）碳化、氟化以及浸渍处理已硬化的混凝土表面。碳化作用在混凝土表面形成的 CaCO_3 薄壳，溶解度小，不会被淡水侵蚀，不与硫酸盐作用，且能提高混凝土的抗渗性。用硅氟酸处理混凝土表面时，因能与水泥水化时析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用而使混凝土表面气孔和毛细管中生成极难溶的氟化钙及硅酸凝胶薄膜，而获得良好的抗化学侵蚀性、抗渗性及耐磨性。用树脂单体浸渍混凝土，再使之聚合以填满混凝土的空隙，同样可提高混凝土抗蚀、抗渗、耐磨、抗冲击等性能；（4）在混凝土表面用不会被侵蚀的材料作覆盖层，如用各种不透水的沥青层、陶瓷层覆盖混凝土表面，以把侵蚀性介质与混凝土隔开。

四、混凝土的抗冻性

混凝土抵抗冻融循环的能力称为混凝土的抗冻性。在严寒地区，混凝土抗冻性是最常遇到的也是最重要的问题，因此很早即被人们所重视，甚至有些研究者将混凝土抗冻性指标作为评定混凝土耐久性的唯一指标。

混凝土冻融破坏的机理目前还未完全研究清楚，但一般认为主要是因为：

当温度下降到 0°C 以下某一负温时，混凝土内部孔隙中的水分结冰而产生的膨胀压力。水结冰时体积膨胀达9%，如果混凝土毛细孔含水率超过某一临界值（91.7%），则结冰时即产生很大压力。

当水泥石中毛细孔水结冰时，凝胶孔水处于过冷状态，过冷水的蒸汽压比同温度下冰的蒸汽压高，这就发生凝胶水向毛细孔中冰的界面渗透，直到达到平衡状态为止。这样在毛细孔内又产生一个渗透压力。例如在 -5°C 时，则计算得渗透压力为59.7个大气压。

混凝土这种多相聚集体材料，包含着各种不同尺度的孔缝；孔缝的状态和分布不相同；含水状态不相同，有充满水的，有未充满水的，还有未充水的；在含水的孔缝中，水的性质也随孔径不同而有很大差异；在尺度很小的孔缝中，孔壁附近的水与其余的水

也不相同。因此混凝土的情况比较复杂，其冻结的膨胀压力大小，取决于下列因素：

1、混凝土的含水状态

混凝土的含水量小于其孔隙体积的91.7%时，就不会产生冻结压力。这个数值称为极限饱水度。在完全饱水状态下，冻结压力最大。混凝土的含水状态与混凝土所处的自然环境和在结构中的部位有关：一般在大气中的混凝土，其含水量绝达不到极限饱水度，处在特别潮湿的环境，混凝土含水量要增加，最不利的部位是处在水位上下附近的混凝土。混凝土的含水状态还与冻融循环次数有关：随着温度的下降，混凝土首先从表面开始冷却，这时混凝土内部温度高于外部，内部蒸汽压高于外层，因此，在冷却过程中，混凝土内部水分向表层迁移冻结；在融化过程中，温度梯度相反，混凝土外部温度高于内部，水分由外向内迁移，混凝土就要吸收外界水分，增加含水量，如此反复冻融循环，混凝土含水量不断增大。由此可以看出：在冻融循环初期，混凝土不易受到显著地破坏作用，当反复进行多次循环后，其中含水量增大，冻结膨胀压力增大，使水分被挤进原来不易透水的孔隙中，最后以致于破坏。在冷却冻结过程中，混凝土表层的饱水度总是高于内部，而且冻结膨胀产生的内应力又得不到适当的外力平衡（因外表面临真空），所以表层混凝土就容易首先遭受破坏。

2、水泥石的透水性

毛细孔中的水分冻结产生的膨胀压力，使多余的水分向四周气孔流动，则毛细孔内膨胀压力降低，如果流动时的阻力很大，则毛细孔内的压力就降不下来，造成破坏。所以水泥石应有适当的透水性。但如果透水性太大，这些气孔不经挤压即早已为水充盈，这对抗冻性更不利。

3、冻结速度

冻结速度越快，毛细孔内水的压力越大。这是由于水来不及向四周渗透就已经冻结之故，实际上在毛细孔中水开始结冰后，其冻结速度会降低。这一方面是因为，结冰使毛细孔内压力增大，降低了其余水分的冰点；另一方面是因为，结冰析出的都是纯水，这就进一步提高了毛细孔水的含盐浓度，也可使冰点稍有降低。因此，混凝土微孔、微管中的水，实际上是在不同的负温下逐渐结成冰的；温度愈低，冰的体积愈增加，水冰混合物的破坏压力愈大。

