

92,14(3)

1-8

煤矸石混凝土护筋性能的研究

覃彦玲 潘意祥

(建筑材料工程系)

TU528.202

摘要 本文运用扫描电镜、压汞测孔、pH计和浸烘循环失重法,研究了煤矸石的品质、CaO掺量和w/c对煤矸石混凝土中钢筋的失重率、电位与混凝土保护层的pH值、结构的影响。研究结果表明: 配比合适的煤矸石混凝土的护筋性能良好。

关键词 煤矸石, 护筋性, pH值, 界面区 混凝土, 钢筋

煤矸石是煤矿在采掘和洗选过程中所排放出的废料。利用煤矸石的重要途径之一是,将其用于混凝土建筑制品之中。作为耐久性的一个重要方面,煤矸石混凝土的护筋性能是在混凝土工程中利用煤矸石所必须探讨的课题。本文利用自燃的和人工煨烧的煤矸石作为粗细骨料及水泥的掺合材料,就其品质、CaO掺量和w/c对混凝土护筋性能的影响作了研究。

由于钢筋在普通水泥混凝土中有几十年甚至上百年都未生锈的事实,人们对普通水泥混凝土的护筋性能很放心。在研究中,就以它为标准,把煤矸石混凝土中的钢筋腐蚀情况与之对比,以确定煤矸石混凝土中的“安全保护层厚”标准。护筋性试验方法一般有两类:一类是直接法;即采用一定的制度加速锈蚀,然后破型取出预埋筋,检查腐蚀状况;另一类是电化学法,其中阳极极化曲线法用得最多。本文采用了上述两种方法对煤矸石混凝土的护筋性作了定量分析和定性说明。

1 混凝土中钢筋腐蚀的机理及煤矸石混凝土的特点

金属钝化理论认为:铁的钝化作用是其表面与OH⁻间的化学吸附作用所致。任何能够阻碍OH⁻在铁表面吸附的因素都将影响铁表面的钝化。铁在碱度较高的环境中(pH>11.8),表面将形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 钝化膜,厚度为2~6nm,起着保护铁表面不易被腐蚀的作用。一旦pH值下降或有过量活化剂的侵入,钝化膜将遭破坏,铁便从表面开始生锈,反应式如图1所示。

混凝土对钢筋的保护作用主要是密实度与碱度综合作用的结果。普通水泥混凝土的毛细

本文1991年7月23日收到。

• 本课题属建设部下达的科研项目。

孔液相 pH 均在 11.8 以上, 足以使钢筋表面钝化膜稳定地存在。保护层的密实度不仅反映对钢筋的物理保护能力, 还反映了其抗碳化和浸出的能力。

影响混凝土中钢筋腐蚀的主要因素有钢筋材质与混凝土结构等内在因素和使用环境与人为的一些外在因素, 兹分述如下:

- 钢筋材质——不同种类的钢材, 具有不同的化学成分、组构及热处理工艺。因此, 即使有相同的外界条件, 形成的微电池数量及功率亦不会相同, 腐蚀速度也不一样。

- 混凝土的结构——混凝土对钢筋物理保护作用的好坏取决于其结构, 如孔隙率、孔径分布、孔隙形状及开闭程度等将直接影响其中液相介质的存在状态, 而液相介质的导电性和碱度决定着微电池的效率。

- 混凝土的碱度——混凝土中的碱性成份使钢筋表面形成保护性的钝态膜层, 该膜层的可靠性和保护能力取决于混凝土的碱度。碱度愈高即 pH 值愈大, 则膜层的保护能力越强。

- O_2 ——作为去极剂, 在腐蚀过程中促进阴极反应, 支配着腐蚀的速度。铁被腐蚀的先决条件是所接触的水中含有溶解态氧。钢筋表面钝态膜层阻止氧扩散的能力要比混凝土本身大。

- H_2O ——既是腐蚀过程的电介质, 又能直接参与电化学反应。完全浸没在水中并达到水份饱和的混凝土, 其电阻将大幅度降低, 从而促使腐蚀反应加速进行。

- CO_2 ——环境中的 CO_2 与混凝土中碱性物反应, 将导致碱度下降。碳化速度与其浓度成正比, 相对湿度在 55% 左右时最利于碳化的进行。

此外, 在某些环境中还有氯离子、硫酸盐存在, 环境的温度及应力等因素也会影响钢筋的腐蚀。人为因素包括原材料选择, 配比设计、施工和使用维护等方面, 这些都直接关系到加筋构件的寿命。

