

化学外加剂对混凝土耐久性的影响

朱华雄 (武钢实业浩源化工有限公司,湖北 武汉 430082)

摘 要:分析了化学外加剂对混凝土抗冻融性能、抗渗性能、碱集料反应、碳化及钢筋锈蚀等方面的影响。提出了合理地利用化学外加剂,发挥其积极功能,克服其存在之不足,充分提高混凝土的耐久性的措施。

关键词:化学外加剂;混凝土;耐久性

中图分类号:TU 528.042.2 **文献标识码:**A

引言

混凝土耐久性是指混凝土在实际使用条件下抵抗各种破坏因素作用,长期保持强度和外观完整性的能力。采用混凝土建造的工程大多是永久性的,提高混凝土的耐久性,就能延长建筑物的使用期限,

减少维修,从而获得巨大的经济效益。

在特定使用环境下,由于混凝土耐久性不好、非力学强度不够而遭破坏的实例越来越多,如我国东北丰满、云峰等大型水电站的大坝,因遭受严重的冻融破坏,需耗巨资修理;北京、上海等地已发现由于碱集料反应引起严重破坏的混凝土建筑物;盐碱地区海港混凝土构筑物和电杆因钢筋锈蚀遭受破坏等等。因此,随着工程建设的扩大,混凝土耐久性不好的问题如不及时解决,国家将蒙受越来越大的经济损失。

混凝土及其制品由于长期处在各种环境介质中,造成损害和破坏的原因,一般是外部环境条件和

给量,确保冷却效果。

1.2.2 采用耐热橡胶,增加缓振和抗疲劳性

为了确保软接头有良好的缓振和抗疲劳性,设计中将耐热橡胶固定在软接头冷却水箱外周的内外法兰之间,软接头上部接头及钢管的刚性振动与下部接头及设备的刚性振动是通过耐热橡胶实现缓振和传递的,这样设计不仅起到缓振作用,而且增加了软接头的抗疲劳性。

1.2.3 延长使用寿命

机立窑卸出的熟料硬度很大,且形状不规则,在较高的温度下,对软接头钢管内壁产生较强的磨损作用。软接头的使用寿命与耐热橡胶性能和钢管的磨损有关。因此,为了延长软接头的使用寿命,一方面采用性能良好的耐热橡胶,另一方面是在设计中增加钢管壁厚度,一般设计管壁厚度 10mm,使用寿命超过 1 年。

1.2.4 提高耐气压和密封性能

软接头除了具有连接设备、缓冲振动的功能之外,还应具备一定的耐气压和良好的密封性能。对于 3m×11m 机立窑使用的罗茨风机,入窑风压高达 30kPa。窑下卸料管处的软接头除了起连接作用外,还起料封作用。该处的软接头应能承受较大的

气体压力,并具有良好的密封性能,否则大量的高温气体和粉尘从软接头处溢出,不仅造成环境污染,而且软接头很容易损坏,难以发挥应有的作用。为此,设计中采用内外法兰螺栓压紧方法将耐热橡胶固定,确保软接头能承受 20kPa 以上的气体压力,具有良好的密封性能。

2 使用效果

越南和平水泥厂 3m×11m 机立窑熟料卸料部位,起初安装的是随机附带的普通橡胶软接头,仅使用不到一周,由于软接头存在设计缺陷,橡胶出现破裂现象,跑风跑料,无法继续使用。1994 年首次使用了耐高温抗疲劳软接头,使用寿命达两年零三个月,使用情况一直良好。此后,该厂只对软接头的耐热橡胶和磨损钢管进行过更换,并继续使用。

近几年来,我们在国内几十家机立窑水泥厂进行节能技改的过程中采用了这种软接头,从而彻底解决了熟料卸料长期存在的软接头容易损坏、维修频繁、漏风漏料、环境污染大等问题,减少了因软接头故障造成的停机停产损失。

收稿日期:2000-01-14

[责任编辑:于振朝]

