

混凝土中几种无机相对钢筋腐蚀的影响

卜劲鸿 唐聿明 左 禹*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用 CaCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为原料,通过高温固相反应,分别制备了组成单一的无机相粉体 C3-S2、C3-A1 和 C4-A1-F1,以此来模拟混凝土无机相的主要成分。这 3 种粉体被分别浸泡到含有氯离子的混凝土孔隙模拟溶液中。针对浸泡实验的固液共存体系,分别做了钢筋的极化曲线测试、溶液相的氯离子浓度测试以及过滤产物的 XRD 晶相分析。分析结果表明,无机相粉体对钢筋起到减缓腐蚀的作用;溶液相中氯离子浓度随时间的延长均呈下降趋势,其中 C3-A1 和 C4-A1-F1 粉体对自由氯离子都有很强的结合能力;C3-A1 和 C4-A1-F1 粉体的过滤产物中均发现了 Friedel 盐相($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),而 C3-S2 粉体的过滤产物中没有发现含有氯离子的产物晶体相,表明 C3-A1 和 C4-A1-F1 粉体模拟的铝酸钙(C_3A)通过离子交换结合氯离子,而 C3-S2 粉体模拟的 C-S-H 凝胶相则通过物理吸附结合氯离子。

关键词: 混凝土;无机相;钢筋;氯离子;腐蚀

中图分类号: TG174

引 言

钢筋混凝土是建筑行业应用最广泛、使用量最大的工程结构材料。高性能的钢筋混凝土在实际工程应用中,不仅要求高强度,而且要求很高的耐久性和耐腐蚀性。据统计,由于混凝土内部的钢筋锈蚀而导致的结构失效破坏,已经成为影响钢筋混凝土使用寿命的最重要的因素之一。氯离子是导致混凝土结构中钢筋发生锈蚀的影响最严重的侵蚀性离子^[1-3]。混凝土中的氯离子可分成自由态氯离子与化合态氯离子,但只有自由态氯离子会破坏钢筋的钝化膜,化合态氯离子并不会引起钢筋的锈蚀。通常工程上规定混凝土中氯离子浓度应不得高于 0.2% (质量分数),不过由于该值缺乏理论依据,一些学者提出了 Cl^- 和 OH^- 的浓度比例限定值 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] > 0.6$ 时,可能发生钢筋的锈蚀^[3]。因此,必须根据混凝土水泥浆中的碱含量来确定氯离子的临界阈值 CTL(chloride threshold level)。

水泥无机相凝胶材料作为混凝土中最重要的成分,可以为其中的钢筋提供很好的保护作用^[4-5],主

要体现在以下两个方面:(1) 由于水泥水化产物中含有的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质的作用,混凝土内部环境维持在一个很高的 pH 值范围之内,使钢筋处于钝化状态;(2) 水泥无机组成中的一些矿物成分,可以有效结合混凝土孔隙溶液中的自由态氯离子,将其转化为不会诱发钢筋去钝化和腐蚀破坏的化合态氯离子。

以往的研究多以建筑工程中大量使用的各型号水泥、各类粗细集料或者粉煤灰等矿物掺和料以及外加剂等为研究对象^[6-11],由于这些物质的成分较复杂,影响因素较多而不易清楚地说明哪种矿物相直接对钢筋的锈蚀起到保护作用。本文采用实验室化学合成的方法,用化学纯的药品制备组成单一的无机相粉体来模拟混凝土无机相的主要成分,并且通过固液共存的浸泡实验研究无机相对钢筋的保护效果及其作用原理。

1 实验部分

1.1 原材料

CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaF_2 , 化学纯,北京化学试剂公司。

1.2 无机相粉体的制备

3 种粉体原料配比分别为:① CaCO_3 - SiO_2 物质的量比为 3:2 (记作 C3-S2);② CaCO_3 - Al_2O_3 物质的量比为 3:1 (记作 C3-A1);③ CaCO_3 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 物

收稿日期: 2009-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(50731004)

第一作者: 男,1984 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zuoyu@mail.buct.edu.cn