煤矸石混凝土是以煤矸石骨料和煤矸石水泥配制而成, 与普通水泥混凝土相比, 其主要护筋特点有:

- 界面效应——煤矸石属多孔轻质材料, 有较强的吸水性, 能在水泥水化过程中对混凝土进行“自养护”。不断生成的产物将充填矸石表面的孔隙, 产生很强的机械啮合作用, 使其中心质效应得以充分发挥。另一方面, 矸石混凝土水化过程中的“微膨胀”效应, 会挤紧保护层与钢筋之间的界面区间隙, 从而改善钢筋表面区的局部密实度。

- 碱度——在标养条件下, 矸石混凝土的碱度一般低于普通水泥混凝土的, 但最低的 pH 值也在 11.8 以上, 高于使混凝土中钢筋钝化的最低值。若在设计配比时采取适当的措施, 如掺入少量 CaO , 则可提高其碱度。

- 密实度——在早期, 矸石混凝土不如普通混凝土。但随着龄期增长, 煤矸石的掺入不仅加速水泥进一步水化, 新生成的产物填充在水泥石骨架中, 能改善孔径分布, 减少有害孔, 使水泥石结构更加均匀致密。因此, 早期养护和使用龄期的确定对保证煤矸石混凝土足够的密实度有重要的作用。

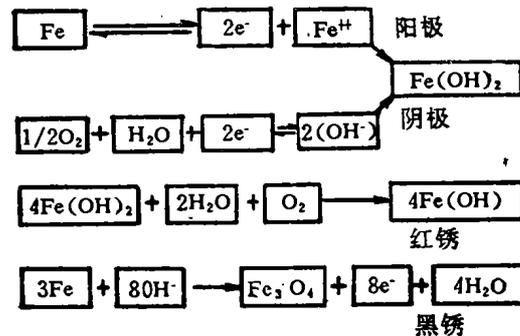


图 1 生锈的电化学反应

2 实验结果与分析

试验中主要参考《港口工程混凝土试验方法》中钢筋锈蚀试验规范。

所用材料有: 中梁山煤矿的自燃矸和生矸, 山城水泥厂生产的 525 号水泥熟料。其化学成分分析结果见表 1 和表 2。试验配合比列于表 3。

表 1 中梁山煤矸石的组成 (%)

组 成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	LOSS
自 燃 矸	34.10	13.70	14.90	17.90	2.30	1.70	9.50
烧 矸	30.00	16.90	9.63	2.82	0.60	1.83	34.50
生 矸	31.84	24.72	9.17	4.14	0.87	2.00	25.42

表 2 525 号水泥熟料的组成

组 成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₅	CaO	MgO	TiO ₂
%	18.27	5.57	4.02	62.99	1.06	4.28
组 成	SO ₃	LOSS	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
%	1.39	2.42	48.60	15.70	8.01	12.20

表 3 煤矸石混凝土的钢筋失重率

组 别	试 验 因 素			80次浸烘循环后的失重率		
	水泥的组成	w/c	CaO (%)	平 均	12mm护层	4 mm护层
S I	烧矸:熟料:石膏 = 20:78:2	0.52	5	0.517	0.108	0.205
S II		0.58	2	0.308	0.109	0.506
Z I	自燃矸:熟料:石膏 = 20:78:2	0.52	2	0.263	0.184	0.341
Z II		0.58	5	0.276	0.125	0.426
极差值	$\frac{0.074}{0.092}$	$\frac{0.164}{0.058}$	$\frac{0.138}{0.460}$	分子 —— 平均 分母 —— 12mm		

2.1 浸烘循环失重率

为了观测煤矸石混凝土在一般条件下的护筋性, 试验制度模拟了房屋构件的使用环境, 干湿交替, 并升温到60℃以加速锈蚀进程。钢筋为 $\phi 6 \times 100\text{mm}$, A₃ 型, 经过磨光酸洗等处理后, 编号称重, 埋入 $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ 的试件中。

结果表明, 当保护层厚为 4 mm 左右时, 钢筋均已腐蚀, 最严重的一组是 S II, 这正是四组试件中水灰比较大、氧化钙含量较低的一组。水灰比大则密实度差, 氧化钙少则钢筋表面环境的碱度低, 结果正好与前述理论分析吻合 (表 2)。

