

混凝土结构中钢筋的腐蚀与防护

刘志前,王 伟,张茂峰,秦利萍

(重庆交通大学土木建筑学院,重庆 400074)

摘要:研究了目前我国钢筋混凝土耐久性失效的主要原因,分析了钢筋在未开裂和裂缝状态下的锈蚀机理以及影响钢筋锈蚀的主要因素,提出了混凝土结构中钢筋的抗腐蚀对策,为增强结构耐久性,延长使用寿命打下了基础。

关键词:钢筋混凝土;耐久性;腐蚀;对策

中图分类号:TU375

文献标识码:A

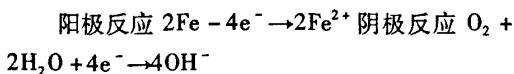
文章编号:1671-5322(2008)02-0061-04

在建筑材料和结构中,钢筋混凝土是比较耐久的,在正常环境下,能够达到长期使用的目的。然而,在腐蚀的环境和介质中,钢筋混凝土却能被过早的破坏,这些破坏都是钢筋锈蚀引起的。腐蚀环境是广泛存在的,在腐蚀环境中结构物不能耐久,出现未老先衰的现象,因此,从经济利益和安全出发,钢筋锈蚀破坏的危害性、修复工作的重要性越来越引起世人的重视。

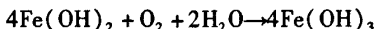
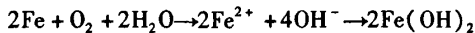
1 对钢筋锈蚀的分析^[1]

1.1 钢筋的腐蚀——电化学反应过程

钢筋混凝土结构中的钢筋腐蚀主要是电化学腐蚀,这是由于混凝土空隙中的水分通常以饱和的氢氧化钙的溶液形式存在,其中还含有一些氢氧化钠和氢氧化钙,pH值为12.5。在这样的强碱性的环境中,钢筋表面形成钝化膜,它是厚度为 $2 \times 10^{-9} - 6 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的水合氧化物($n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$),阻止钢筋进一步腐蚀。但是,当钢筋表面的钝化膜受到破坏,成为活化态时,钢筋就容易腐蚀。呈活化态的钢筋表面所发生的腐蚀反应的电化学机理是,当钢筋表面有水分存在时,就发生铁电离的阳极反应和溶液中氧还原的阴极反应,相互以等速度进行,其反应式如下:



腐蚀过程的全反应是阳极反应和阴极反应的组合,在钢筋表面析出氢氧化亚铁,其反应式为



该化合物被溶解氧化后生成氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,并进一步生成 $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (红锈),一部分氧化不完全的变成 Fe_3O_4 (黑锈),在钢筋表面形成锈层。红锈体积可大到原来体积的4倍,黑锈体积可大到原来的2倍。铁锈体积膨胀,对周围混凝土产生压力,将使混凝土沿钢筋方向开裂,进而使保护层成片脱落,而裂缝及保护层的剥落又进一步导致钢筋更剧烈的腐蚀。

1.2 裂缝状态下钢筋的腐蚀

当混凝土结构出现横向裂缝时,根据电化腐蚀机理,裂缝处的钢筋表现为阴极,氧气主要是通过未裂区混凝土传递到阴极。根据电化学作用原理,钢筋锈蚀须具备4个条件:(1)钢筋表面要有电势差;(2)除钢筋外,阴极和阳极之间要有电介质联系,这就意味着混凝土必须具有相当的湿度,有氯离子时,导电性显著增加;(3)在阳极金属表面要处于活化状态;(4)氧气能从混凝土表面扩散到阴极活化钢筋表面,有足够的氧生成氢氧根离子。

对裂缝处的钢筋,在一般大气条件下,条件(1)、(2)是具备的;从客观上讲,裂缝处是阳极,混凝土未开裂处是阴极,由于裂缝处钢筋暴露于空气中,钢筋失去混凝土的钝化而处于活化状态,因此,条件(3)也是具备的;至于条件(4),氧的扩散速度越大,钢筋腐蚀越快。因此腐蚀的速度取

收稿日期:2008-02-27

作者简介:刘志前(1981-),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要研究方向为路面材料再生利用技术。