质的量比为 4:1:1 (记作 C4-A1-F1)。助熔剂 CaF_2 与原料的总质量比为 1:10。

制备方法采用高温固相反应法:在马弗炉的空气气氛中加热至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),保持温度 60 min,再随炉自然冷却至室温。采用在陶瓷研钵当中手工仔细研磨的方法,将经过高温固相反应制得的无机相粉体磨至足够的细度。然后选用 1.18、0.50 和 0.25 mm 3 种筛目的标准筛,测试所得无机相粉体的粒径分布。

1.3 固液共存体系浸泡实验

分别将 C3-S2 粉体、C3-A1 粉体和 C4-A1-F1 粉体浸泡于用含有 0.08 mol/L NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,记为 1[#]、2[#]和 3[#]溶液。3 份溶液中浸泡的无机相粉体均为 10.0 g/100 mL,浸泡时间都在 180 h 以上,浸泡温度室温。

1.4 固液共存体系中钢筋的极化曲线测试

钢筋试样采用 $\Phi 1.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 柱体,酸洗除表面氧化物,砂纸打磨至光亮。一端圆柱面焊铜导线,环氧树脂涂封,留出 0.6 ~ 0.8 cm^2 的端面做工作面。

极化曲线测试采用 CS300 电化学测试系统,室温下,扫描起始电位为 -0.5 V (相对开路电位),扫描速率为 1 mV/s,扫描终止条件为电流密度大于 0.1 A/ cm^2 。三电极体系:工作电极为钢筋电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。

1.5 溶液相氯离子浓度的测试

测试所用工作电极为氯离子选择性电极 (型号 PCl-1,测量范围 $10^{-5} \sim 0.1\text{ mol/L}$),参比电极为双盐桥饱和甘汞电极,内盐桥为饱和 KCl,外盐桥为饱和 KNO_3 。采用 pH 计测量两电极间电势差。

首先配制不同氯离子浓度的标准溶液 (0.01、0.02、0.05 以及 0.08 mol/L),用氯离子选择性电极法分别测出其对应的电势值,以电势值对氯离子浓度的对数值作图,得到标准曲线 $E - \lg[\text{Cl}^-]$,如图 1 所示。

用线性拟合的方法得出线性方程:

$$E = A + B \lg[\text{Cl}^-] \tag{1}$$

式 (1) 中: $A = 28.78813 \pm 1.03998$, $B = -55.74094 \pm 0.66501$,据此,可由测得的电势值 E 计算出所对应的浓度值 $[\text{Cl}^-]$ 。

为了消除系统误差,在浸泡实验前测试了各组溶液相中的氯离子初始浓度和 pH 值,浸泡实验过程中,分别在不同时刻测试了各溶液相中的 $[\text{Cl}^-]$

以及相应的 pH 值。

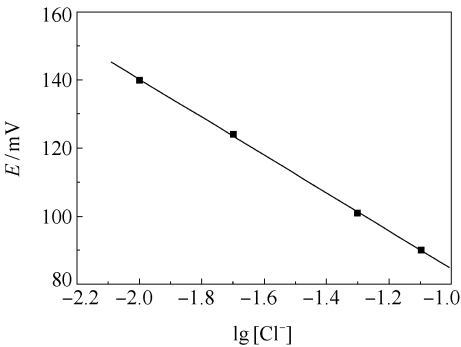


图 1 测试电极的电势值 E 与氯离子浓度 $[\text{Cl}^-]$ 关系的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of the potential of the test electrode vs. chloride ion concentration

1.6 过滤产物的 XRD 晶相分析

采用日本理学公司 RigaKu 生产的 D/Max 2500VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪对过滤产物做 XRD 晶相分析。所用 X 射线为 CuK_α 射线,波长 0.154056 nm。将待测粉体预先在石英研钵中研细,然后采用玻璃槽 - 盖玻片压片制样方法制备成待测的无机相粉末样品。X 射线采用广角扫描范围 ($5^\circ \sim 90^\circ$ 区间)。

2 结果与讨论

2.1 无机相粉体的粒径分布

无机相粉体按照粒径大小分为 4 个等级,如表 1 所示。

表 1 无机相粉体的粒径分布
Table 1 Grain size distribution of the inorganic powders

粒径范围/mm	粒径分布/%		
	C3-S2	C3-A1	C4-A1-F1
> 1.18	5.91	0.32	0.14
0.50 ~ 1.18	4.55	3.34	1.83
0.25 ~ 0.50	4.63	4.53	6.05
< 0.25	84.91	91.81	91.98