当保护层厚度为12mm时，四组的失重率分别降低到4mm时的52.7%，21.5%，54.0%和29.3%。S II和Z II两组的降低幅度均在70%以上，这说明足够的保护层厚度对于防止和延缓钢筋腐蚀十分必要。钢筋混凝土施工规范建议保护层厚度不得小于 2.5ϕ ，而试验中保护层厚在 $2\phi(2 \times 6 = 12\text{mm})$ 以上的钢筋基本未锈。破型观察还看到，保护层厚约为8mm时，钢筋表面只有小面积的浅锈，保护层厚在1—4mm时，钢筋大面积锈蚀，且深度大，呈黑褐色。

表3还列出了失重率极差计算结果。如果把两种保护层厚度合在一起来看，水灰比对失重率的影响最大，其次是氧化钙掺入量，水泥品种对失重率的影响远小于上述因素。保护层为12mm时，极差计算结果表明，对失重率影响最大的水泥品种， w/c 与CaO掺量对它的影响不大。这说明，当试件龄期为半年左右，经80次浸烘循环加速试验，保护层在12mm左右就具有物理保护作用，腐蚀介质在这样的条件下尚未到达钢筋表面，故CaO掺量等因素对钢筋锈蚀尚未起决定作用。

2.2 电化学综合评定

试件尺寸为 $\phi 50 \times 50\text{mm}$ 。形如图2所示。

2.2.1 自然电位测定

实验的结果如表4所示。四组煤矸石混凝土同水泥混凝土一样，能使埋其中的钢筋表面保持钝态。从电位值高低来看，S II与Z II的自然电位均在 -200mV 以内，同C接近，破型观察的结果也与之吻合。

2.2.2 阳极极化曲线

如图3所示，SI，S II，ZI和Z II的阳极极化曲线均在对比试样C的极化曲线上方。这说明在初始状态下，Z II和

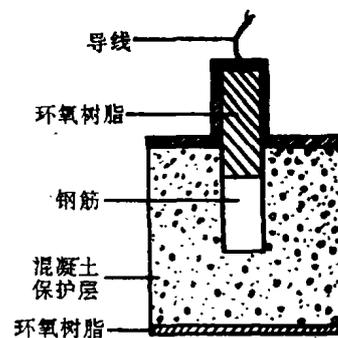


图2 混凝土电极

表4 煤矸石混凝土中钢筋的自然电位

自然电位 mV 组别	批次				判 断	破型观察
	1	2	3	平 均		
C	-234	-212	-35	-160	钝 态	完全未锈
SI	-208	-134	-691	-211	不易腐蚀	基本未锈
S II	-192	-179	-65	-145	钝 态	完全无锈
Z I	-248	-142	-316	-235	基本不腐蚀	基本未锈
Z II	-181	-132	-259	-190	钝 态	完全无锈

S II组的极化程度显然高于C，ZI与SI组的极化程度略高于C。根据极化曲线判别规则，阳极极化程度高于标准曲线者，说明该组试样中钢筋耐蚀程度高，不易腐蚀；反之，则说明其耐蚀程度低于标准样。

