

文章编号:1000-582X(2005)06-0057-03

粉煤灰水泥的护筋性探讨*

吴建华,蒲心诚,刘芳,王冲

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:在使用粉煤灰水泥时,常常担心粉煤灰水泥因二次水化反应消耗掉水泥水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使粉煤灰水泥的护筋性欠佳.通过测试掺入粉煤灰的水泥水化28 d的pH值,可以看出即使是粉煤灰掺量在70%时,其水化28 d的pH值也大于11.5,不会导致粉煤灰水泥的碱度过低,影响其护筋性.采用浸烘循环法直接测试粉煤灰水泥在粉煤灰掺量为50%、60%时的护筋性,经过30次的循环,胶砂试件中钢筋的失重率与硅酸盐水泥处于同一水平.试验结果表明,粉煤灰水泥具有良好的护筋性.

关键词:粉煤灰水泥;碳化;碱度

中图分类号:TU502

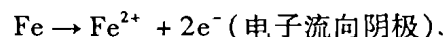
文献标识码:A

在人们的传统观念中,总是认为钢筋混凝土结构是由最为耐久的混凝土材料浇注而成,虽然钢筋容易腐蚀,但有混凝土保护层,钢筋就不会发生锈蚀.因此,对钢筋混凝土结构的使用寿命期望值较高,从而忽视了钢筋混凝土结构的耐久性问题,对钢筋混凝土结构耐久性的研究相对滞后,为此付出了巨大的代价.近年来由于混凝土的耐久性不足而造成的建筑物破坏和维修事例有增无减,由此混凝土与钢筋混凝土的耐久性,成为水泥和混凝土科学面临的重要问题.

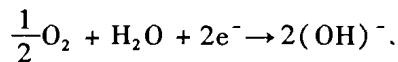
1 混凝土中钢筋腐蚀的机理及粉煤灰混凝土的特性

混凝土是一种多孔体,在混凝土中钢筋是不能绝对的与外界隔离,当混凝土具有一定的湿度时,孔隙中的水分溶解水泥所含的碱质(NaOH 、 KOH),以及水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成饱和溶液,其pH值一般在12~14之间^[1],在这种高碱性的溶液中钢筋表面就会产生一种充分保护钢筋的钝化膜.当空气中的二氧化碳通过混凝土的孔隙并逐渐侵入到混凝土内部时,能与混凝土孔隙溶液中的氢氧化钙反应产生碳酸钙和水,此时孔隙中溶液的pH值将要降低.当pH值降到一定值时(以恒电流阳极极化曲线测得pH值在11.42~11.17之间时)^[2-3],钢筋表面钝化膜被破坏,钢筋开始锈蚀,这种锈蚀属于电化学腐蚀.

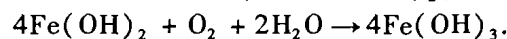
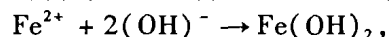
由于钢筋中含有杂质,造成在钢筋表面各处电位不一致,形成电位差,于是在钢筋表面构成微电池.在微电池中的阳极区发生阳极反应,金属不断失去电子,金属离子溶解到溶液中去.



在微电池的阴极区发生阴极过程,得到电子.也就是氧的极化过程,氧通过混凝土保护层,到达钢筋表面,氧在阳极区得到电子,产生氢氧根离子.



阳极过程产生的 Fe^{2+} 和阴极区产生的 OH^- 离子在向混凝土保护层的孔隙扩散过程中相遇而产生氢氧化亚铁,再继续氧化生成氢氧化铁——铁锈.



当钢筋处于pH值高的混凝土孔隙溶液中时,由于钢筋阳极区具有致密的钝化膜,使上述阳极过程难以进行,所以钢筋不会锈蚀.但是一旦碳化深度达到钢筋表面,使钢筋周围的碱度降低到临界值以下,破坏了钢筋表面钝化膜,上述钢筋阳极过程得以继续进行.若混凝土具有适当湿度,同时氧也可以扩散到钢筋的阴极区,而混凝土又不太干燥,电阻率并不太高时,钢筋完全具备了上述电化学腐蚀的条件.

混凝土中钢筋电化学腐蚀速度取决于3个因素:

- 1) 钝化膜是否破坏、是否有 Cl^- 侵入、介质pH值是否降低,这是决定阳极过程能否进行的关键;
 - 2) 通氧条件的难易,决定阴极过程的受阻还是畅通;
 - 3) 混凝土的导电性的高低取决于混凝土的湿度.
- 若以上3个因素都未加控制,则钢筋腐蚀速度加剧,若3个因素中有一个得以控制,就能阻止钢筋电化学腐蚀的进行.

* 收稿日期:2005-02-18

基金项目:建设部八五科研资助项目

作者简介:吴建华(1963-),女,重庆涪陵人,重庆大学讲师,博士研究生,从事建筑材料研究.