4、气孔的间隔

距离毛细孔近的地方，如果没有气孔，结冰膨胀后，水往四周扩散流动的距离就大，阻力增加，水压力增大，反之，水压力就小。

5、其它影响混凝土抗冻性的因素，如集料的孔隙率、吸水率及最大粒径尺寸，水泥的性质，混凝土水灰比及养护龄期等

制备抗冻性优良混凝土的方法：（1）注意原材料的选择。应选用孔隙率小、吸水率小、强度高、最大粒径小的集料。不能应用风化砂、石，严格控制含泥量。应选用早期强度增长快、需水性小的水泥，水泥中掺大量混合材对抗冻性不利，但在引气混凝土中含少量混合材影响不大。（2）在混凝土配合比设计中，应尽量降低水灰比，减少用

水量,掺加引气剂,以减小混凝土的分层离析及泌水现象,使混凝土中的气孔间隔系数不大于0.2毫米。(3)加强施工管理,严格施工要求,充分捣实混凝土,保证规定的含气量,加强混凝土早期养护,延长养护时间等。

五、混凝土其它耐久性问题

(一) 钢筋锈蚀问题

钢筋锈蚀是钢筋混凝土破坏最常发生的问题,钢筋表面生锈,铁锈的体积比原体积增大2~2.5倍,造成混凝土保护层开裂甚至脱落。这就进一步加速了钢筋的锈蚀,减小了钢筋的截面,削弱了建筑物原设计的承载能力,最后导致建筑物的破坏。

混凝土中钢筋锈蚀的原因是由于钢筋的电化学腐蚀引起的。因为工业用钢,除铁以外还含有石墨(C)、渗碳体(Fe_3C)等,这些元素和化合物的电极电位代数值较铁大,即比铁不易失去电子,而且它们都能导电。水的电离度虽小,但仍能电离成 H^+ 离子和 OH^- 离子。因此,在混凝土中有水存在的情况下,钢筋就像浸在含有 H^+ 、 OH^- 离子的溶中一样。这样就在钢筋表面形成无数个局部的原电池,使电化学腐蚀作用不断进行。

但是由于混凝土中的水溶液是强碱性的,氢离子浓度很小,同时在钢筋表面生成氧化铁薄膜(纯化膜 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),厚约20~60 Å,不活泼,能够阻止钢筋锈蚀。这就是混凝土对钢筋具有保护作用的原因。

如果混凝土被碳化,这就一方面使混凝土中的水溶液碱性降低,失掉保护作用;另一方面 CO_2 溶解在水中,增加了 H^+ 离子的数量,使钢筋锈蚀,如果在混凝土的水溶液中有 Cl^- 离子存在,即使在强碱性溶液中,也会使钢筋锈蚀。因此必须对冬季施工中在混凝土中掺加氯盐数量加以限制。

由于水分及氧气的存在是钢筋锈蚀的必要条件,而混凝土不密实裂缝是构成水及氧气的通路。因此,尽量提高混凝土的密实度,避免混凝土裂缝是保护钢筋的必要措施。保证钢筋的保护层厚度也是非常重要的条件;在国外海工混凝土保护层厚度用到7—10厘米,而我国习惯上只有4厘米左右,这可能是我国海工混凝土钢筋容易锈蚀的原因之一。

另外,当钢筋混凝土接触到直流电时,如地下铁道、电气化铁路中用的钢筋混凝土轨枕等,遇到漏电时,则上述锈蚀过程加剧。

(二) 碱—集料反应

水泥中的碱性氧化物(Na_2O 、 K_2O)和集料中的活性氧化硅发生化学反应,在集料表面上生成碱—硅酸凝胶,改变了集料与水泥石原来的界面,这种碱—硅酸凝胶能无限吸水膨胀,产生膨胀压力,致使混凝土开裂的现象称为碱—集料反应。碱—集料反应通常进行很慢,短期不会发现。

碱—集料反应的条件:

1、水泥中含有较高的碱。只有当水泥中的含碱总量(R_2O)大于0.6%时,才会与活性集料发生碱—集料反应而产生膨胀。水泥中含碱总量常以等当量 Na_2O 计,即

Na_2O 百分数 + $0.658 \times \text{K}_2\text{O}$ 的百分数。所以在水泥生产中，限制 R_2O 含量不超过 0.6% 作为水泥质量的技术标准。

2、集料中含有活性氧化硅。含活性氧化硅的集料有：蛋白石、玉髓、鳞石英、方石英、以及酸性或中性玻璃体的隐晶质火山岩，如流纹岩、安山岩、凝灰岩等。其中以蛋白石的氧化硅活性最大。

3、水分的存在是碱—集料反应的充分条件。干燥状态是不会发生碱—集料反应的，所以混凝土的抗渗性对碱—集料反应有很大影响，干湿循环会促进反应的进行。

4、温度的影响。一般至少在 $10 \sim 37^\circ\text{C}$ 间方能发生反应，温度愈高，反应愈烈。

碱—集料反应是十分复杂的，特别是生成的碱—硅酸盐凝胶体，有时吸水无限膨胀，产生很大压力，使混凝土破坏；有时却又会在某一定限度的面积内自行扩散出去，使压力降低，不致破坏，不易摸到规律。