决于混凝土的密实度及保护层厚度,混凝土密实度越差,腐蚀速度越大。

2 影响钢筋腐蚀的主要因素

混凝土中钢筋锈蚀的影响因素有:混凝土的密实度、混凝土保护层厚度、混凝土碳化、氯离子侵入等。在这些因素中,混凝土保护层的碳化和氯离子侵入是造成钢筋锈蚀的主要原因。

2.1 混凝土碳化、侵蚀气体和介质的侵入

空气中的二氧化碳通过混凝土空隙扩散并和混凝土中的氢氧化钙产生中和作用(碳化),导致混凝土碱性下降。碳化是介质与混凝土相互作用的一种很广泛的形式,最典型的例子是空气中的 CO_2 渗入,与孔隙中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成 CaCO_3 ,使 pH 值下降。当 pH 值 < 11.5 时,钝化膜就开始不稳定;当 pH 值降低到 9 左右时,钢筋表面的钝化膜遭到破坏,钢筋开始腐蚀。混凝土结构的碳酸盐化是一个缓慢的过程,其速率取决于二氧化碳穿透混凝土的渗透速率,渗透速率很大程度上取决于混凝土的空隙率和渗透性。调查资料表明:密实度好的混凝土碳化深度仅局限在表面;而密实度差的混凝土,则碳化深度就大。理论分析和实验分析表明,在大气环境下,混凝土的碳化深度与时间的关系为: $X = (2C \cdot D_k \cdot b^{-1} \cdot t)^{1/2} = K(t)^{1/2}$

式中, X —碳化深度;

D_k — CO_2 的扩散系数;

C —混凝土表面 CO_2 的浓度;

B —单位体积混凝土碳化所需的 CO_2 的量;

K —混凝土碳化系数,与结构所处的自然环境和环境、水泥品种、结构混凝土质量及混凝土早期养护条件有关;

t —混凝土暴露时间(年)。

2.2 混凝土中 Cl^- 含量对钢筋锈蚀的影响^[2]

氯离子很容易引起钢筋锈蚀,有 3 种理论解释氯离子锈蚀的电化学作用。

(1)氧化膜理论——钢筋在碱性介质中生成氧化膜,可以保护钢筋不受侵蚀,氯离子比其它离子(例如硫酸根离子)更容易通过膜的缺陷或孔隙穿透氧化膜。另一种意见认为氯离子能分散氧化膜使之更宜穿透,引起锈蚀。

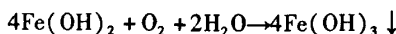
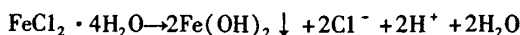
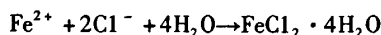
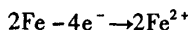
(2)吸附理论——氯离子吸附于钢筋表面,促进金属离子的水化,因而使金属更容易溶解。

(3)过渡络合物理论——按照这个理论,氯

离子生成氯化铁,氯化铁自阳极扩散从而破坏 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 保护层,使腐蚀继续进行。氯化铁在电极不远处转化为氢氧化铁沉淀,氯离子自阳极传导更多的铁离子。

至于氯离子的由来,一方面, Cl^- 可能是随混凝土组成材料(水泥、砂、石、外加剂)进入的,如在冬季施工,为提高混凝土抗冻性而掺入氯盐、海砂拌制混凝土等;另一方面, Cl^- 是在混凝土硬化后经其孔隙由外界渗入的,如遭受海水侵蚀的海岸混凝土构筑物,冬季在混凝土路面上喷洒盐水防止路面冰冻,游泳池用氯气消毒等。当混凝土构件长期处于上述环境时,氯离子就会通过混凝土中的气孔,随水进入混凝土的内部,最终会接触钢筋并开始积累。当氯离子达到临界浓度后,在足够的氧气和水分条件下引起腐蚀的发生(氯离子的临界浓度与钢筋周围混凝土的碱度有关,碱度愈高,氯离子临界浓度值愈大,通常用氯离子和氢氧根离子的浓度比值来表示氯离子临界浓度,当混凝土含有氯离子 $\text{Cl}^- / \text{OH}^-$ 大于 0.6 时,钝化膜成为可渗透性的和不稳定的,即使 pH 值仍然大于 11.5,钝化膜也被破坏了)。能引发钢筋锈蚀的氯离子含量相当低,有很多法规及规范对氯离子的含量进行了规定,美国混凝土协会出版物 ACI 222R—96《混凝土内金属的腐蚀》,建议新结构氯离子含量(质量分数)的上限为:(1)预应力混凝土 0.08%;(2)潮湿条件下的钢筋混凝土 0.10%;(3)干燥条件下的钢筋混凝土 0.20%。

现场的经验及研究表明,对于受氯离子污染的已建结构,0.026% 的氯离子浓度足以破坏钝化膜而引起钢筋的破坏。其反应最终产物氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,即是铁锈,主要反应式如下。



3 钢筋腐蚀对结构受力的影响

在钢筋混凝土结构内,钢筋受到周围混凝土的保护,一般不腐蚀。但当保护层破坏或保护层厚度不足时,钢筋在一定条件下将产生腐蚀,钢筋腐蚀对结构受力影响变化过程如下表所示:^[3]