一般认为粉煤灰水泥不利于保护钢筋,其理由有以下4点:

1) 由于粉煤灰的火山灰反应,能使钢筋周围水泥浆体的碱度降低,而且容易碳化,这些都会影响钢筋钝化膜的稳定性;

2) 粉煤灰中含有能导致钢筋锈蚀的硫化物、氯化物等有害物质;

3) 粉煤灰中碳分也容易导致钢筋锈蚀;

4) 粉煤灰容易引起杂散电流的电化学侵蚀。

多年来,国内外学者有针对性的试验研究和长期观察结果表明,关于硫化物、氯化物等有害物质,在各国粉煤灰的质量标准中都有各种有害物质的最大限量规定,而且比较严格,只要采用有质量控制和质量保证的产品粉煤灰,就不必担心这些有害物质的危害。关于碳分影响的结论认为产品粉煤灰中碳粒主要是惰性的焦碳粉末对钢筋锈蚀并无直接影响,而且通过标准规范中对烧失量的限制,不至于降低粉煤灰的品位和使用价值。至于碳分可能增加混凝土的导电性问题,综述结论认为:只要烧失量在限制范围内,且碳分在混凝土中分散均匀,其影响是很小的。关于杂散电流引起钢筋锈蚀问题,近年来研究的结论是粉煤灰不但无害,而且粉煤灰的掺入可以增强混凝土抵抗杂散电流对钢筋的锈蚀作用。北京建材研究所在《粉煤灰对混凝土杂散电流腐蚀的抑制作用》一文中指出^[3]:粉煤灰用作水泥掺和料,取代30%以上的水泥熟料,同时控制用水量,可以显著地抑制杂散电流腐蚀。因此,可以说以上3个不利因素,在技术上已经肯定可以排除,剩下的就是碱度降低和碳化加速问题。

2 试验原材料及方法

2.1 原材料

粉煤灰:为重庆电厂干排灰,其化学组成见表1。

表1 粉煤灰的化学组成 %

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	TiO	SO ₃	烧失量
3.56	42.85	12.88	25.84	0.96	2.94	1.43	7.8

熟料:采用盐井水泥厂生产的熟料,与3%的石膏共同磨细得到硅酸盐水泥,其化学组成及技术指标如表2、表3。

表2 熟料的化学组成 %

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO	SO ₃	烧失量
21.48	4.29	5.92	63.39	0.98	0.3	1.82	1.54

表3 硅酸盐水泥的技术指标

筛余量 (0.08 mm 筛)/%	标准稠度 用水量/%	安定性	初凝时间 /min	终凝时间 /min
8.9	27	良好	90	140

外加剂:萘系减水剂。

石膏:产地璧山, CaSO₄ 含量为75.7%。

砂:标准砂。

水:自来水。

2.2 试验方法

测试粉煤灰水泥胶砂试件标准养护28 d的碱度;

采用浸烘循环方法对钢筋进行加速锈蚀试验。

3 试验结果及讨论

3.1 粉煤灰水泥的碱度

混凝土中的碱来自各个组成成分:水、水泥、集料、化学外加剂及矿物外加剂。各个组成成分中碱的存在形式也不一样,混凝土中的碱是由固相、液相和气相组成的。固相主要由水泥及掺和料水化产物和集料组成;液相就是存在于极细孔隙中的含有多种离子的水溶液,即所谓的孔溶液;气相则是分布于混凝土中的大小不等的气孔。混凝土中的碱,一部分存在于固相中,另一部分存在于液相中,即孔溶液中。

其中水泥的碱主要由生产水泥的原料粘土和燃料煤引入^[4]。水泥中的碱一部分以硫酸盐(K₂SO₄, Na₂SO₄, 3K₂SO₄·Na₂SO₄, 2CaSO₄·K₂SO₄)及碳酸盐(K₂CO₃, Na₂CO₃)的形式存在,另一部分则固溶在熟料矿物中,如KC₂₃S₁₂, NC₂₃·S₁₂, KC₈A₃, NC₈A₃。水泥水化后,硫酸盐及碳酸盐形式的碱很快就会溶解在水中,而固溶在熟料中的碱则随着矿物水化的进行而慢慢地溶入水中,同时溶入水中的碱又有部分被水化产物所吸收。

当混凝土采用硅酸盐水泥作胶结料时,在混凝土孔隙中是碱度很高的Ca(OH)₂饱和溶液,其pH值在12.4以上,溶液中还有K₂O、Na₂O,所以pH值可超过13.2。在这种介质条件下,钢筋表面氧化,生成一层厚度为(2~6)×10⁻³ μm的水化氧化膜γ-Fe₂O₃·nH₂O^[5],这层膜很致密,牢固地吸附在钢筋表面上,使其难以进行电化学反应。从电化学动力学角度看,钢筋处于钝化状态,不发生锈蚀。

在粉煤灰水泥中,首先是水泥颗粒水化产生Ca(OH)₂,然后粉煤灰与Ca(OH)₂反应形成水化产物C-S-H凝胶,此反应叫“火山灰反应”^[6]。由于火山灰反应中消耗掉大量的Ca(OH)₂,所以粉煤灰水泥中Ca(OH)₂含量要比硅酸盐水泥少,为了了解其变化规律则采用ASTM C311溶出法测试粉煤灰水泥的碱度。