混凝土内部缺陷两个方面所引起的。前者有物理、化学和机械的作用,如化学侵蚀、温度影响、磨损等;后者如碱集料反应、集料与浆体热工性质差异引起的热应力等。归纳起来,混凝土在其生命历程中可能要经受化学侵蚀(包括酸、碱、盐介质的侵蚀)、碳化、内部钢筋锈蚀、冻融循环、油渗、碱集料反应等方面因素的破坏。

在现代混凝土工艺中,为了使混凝土拌合物具有某些优越性能,广泛采用了各种化学外加剂,如减水剂、早强剂、防冻剂、引气剂等。混凝土外加剂之所以能够大量推广应用,是由于它能提高和改善混凝土的性能,能优化混凝土的施工工艺,具有降低工程造价、节约原料和能源等特点。但在看到其优越性的同时,还必须看到某些外加剂的某些成分会给混凝土的耐久性带来不利的影响。本文就目前常用的化学外加剂对混凝土耐久性影响的几个主要方面,包括抗冻融性能、抗碳化及抗钢筋锈蚀性能、抗渗透性能、抗碱集料反应性能等作简要的论述,以期了解和掌握外加剂对混凝土耐久性的正负作用后,能够扬长避短,充分发挥外加剂对混凝土耐久性的积极功能。

1 外加剂对抗冻融性能的影响

冻融循环是混凝土遭受破坏最严重的因素之一。因此,抗冻性是评定混凝土耐久性的重要指标之一。

混凝土的抗冻融性,在其它条件相同的情况下,很大程度上受水灰比和含气量这两个重要因素所制约。一般混凝土的水灰比愈小,其抗冻融性能愈好,掺入具有引气性的减水剂,其抗冻融性能有更大的改善。国内常用的减水剂均有不同程度的减水和引气作用,因此有利于混凝土的抗冻融性能(见表1)。

表1 减水剂对混凝土抗冻融性能的影响

水泥 品种	减水剂品种 及掺量/%	水 灰 比	坍落 度 /mm	冻融试验					
				50次		100次		200次	
				W%	R%	W%	R%	W%	R%
普通 水泥	0	0.50	39	0	40	7.0	72	—	—
	木钙 0.25	0.45	22	—	—	0	18	4.6	59
	MF 0.50	0.43	29	—	—	0.1	8	0.3	8

1 同配合比,水泥用量为 395kg/m³。
2 摘自铁道科学研究院资料,水冻水融。
3 W%为重量损失率,R%为强度损失率。

混凝土中掺入一定量的引气剂能显著提高混凝土的抗冻性。这是因为在负温下,水泥石中的毛细

管水首先结冰,由于水分的结冰伴随固相体积的增大,因而在水泥石中产生膨胀应力,导致水泥石的体积变化。若膨胀应力超过水泥石的强度时,还会引起水泥石的强度降低或者破坏。当在水泥石中加入少量引气剂后,水分冰冻所产生的膨胀压力,主要用于压缩混凝土中的空气泡,水分冰冻引起的体积膨胀力为气泡的压缩所平衡。而在融解时,被压缩的气泡具有弹性复原的能力,这样可使混凝土在冻融时,不因结冰水产生的膨胀应力而遭受破坏。

混凝土在冬季施工时所用的外加剂中,常掺入可以防止混凝土冻结的防冻组分,如亚硝酸盐、氯盐、乙酸钠、尿素等。这些组分随拌合水加入混凝土中能够使冰点下降,从而使硅酸盐水泥熟料在负温下水化,使混凝土在 -15 甚至在 -25 下获得强度。

虽然抗冻组分有利于混凝土在低温下的施工,但对钠盐、钾盐及其它含碱物质的防冻组分在选用时应谨慎,以避免引起碱集料反应;若水泥本身含碱量高时,更要考虑碱集料反应问题。对钢筋混凝土一般也不要选用含氯盐的防冻剂。从混凝土耐久性角度考虑,低温混凝土施工所用的外加剂或防冻剂,应该是含引气组分、减水组分、防冻组分和早强组分的复合体。