防止碱—集料反应的措施：（1）采用含碱量小于 0.6% 的水泥；（2）集料中不要混入含活性氧化硅的岩石；（3）采用火山灰水泥或掺加火山灰质混合材；（4）在拌和混凝土时掺加引气剂。

（三）混凝土的耐磨性

混凝土抵抗外力磨擦的性能称为耐磨性，如混凝土路面、桥面、机场跑道对行人、车辆、飞机起降时磨损的抵抗，水工建筑中的涵管、隧道等抵抗水流的冲刷等。

混凝土耐磨性的大小主要取决于水泥石的耐磨性。提高水泥熟料中硅酸三钙和铁铝酸四钙的含量有利于提高水泥的耐磨性。一般讲，混凝土强度愈高，其耐磨性愈大。有试验资料表明：200号混凝土，磨损率为 6.2%，500号混凝土为 4.5%。

提高混凝土耐磨性的措施：（1）选择耐磨性好的水泥；（2）选用坚硬的岩石做集料；鉴于粒径大的石子容易剥落，故应选用最大粒径不超过 20 毫米；细集料不宜采用细砂；（3）提高混凝土的密实度、强度和集料与水泥石间的粘结力，降低水灰比，减少水泥用量；（4）尽量减少混凝土泌水现象。在有泌水时，必须推迟混凝土表面修整时间，使水分充分蒸发掉；（5）在拌和混凝土时掺加引气剂；（6）进行湿润养护，并尽可能延长养护时间；（7）对混凝土表面进行处理（如真空脱水、水磨石处理、环氧树脂浸渍等），可显著提高混凝土耐磨性能。

与混凝土耐久性有关的性能还有耐热性、碳化性能等，这里不一一讲述。目前对耐久性的许多有关影响因素和作用机理还不十分清楚，只有将各种破坏因素和作用机理研究清楚，才可能针对性的提出根本性的解决办法，以提高混凝土的耐久性。

混凝土中的钢筋锈蚀

张 敏 虹 (上海市建筑科学研究所)

最常见的钢筋混凝土的破坏往往是由于钢筋锈蚀所引起的,混凝土中的钢筋锈蚀并非一般的直接氧化所致,而是一种间接氧化作用——电化学反应的结果。

一、混凝土对钢筋的保护作用

(一) 混凝土的保护层

混凝土的保护层是阻碍气、液体渗入的屏障,它的有效性取决于混凝土的质量,包括渗透性和保护层厚度等。

混凝土的渗透性主要与孔结构有关,混凝土的毛细孔数量少,混凝土的渗透性就小,有害气、液体就不易进入。图1是水泥石的透水系数与毛细孔孔隙率的关系,由图可见,渗透系数随毛细孔含量的增长而显著增加,当毛细孔率少于20%时,渗透系数已经相当小。另外,混凝土的渗透性小,其电阻就大,可减少电化腐蚀过程中的电流,结果腐蚀速度就慢。图2是水灰比和电阻的关系,当水灰比从0.7降到0.5时,砂浆的电阻增加约一倍,混凝土的电阻增加约60%。

混凝土的保护层厚,有害气、液体渗入到达钢筋表面的距离和时间就长,而且对开裂剥落的阻力就大,因此适当的保护层是十分重要的。

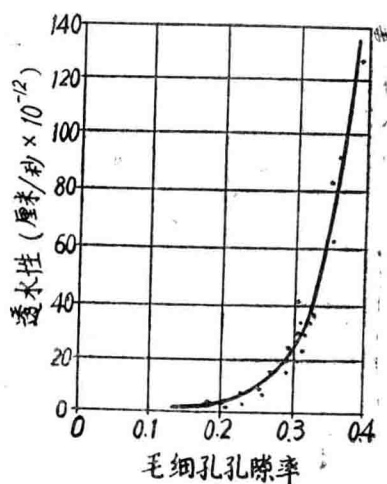


图1 水泥石的透水系数与毛细孔孔隙率的关系

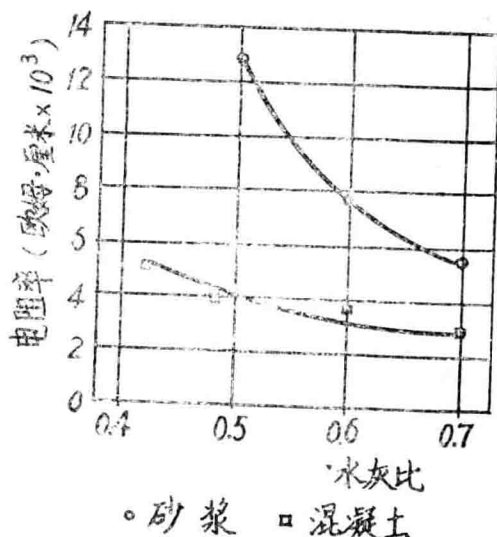


图2 水灰比对电阻率的影响