从表 1 可以看出,80% 或 90% 以上比例的无机相粉体颗粒粒径都在 0.25 mm 以下,这样的细度可以保证在后续的浸泡实验中粉体相与溶液相之间充分接触和反应。

2.2 钢筋的极化曲线测试

分别对不添加任何无机相粉体的空白溶液和添加 3 种无机相粉体的 1[#]、2[#]、3[#]固液共存体系中的钢

筋进行极化曲线测试,结果如图 2 所示。由图 2 可看出,与空白溶液相比,钢筋在添加了无机相粉体的固液共存体系中的腐蚀电位均有较大幅度正移,点蚀电位也有明显提高,维钝电流也有所减小。可见,无机相粉体可以提高钢筋的耐点蚀能力。

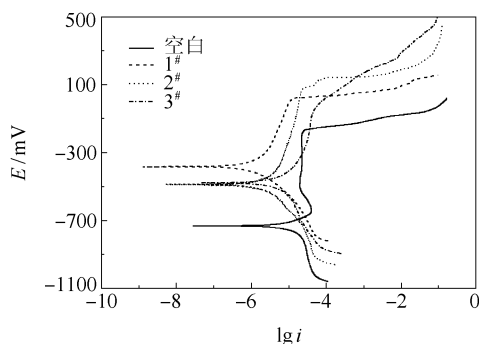


图 2 钢筋在空白溶液和 1[#]、2[#]、3[#]固液共存体系中的极化曲线

Fig. 2 Potentio-dynamic polarization curves of steel rebar electrodes in solid-liquid systems 1[#], 2[#] and 3[#] and the blank solution

2.3 溶液相氯离子浓度的变化情况

用氯离子选择性电极测试了整个浸泡实验过程中不同时刻各溶液相中的氯离子浓度,并记录相应的 pH 值,氯离子浓度变化趋势如图 3 所示,pH 值变化趋势如图 4 所示。

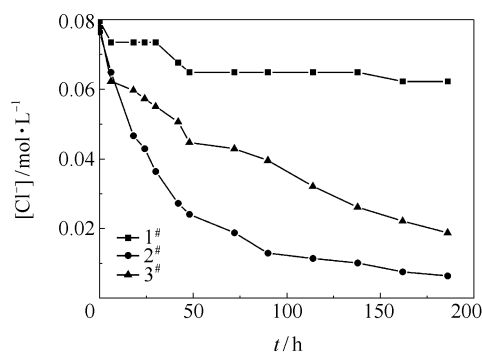


图 3 浸泡实验中 1[#]、2[#]和 3[#]溶液相中的氯离子浓度变化

Fig. 3 Changes of chloride ion concentrations in solutions 1[#], 2[#] and 3[#] during the immersion experiment

由图 3 可以看出,随着时间的延长,3 种溶液相中的氯离子浓度均呈下降趋势。其中,2[#]溶液相(该溶液中粉体为 C3-A1 粉体)中的氯离子浓度下降得最快,到 180 h 左右时基本达到稳定;3[#]溶液相(该溶液中粉体为 C4-A1-F1 粉体)中氯离子浓度下降较快,到 180 h 时氯离子浓度仍有继续下降的趋势;

1[#]溶液相(该溶液相中粉体为 C3-S2 粉体)中的氯离子浓度下降得最慢,且到 50 h 左右时已基本达到稳定,此后进一步下降的程度非常小。由此可以得出结论,除 C3-S2 粉体外,C3-A1 粉体和 C4-A1-F1 粉体对于自由氯离子都有很强的结合能力,相对而言,C3-A1 粉体对氯离子的结合能力更强些,C4-A1-F1 粉体的结合稍慢些。这一结果预示,C3-A1 粉体和 C4-A1-F1 粉体中均含有的铝酸钙(C_3A , $3CaO \cdot Al_2O_3$)是对氯离子结合作用贡献最大的无机相。