2 外加剂对碱集料反应的影响

碱集料反应是混凝土原材料中的水泥、外加剂、混合材和水中的碱与骨料中的活性成分反应,在混凝土浇筑成型后若干年(数年至二三十年)逐渐反应,生成物吸水膨胀,使混凝土产生内部压力,导致混凝土发生裂纹、崩裂和强度降低,严重时会造成混凝土破坏。碱集料反应可分为碱硅酸反应、碱硅酸盐反应和碱碳酸盐反应等3种。混凝土工程发生碱集料反应需要具有3个条件:首先是混凝土原材料中的水泥、混合材、外加剂和水中含碱量高;其次是骨料中有相当数量的活性成分;第三是潮湿环境,有充分的水分或湿空气供应。

掺化学外加剂对碱集料反应的影响较复杂。混凝土水灰比较大时,会促进碱集料反应的发生,但同时也因混凝土的孔隙较大,因此又减缓集料反应引起的膨胀;加入有减水功能的化学外加剂后,混凝土的水灰比减小,对碱集料反应的发生有一定的抑制作用,但在常用水灰比范围内,随着水灰比减小,碱集料反应引起的膨胀量又有增大趋势;对含有一定量碱的外加剂,因产品的加入会增加混凝土的总碱量,因而加大了碱集料反应发生的危险。一般认为,水

泥中的含碱量低于 0.6%、混凝土中的总含碱量低于 $3\text{kg}/\text{m}^3$ ，为预防发生碱集料反应的安全界限。所以，化学外加剂中应尽量减少碱含量，最好不要选用元明粉、亚硝酸钠等碱性原料作早强、防冻成分。现在市场上的减水剂，除树脂类高效减水剂含碱量极低外，越来越多的外加剂生产厂家的萘系减水剂产品，其硫酸盐含量也由过去的 15%~25% 可降低至 3%~5%。

如果希望通过掺加化学外加剂来减轻碱集料反应的危害，掺不含碱的引气性化学外加剂不失为一种较好的办法。当混凝土中加入引气组分后，产生许多均匀细小的气泡，可降低膨胀压力，减少混凝土的膨胀量。有试验证明，在混凝土中引入 40% 的空气，能使混凝土膨胀量减小约 40%。另据资料介绍，掺加可溶性锂盐可抑制碱集料反应。

3 外加剂对抗渗性能的影响

抗渗性就是抵抗各种有害介质（包括水、油、气）进入混凝土内部的能力。水泥石和混凝土的抗渗性是耐久性的重要内容。提高抗渗性是提高耐久性的一个有效途径。

混凝土的渗透系数比水泥石的渗透系数约大 100 倍以上，这是由于在集料和水泥石的界面处存在着裂缝及集料下方形成的孔穴等，构成了水的较大通路造成的。为了提高混凝土的抗渗性能，人们在施工中采用各种防水、防潮措施，但对抗渗性影响最大的因素是水灰比，增大水灰比，混凝土的密实度就降低，相对渗透系数就显著增大。

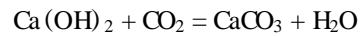
在和易性相同的情况下，采用减水剂或引气剂就可大幅度地减少拌合用水量，增大混凝土密实度。掺入适量微小气泡的减水剂，由于减少了泌水通道，从而对提高其抗渗性能起到更好的作用。若在减水剂中适量复合些膨胀剂，在限制条件下适度膨胀，也是配制抗渗性能良好的密实性混凝土的一个有效途径。目前，高抗渗性混凝土或防水混凝土的配制，大都推荐掺用引气剂、减水剂或复合适量膨胀剂。掺加不同类型的减水剂对抗渗性的影响见表 2。