试验中粉煤灰水泥的粉煤灰掺量从0增加到70%,以测试粉煤灰水泥中粉煤灰掺量的变化对粉煤灰水泥碱度的影响,其结果见表4。

表4 粉煤灰水泥胶砂试件标准养护28 d的碱度

粉煤灰水泥的配比/%			pH 值
熟料	粉煤灰	外加剂	
96	0	4	12.56
65	30	5	12.54
55	40	5	12.46
45	50	5	12.24
35	60	5	12.15
25	70	5	12.06

由表4可见,粉煤灰掺量增大时,水泥的pH值依次降低,但即使是在粉煤灰掺量达到70%时,pH值也在12以上(>11.5)。

3.2 钢筋加速锈蚀试验

为了更直接测试粉煤灰水泥的护筋性,采用浸烘

循环方法对钢筋进行加速锈蚀试验,试验方法如下:

洁净钢筋表面:先将钢筋用稀盐酸溶液清洗,然后用稀NaOH溶液中和,并涂上乙醚,干燥后称重G。

试件成型:试件大小为40 mm×40 mm×160 mm,钢筋在试件中的埋设如图1。

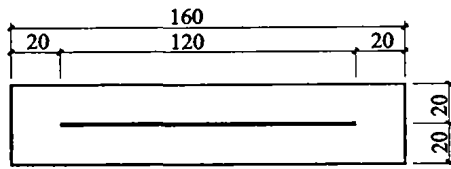


图1 钢筋埋设示意图

浸烘循环制度:60℃烘干12 h,冷却1 h,然后用自来水浸泡10 h,晾干1 h完成一次循环.共循环30次。

试件破型后取出钢筋并进行表面除锈处理,方法与前相同,干燥,称重G₁。

计算钢筋锈蚀失重率G':

$$G' = \frac{G - G_1}{G} \times 100\%$$

试验的关键在埋设钢筋时,一定要让钢筋位于试件的中间。

浸烘循环试验结果见表5。

表5 加速钢筋锈蚀试验结果

编号	熟料/%	粉煤灰/%	石膏/%	复合外加剂/%	试验前钢筋平均重量/g	试验后钢筋平均重量/g	钢筋锈蚀后平均重量损失/g	失重率/%
SY	94.5	0	3	2.5	9.530 8	9.524 7	0.005 9	0.062
D5	44.5	50	3	2.5	9.372 1	9.364 8	0.007 3	0.078
D6	34.5	60	3	2.5	9.414 3	9.406 8	0.075 0	0.085

说明:表中平均值为6个试件平均所得。

从表5中可以看出,经过30次循环,硅酸盐水泥胶砂试件中钢筋的失重率为0.062%;粉煤灰水泥中粉煤灰掺量为50%、60%时,试件中钢筋的失重率为0.078%、0.085%,粉煤灰水泥的失重率约大于硅酸盐水泥,但基本处于同一水平。

4 结论

由此可见,虽然粉煤灰水泥在水化过程中,由于粉煤灰的掺入使Ca(OH)₂的含量有一定的减少,但只要Ca(OH)₂不被析出或中和,粉煤灰的掺入不会在实质上改变钢筋表面的钝化膜存在所需的碱性环境(pH > 11.5)。浸烘循环试验证明,粉煤灰水泥具有良好的护筋性。

参考文献:

- [1] 沈旦申,冒镇恶. 粉煤灰优质混凝土[M]. 上海:上海科学技术出版社,1992.
- [2] 沈旦申,冒镇恶. 混凝土与钢筋混凝土耐久性技术讲座文集[C]. 上海:上海市建筑学会、上海市土木工程学会、上海市机电工程学会,1984.
- [3] 沈旦申,吴正严,杨云凌. 粉煤灰利用技术学术会议论文集[C]. 上海:中国建筑学会建筑材料学术委员会粉煤灰学组,1984.
- [4] 封孝信,冯乃谦. 水泥及混凝土中的有害碱与无害碱[J]. 混凝土,2000,(10):3-7.
- [5] 彭观良,马保国,胡曙光. 粉煤灰高性能混凝土的护筋性[J]. 武汉工业大学学报,2000,22(5):8-11.
- [6] TAYLOR H F. Cement Chemistry[M]. 2nd Edition. London: Thomss Teldord, 1997.

Property of Protecting Reinforcing Steel Bar in Fly Ash Cement

WU Jian-hua, PU Xin-cheng, LIU Fang, WANG Chong

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: When using fly ash cement, it is often worried about that the property of protecting reinforcing steel bar is insufficient, because the reaction will use up the Ca(OH)₂ in the hydrated product. By testing the value of pH of fly ash cement hydrated 28 days later with the dosage of fly ash from 0~70%, it can be found that the value of pH of fly ash cement is bigger than 11.5 even hydrated 28 days, so it does not result in the alkalinity of fly ash cement too low consequently influencing the property of protecting reinforcing steel bar. The authors test directly the properties of protecting reinforcing steel bar of fly ash cement with the dosages of fly ash which are 50%, 60% respectively. By utilizing the method wetting-drying cycle shows the ratio of weightless in specimen made of cement-sand is the same as in specimen made of Portland cement after 30 cycles.

Key words: fly ash cement; carbonization; alkalinity