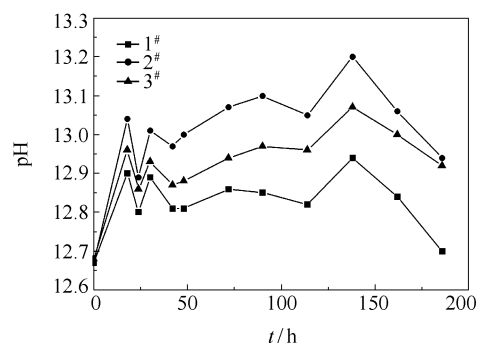


图 4 浸泡实验中 1[#]、2[#]和 3[#]溶液相中的 pH 值变化

Fig. 4 Changes of pH values in solutions 1[#], 2[#] and 3[#] during the immersion experiment

从图 4 可以看出,各溶液相的初始 pH 值都在 12.7 以下,而在浸泡实验的前期直到 150 h 左右,各个溶液相的 pH 值均上升至 12.8 ~ 13.2 之间,产生这一现象的原因可能是熟料粉体中 OH^- 被溶液相溶解出来或者离子交换出所致。这种 OH^- 浓度的升高、pH 值的上升有利于混凝土结构中钢筋表面钝化膜的稳定。

2.4 过滤产物的晶相组成

对经过 180 h 浸泡后的过滤产物进行了 XRD 分析。图 5 为 1[#]、2[#]和 3[#]固液共存体系的过滤产物的 XRD 图谱。可以看出,图 5(a)中过滤产物的主要晶相成分是 SiO_2 和 $Ca(OH)_2$,没有发现含有氯离子的产物晶体相;图 5(b)中的过滤产物只有一种主要晶相成分,即 $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ 相;图 5(c)中的过滤产物的主要晶相成分也是 $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ 相,此外,图 5(c)中的图谱中还发现比较明显的萤石 CaF_2 的衍射峰,其来源是在制备熟料粉体的高温固相反应之前加入的助熔剂 CaF_2 。

结合前面溶液浸泡实验的氯离子浓度测试结果,可以发现,对溶液相中的自由态氯离子有很强结合作用的 C3-A1 和 C4-A1-F1 粉体在经过 180 h 以上的长时间浸泡反应之后,其过滤产物中均发现了

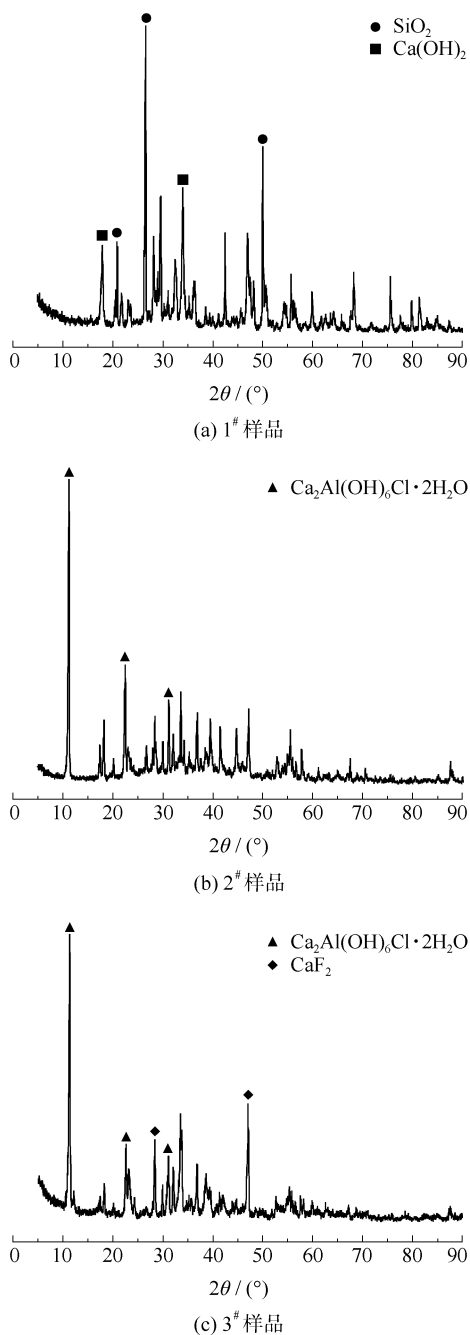


图5 固液共存体系过滤产物的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of percolation residues from solid-liquid systems 1#, 2# and 3#