表 2 减水剂对混凝土抗渗性能的影响

配合比	减水剂品种及掺量/%	水灰比	坍落度 / %	抗渗等级	试验单位
1 1.92 4.08	不掺	0.61	2.0	S ₁₀	中国建材研究院
1 1.93 4.10	木钙 0.25	0.48	2.0	S ₂₀	
1 1.68 3.70	不掺	0.564	2.0	S ₆	天津水泥设计院
1 1.71 3.88	UNF - 20.5	0.507	3.5	S ₂₀	

4 外加剂对碳化的影响

碳化是指空气中的 CO₂ 渗透到混凝土内，与碱性物质发生化学反应后使混凝土碱度降低的过程，又称中性化。化学反应式表示为：



新拌混凝土的 pH 值一般为 12~13，碱性介质使钢筋表面生成难溶的 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄，称为钝化膜，对钢筋有良好的保护作用，碳化后，使钢筋的碱度降低，当碱度降到 11.8 时，钢筋钝化膜不稳定并逐渐被破坏，使钢筋开始锈蚀。

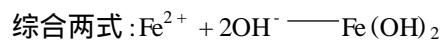
为了防止混凝土的碳化由表及里地扩展，降低混凝土中的水灰比是比较有效的措施。在水泥用量不变的情况下，水灰比越大，用水量也越大，混凝土的碳化速度也越快。目前的高效减水剂的减水率可达 20%~25%，因此掺优质减水剂可大大降低混凝土的用水量，明显减缓混凝土的碳化速度。混凝土的水灰比与混凝土碳化影响系数的关系见表 3。

表 3 水灰比对混凝土碳化的影响系数

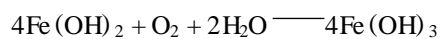
水灰比	0.4	0.5	0.6	0.7
α	0.70	1.00	1.40	1.90

5 外加剂对钢筋锈蚀的影响

钢筋在混凝土中的锈蚀属电化学腐蚀，可用下式表示：



氢氧化亚铁继续氧化生成氢氧化铁（铁锈）：



在 O₂ 和 H₂O 共同存在的条件下，上述电化学反应使钢筋表面的铁不断失去电子而溶于水，从而逐渐被腐蚀，在钢筋表面生成红铁锈，体积膨胀数倍，易引起混凝土开裂，最终可导致建筑物的破坏。

混凝土中 Cl⁻ 含量对钢筋锈蚀影响极大。Cl⁻ 可随其组分进入混凝土，也可在混凝土硬化后渗入。一般认为，若混凝土中氯盐总含量超过水泥重量的 2%，可能引起钢筋锈蚀。氯离子含量对钢筋钝化状态的影响见表 4。

外加剂中若含有大量氯离子，则对钢筋的电化学腐蚀作用将明显加剧。目前，常用的高效减水剂产品氯离子含量一般在 0.3%~1.5%，而在混凝土中的掺量一般小于 1.0%，所以，高效减水剂带入混

表4 Cl⁻含量对钢筋钝化状态的影响

Cl ⁻ 含量占砂浆的重量(平均值)/%	0.075	0.10	0.15	0.25	0.35	0.40	>0.40
钢筋处于钝化状态的试件比例/%	95	83	82	46	42	21	4

混凝土中的氯离子不会超过水泥重量的0.015%。但若用氯盐作外加剂中的早强或防冻组分,则会将大量氯离子带入混凝土,加剧对钢筋的电化学腐蚀作用。所以,在钢筋混凝土或预应力混凝土中,应严格控制使用氯盐含量高的外加剂。钢筋锈蚀速度与混凝土中液相的pH值密切相关,其影响情况在前面的外加剂对碳化影响部分中已提,不再赘述。对化学外加剂而言,一般将产品的pH值控制在5~9接近中性范围内,这一方面是为了避免产品因酸碱性灼伤操作人员或腐蚀使用设备;另一方面也是为了避免因外加剂产品pH值而影响混凝土的pH值,最终影响混凝土的耐久性和其它性能。