总的说来,由于钢筋与混凝土交界面上钢筋锈胀力的存在,导致混凝土产生顺筋裂缝,甚至使

表1 截面面积损失率对结构受力的影响
Table 1 The loss of cross-section of the structure of the force of impact

截面损失率 ρ_s	力学性能的影响
1%	表面只有浮锈,力学性能没有影响
$\leq 5\%$	应力-应变曲线没有明显的屈服点,抗拉强度和屈服强度仍可认为与母材相同,承载能力计算则需考虑截面的折减。
5%~10%	抗拉强度和屈服强度均开始降低。
10%~60%	严重的腐蚀,屈服点已不明显,各项力学性能严重下降。
60%	构件承载能力降到与未配筋的构件相近。

混凝土保护层剥落,使构件截面有效面积减小,更重要的是使钢筋与混凝土间粘接性能退化;同时,由于钢筋锈损,其截面面积减小,延性降低,力学性能退化,使结构或构件受到不同程度的损伤。混凝土中钢筋锈蚀会使构件的承载力下降,使结构的性能劣化。

4 防腐措施

防止钢筋腐蚀的技术措施有多种,归纳起来可分为两大类:第1类是内部措施,主要是提高混凝土及其钢筋自身的防护能力,如采用高性能混凝土和特种钢筋(如不锈钢钢筋);第2类被称作外部措施,主要包括混凝土外涂层、钢筋涂层、阴极保护及钢筋缓蚀剂。此两大类措施各有特点与利弊,提高混凝土自身对钢筋的保护能力,是最根本的防护原则。下面介绍几种外部措施:

4.1 混凝土外涂层

(1) 聚合物改性水泥砂浆。这是近年来发展起来的新型混凝土覆面材料,聚合物大都以乳液形式掺入水泥砂浆中,大大提高了砂浆层密实性和粘接力,其耐久性可与基体混凝土保持一致。我国已有丙乳砂浆、氯丁乳砂浆等品种,近年来又出现了一些新的品种,如冶金部建筑研究总院研制的FC-01、RP-W系列防腐砂浆。聚合物改性水泥砂浆层主要用于各种盐类存在的(氯盐、硫酸盐)强腐蚀环境,如工业建筑、盐碱地建筑、海洋工程等,而且大量用于已有建筑物的修复工程。但聚合物水泥砂浆毕竟是水泥基材料,原则上是不耐酸的。因此不适宜在较强的酸性环境中采用。

(2) 渗透性涂层。渗透性涂层在混凝土表面涂覆后,可与混凝土组分起化学作用并堵塞孔隙,或自行聚合形成连续性憎水膜。渗透性涂层材料

可深入混凝土内部3~5 mm,形成一个特殊的防护层,能有效地阻止外界环境中腐蚀介质进入混凝土中,从而保护钢筋免受腐蚀。还有一种与渗透性涂层既类似又有区别的涂层叫浸渍型涂层。这类浸渍型涂层是用聚合物单体以浸渍的方法渗入混凝土中,并在其内聚合,形成一层不透水的保护层,这类浸渍型涂层只适用于小型构件。

(3) 混凝土表面涂层。在钢筋混凝土结构物表面,使用耐蚀涂层防止有害介质的渗入,保持混凝土碱度及其结构,以达到防止钢筋混凝土破坏的目的,这也是有效而常用的方法之一。在小范围强腐蚀环境中,采取表面涂层防护措施是首选方案。

4.2 环氧涂层钢筋^[4]

目前镀锌钢筋、包铜钢筋已很少使用,合金钢筋(耐蚀钢筋)得到一定发展,特别是环氧涂层钢筋,被确认为钢筋防腐的有效措施之一。环氧粉末的独特性能与静电喷涂工艺技术的发展,能保证涂层与基体钢筋的良好粘结,抗拉、抗弯和短半径180℃弯曲仍不出现裂缝的性能,这都是其他涂层难以达到的。环氧树脂粉末涂层还具有极强的耐化学侵蚀的性能,并且涂层具有不渗透性,因此能阻止腐蚀介质如水、氧、氯气等化学成分与钢筋接触,有效地保护了钢筋,使其抗氧腐蚀寿命至少延长50年。环氧树脂粉末涂层还能长期经受混凝土的高碱性环境而不破坏。然而,在工程使用中也发现了它的不足。环氧涂层钢筋的主要问题集中在钢筋表面涂层的完整性上。试验与实践表明,如果涂层不完整,有孔洞、龟裂等质量缺陷,在腐蚀环境下,钢筋就会被腐蚀,而且在涂层不完整的缺陷处,钢筋发生局部腐蚀的速度比无涂层的钢筋还要快。因此环氧涂层钢筋的关键问题,是在生产和使用过程中如何消除涂层质量缺陷。