氯离子经过离子交换作用被结合之后生成的 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相, 即 Friedel 盐相。因此可以认定, 广泛存在于水泥熟料矿物相中的铝酸钙 (C_3A) 在水化反应过程中可以通过离子交换作用结合孔隙溶液相中的氯离子, 生成 Friedel 盐相, 这种结合作用可以有效降低混凝土孔隙液中的自由氯离子浓度, 从而对被混凝土层包裹的钢筋起到保护作用。

使溶液相中自由氯离子浓度下降很少的 C3-S2 粉体, 其经过 180 h 长时间浸泡后的过滤产物中没有发现含有氯离子的产物晶体相, 这说明 C3-S2 粉体结合溶液相中自由氯离子的机理不是化学的离子交换, 而是物理的吸附作用^[11], 尽管效果不如离子交换显著, 但它同样可以起到降低孔隙溶液中氯离子浓度的作用。物理吸附的过程中, 起主要作用的应该是无定型的 C-S-H 凝胶相。

3 结论

(1) 混凝土无机矿物相中的铝酸钙 (C_3A) 在水化反应过程中可以与混凝土孔隙液中的氯离子发生离子交换作用, 生成 Friedel 盐相 ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 这种结合作用可以有效降低混凝土孔隙液中的自由氯离子浓度, 抑制混凝土中钢筋的腐蚀破坏。

(2) 混凝土无机矿物相中无定型的 C-S-H 凝胶相可以通过物理吸附作用结合混凝土孔隙液中的氯离子, 可以降低液相中的自由氯离子浓度, 从而抑制钢筋的腐蚀破坏。

参考文献:

- [1] Pradhan B, Bhattacharjee B. Corrosion zones of rebar in chloride contaminated concrete through potentiostatic study in concrete powder solution extracts [J]. Corrosion Science, 2007, 49(10): 3935-3952.
- [2] Etteyeb N, Dhoubi L, Takenouti H, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4 [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(27): 7506-7512.
- [3] Ann K Y, Song H W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete [J]. Corrosion Science, 2007, 49(11): 4113-4133.
- [4] Miranda J M, Fernández-Jiménez A, González J A, et al. Corrosion resistance in activated fly ash mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(6): 1210-1217.
- [5] Anwar-Hossain K M. Chloride induced corrosion of reinforcement in volcanic ash and pumice based blended concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27(3): 381-390.
- [6] Kayali O, Zhu B. Corrosion performance of medium-strength and silica fume high-strength reinforced concrete in a chloride solution [J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27(1): 117-124.

- [7] Montes P, Bremner T W, Lister D H. Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(3): 243 – 253.
- [8] Dotto J M R, de-Abreu A G, Dal-Molin D C C, et al. Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(1): 31 – 39.
- [9] Maslehuddin M, Sharif A M, Shameem M, et al. Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes[J]. *Construction and Building Materials*, 2003, 17(2): 105 – 112.
- [10] Heikal M, El-Didamony H, Morsy M S. Limestone-filled pozzolanic cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(11): 1827 – 1834.
- [11] Luo R, Cai Y B, Wang C Y, et al. Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33: 1 – 7.

Influence of the inorganic phases present in concretes on corrosion of steel rebars

BU JinHong TANG YuMing ZUO Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Inorganic powders C3-S2, C3-A1 and C4-A1-F1 were synthesized by high-temperature solid-state reactions, using CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 as raw materials, in order to simulate the inorganic phases present in concrete. The three inorganic powders were separately immersed in simulated concrete pore solution. Potentiodynamic polarization measurements, chloride ion concentration monitoring tests and XRD crystallography analysis were carried out. The results showed that the powders inhibited corrosion of steel rebar. In all three solid-liquid systems, the chloride ion concentrations decreased with increase of immersion time, and both C3-A1 and C4-A1-F1 powders possessed a strong capability to bind free chloride ions. Friedel's salt ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was found in the percolation residues of the solutions containing C3-A1 and C4-A1-F1 powders, which was the result of calcium aluminate (C_3A) binding chlorides through ion exchange, while no Friedel's salt was found in the percolation residue of the solution containing C3-S2 powder. This clearly suggests that calcium aluminate, can bind chloride ions strongly through ion exchange, and C-S-H gel can only bind chloride ions weakly through physical adsorption.

Key words: concrete; inorganic phase; steel rebar; chloride ion; corrosion