在混凝土掺加有减水效果的外加剂,降低水灰比,增加混凝土的密实度,能有效地防止氧气通过,促进混凝土抗碳化能力的提高,混凝土中钢筋产生锈蚀的危害也可明显减轻。另外,在外加剂中若再复合些阻锈剂(如亚硝酸盐、甲酸钙等),则钢筋的阻锈防锈能力将进一步提高。

6 结论

6.1 对抗冻融性能要求高的混凝土,所用的化学外加剂最好是同时具有高效减水和引气性能的复合型产品。若混凝土在低温下施工,则选用的外加剂除有引气、减水成分外,还应有防冻和早强成分。但对钢筋混凝土不能选用含氯盐物质作外加剂原料,对水泥、混合材和拌和水含碱量高、骨料又有一定数量活性成分的混凝土,所用化学外加剂还应尽量降低碱含量。

6.2 碱集料反应对混凝土耐久性的影响很大。对有可能发生碱集料反应的混凝土,若加入的化学外加剂含有一定量的碱,则会增加混凝土总碱量,加大碱集料反应的危险。所以,应尽量降低外加剂中的含碱量,同时选用引气剂减轻碱集料反应的危害。

6.3 对抗渗要求高的混凝土,应该用减水率高的外加剂来减少混凝土用水量,提高密实度,同时加入引气成分,使混凝土中形成大量微小气泡,减少泌水通道,提高抗渗性能。掺入适量复合膨胀剂,也是配制高抗渗混凝土的一个有效途径。

6.4 混凝土的碳化与钢筋锈蚀有着密不可分的关

系。通过在混凝土中掺加高效减水剂,增加混凝土密实度,可明显减缓混凝土的碳化速度,混凝土pH值降低也缓慢,钢筋产生锈蚀的危害也明显减慢。若外加剂中含有大量氯离子,将加快钢筋锈蚀,所以,钢筋混凝土应严格控制外加剂中氯盐含量,同时可考虑复合某些钢筋阻锈剂。

6.5 从综合使用效果看,化学外加剂是配制耐久性混凝土必不可少的组分,对混凝土的耐久性起着重要作用。只要根据实际情况合理选用化学外加剂,就能够有效地提高混凝土的耐久性。

参考文献:

- [1] 龚洛书. 混凝土实用手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997. 339 - 358.
- [2] 张冠伦. 混凝土外加剂原理与应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996. 121 - 128.
- [3] C B 谢斯托朴洛夫. 混凝土的耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 1966. 133 - 157.
- [4] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 151 - 159.
- [5] 杨伯科. 混凝土实用新技术手册[M]. 吉林: 吉林科学技术出版社, 1998. 36 - 40.
- [6] 傅沛兴. 混凝土碱骨料反应及其预防措施[J]. 混凝土, 1998, (5): 13 - 16.

Effects of the Chemical Admixtures on the Concrete Durability

ZHU Hua - xiong

(Haoyuan Chemical Industrial Co. Ltd. , Wuhan Iron and Steel Complex , Wuhan , Hubei , 430082 , China)

Abstract: It is a discussion on the effect of the chemical Admixtures on some properties of the concrete , such as its frost - resistance , anti - solving , anti - permeability , alkali - aggregate reaction , anti - carbonate and anti - rust of the reinforcing - bar in it. Meanwhile , such questions are discussed in the paper as how to make reasonable use of the chemical admixtures , how to give play to its positive function , how to overcome the weakness and then enhance the durability of concrete at the most. Furthermore , some effective measures are offered here.

Key words: chemical admixtures ; concrete ; durability

作者简介:朱华雄,男,1968年11月生,工程师,1991年7月毕业于湖北工学院化工专业,武汉工业大学在读硕士研究生,主要从事混凝土外加剂的应用研究。

收稿日期:1999 - 12 - 07

(责任编辑:于振朝)