4.3 阴极保护

阴极保护是保护钢筋的有效措施之一。钢筋的氯离子腐蚀实质上是电化学腐蚀。因此可以采用外加电流或牺牲阳极的阴极保护方法,给钢筋提供较高的负电压,使钢筋的电位处于负极(阴极),钢筋的电位降低到阳极开路电压之下,从而有效地保证了钢筋混凝土内的钢筋。另外,在电场的作用下,带负电的氯离子可向阳极(混凝土表面)迁移,等于从钢筋表面除掉氯离子,这对于钢筋的防护十分有利。

4.4 钢筋缓蚀剂

钢筋缓蚀剂被确认为是钢筋防护的长期有效的措施之一。它与其它混凝土外加剂不同,它是通过抑制混凝土与钢筋界面孔溶液中发生的阳极或阴极电化学腐蚀反应来保护钢筋。缓蚀剂的一般原理是缓蚀剂直接参与界面化学反应,使钢筋表面形成氧化物的钝化膜,或者吸附在钢筋表面形成阻凝层,或者两种机理兼而有之。早期使用的钢筋缓蚀剂主要有苯甲酸钠、重铬酸钾、硅酸钠、苯甲酸钠、氨水、二环己胺亚硝酸盐和各种亚硝酸盐等。许多对比性研究表明,亚硝酸盐的缓蚀效果比其他无机盐要好。但由于其可能引起“碱集料反应”而对混凝土性能有不利影响,并对人体有致癌的作用,现已很少使用。亚硝酸钙具有缓蚀效率高,对混凝土无劣化作用且价格低廉,但应注意其毒性及孔蚀危险。因此在使用钢筋缓蚀剂必须注意以下问题^[5-6]:

(1)不宜在酸性环境中使用。试验表明,当环境的 pH 值较低时,缓蚀剂的效果大大降低;(2)在特殊腐蚀条件下,依靠钢筋缓蚀剂不能实现长期保护的目的,有时需要与外涂层或环氧涂层钢筋等联合使用;(3)钢筋缓蚀剂的成分大都是化学物质,有些品种不宜在饮用水系统中使用。

5 结论

(1)混凝土中的钢筋腐蚀是目前混凝土耐久

性大课题中的一个难点,混凝土中的钢筋在各种侵蚀性介质作用下的腐蚀可归为化学腐蚀和电化学腐蚀。不同条件下,腐蚀的机理、程度也不同。

(2)在结构的承载力评估中必须充分考虑因钢筋腐蚀导致钢筋与混凝土之间粘结性能退化而使结构发生破坏的形态。

(3)在开裂出现前,主要是由于腐蚀性的物质由混凝土扩散到钢筋导致其腐蚀,因此,应严格控制混凝土的施工质量,以保证其密实度。裂缝出现后由于腐蚀气体可以直接腐蚀混凝土中的钢筋,而由于普通混凝土结构允许带裂缝工作,因此,必须对结构采取有效的防腐措施,如提高混凝土保护层密实度和钢筋的表面覆盖等。

虽然目前国内外已经在受腐蚀钢筋混凝土结构的性能方面开展了一些研究,做了不同腐蚀情况下钢筋混凝土受弯构件、大小偏心受压构件、钢筋与混凝土粘接试件的试验等,并进行过一些有限元分析,得出了构件承载力和变形性能随钢筋腐蚀量的增加而不同程度降低的结论。但是对受腐蚀钢筋混凝土结构抗剪性能、动力性能的研究仍然极少,特别是对受腐蚀钢筋混凝土结构疲劳性能的研究。

参考文献:

- [1] 李琮琦. 混凝土中钢筋锈蚀的研究进展[J]. 建筑技术开发, 2002, 29(7): 7-9.
- [2] 刘秉京. 混凝土技术[M]. 北京: 人交通出版, 1998.
- [3] 赵国藩, 金伟良, 贡金鑫, 等. 结构可靠度理论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [4] 刘杨, 冯洪臣. 混凝土钢筋的腐蚀以及阴极保护[J]. 防腐蚀, 2004(6): 52-53.
- [5] 黄祖娟. 钢筋混凝土结构中钢筋的腐蚀与防护[J]. 石油化工设备技术, 2006, 27(5): 51-54.
- [6] 贾红梅. 混凝土中钢筋锈蚀的研究[J]. 中国安全科学学报, 2005, 15(5): 57-58.

Corrosion and Protection of the Steel in Concrete Structure

LIU Zhi-qian, WANG Wei, ZHANG Mao-feng, QIN Li-ping

(School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The paper has studied the main reasons of the current failure about the reinforced concrete durability, analyzed the corrosion mechanism of the steel under cracks or not and the main effect factors to the steel corrosion, put forward some measures to forbid reinforced in the concrete structure from being corroded and laid the foundation to the durability of the structure and workability of the service life.

Keywords: the reinforced concrete; durability; corrosion; measures