2.2.3 阳极加速锈蚀曲线

由图4可见，S II和Z II两组试件与C对比试件保持较低电流水平，且随时间略有下降，

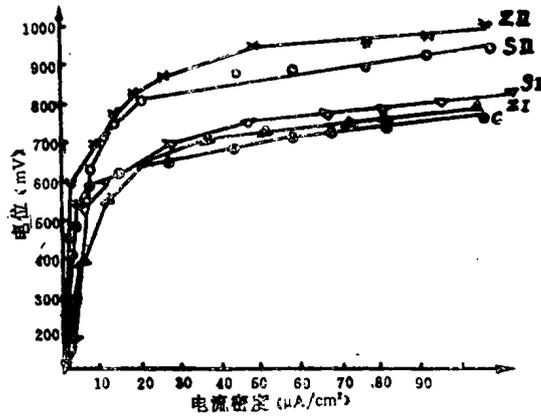


图3 煤矸石混凝土与水泥混凝土的阳极极化曲线

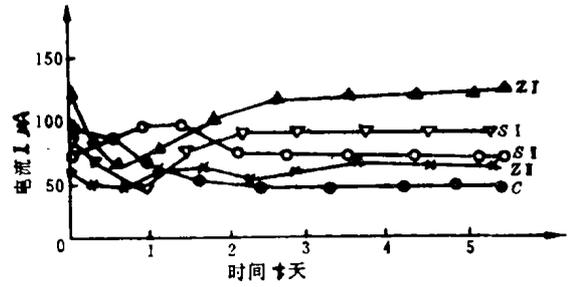


图4 煤矸石混凝土与水泥混凝土的阳极加速锈蚀曲线

这预示S II和Z II两组试件中的钢筋可能不会生锈。Z I 偏离C最远，S I 则低于Z I，这预示着埋在Z I 中的钢筋可能会锈，S I 中的钢筋亦有锈蚀的可能。

2.2.4 破型观察

观察结果证实了前面的预测：Z II，S II和C 中的钢筋未锈，S I 中钢筋基本未锈，Z I 中钢筋表面有一两点浅锈斑。

2.3 保护层的碱度

液相[OH⁻]对阴极反应过程有影响，从而控制着腐蚀反应速度。足够的pH 值是钢筋保持钝态的先决条件。一些学者提出了致使钢筋表面腐蚀的临界pH 范围：当pH < 9.8时，钝化膜不能形成；当pH > 11.5 时，方能形成致密完整的钝化膜；当pH 介于其间时，钢筋则处于不完全钝化状态。由表5 可见，四组煤矸石混凝土的碱度均足以使钢筋处于钝态。

由表6 可见，自燃煤矸与600℃左右煅烧矸石呈中性，在600℃~1000℃ 范围内煅烧矸石的碱性随温度而增强，过了1000℃以后煅烧的矸石碱性反而回落。可以得知，煅烧温度不仅影响其水化活性，还影响着其酸碱度。

表5 煤矸石混凝土的碱度

组别	测法	
	pH 计	试 纸
S I	12.58	12~13
S I	11.90	12左右
Z I	12.01	11~12
Z I	12.31	12~12.5
饱和石灰水	12.40	12~13
C I	12.25	12左右
C I	12.31	12左右

表6 中梁山煤矸石碱度

测法	pH 值	组别						
		自燃矸	生 矸	600℃ 烧 矸	700℃ 烧 矸	800℃ 烧 矸	900℃ 烧 矸	1050℃ 烧 矸
pH 计		7.86	7.74	7.85	7.91	8.40	11.84	10.88
试 纸		6~7	6~7	6~7	6~7	8~9	10~11	8~9

3.4 煤矸石混凝土保护层的孔结构

本文采用压汞法测定了其孔结构。

按照吴中伟教授对孔的分类, 小于20nm为无害孔, 20~50nm为少害孔, 50~200nm为有害孔, 200nm以上则为多害孔。这是针对于耐久性的危害程度来划分的, 而本文正要讨论孔结构与耐久性的关系。

表7 煤矸石混凝土的孔结构

组别	总孔体积 cc/o	平均孔径 nm	无害孔率 %	少害孔率 %	有害孔率 %	多害孔率 %	R28 MPa
S I	0.109	11.7	53	15	13	19	40.8
S II	0.144	19.1	30	28	17	25	38.1
Z I	0.129	14.4	40	26	13	21	39.6
Z II	0.145	16.4	35	27	15	23	37.8

S I试样中孔径最小, 无害孔率高达53%, 宏观力学性能也最好。其次是Z I, 孔体积较小, 无害孔占40%。这正是水灰比较小的两组。由此可见, 煤矸石混凝土的孔结构主要取决于 w/c 。在保证成型的前提下, w/c 越小, 则无害孔率越高, 总孔体积越小(表7)。

2.5 保护层结构的SEM观察

2.5.1 大中心质——自燃煤矸石

· 表面特征

中梁山煤矿的自燃煤矸石是煤层沉淀过程中的产物, 由成煤物与多种沉积物相结合再自发燃烧后的产物, 呈陶红色, 1h吸水率约为9%, 表面粗糙多孔, 图5为其扫描电镜图象。



图5 自然矸石的表面形貌



图6 自燃煤矸石与水泥浆体的界面过渡区7天时的形貌

· 表面活性

自燃煤矸石含有 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 等活性成分。主要矿物为石英、长石、尖晶石、方解石、 α 赤铁矿和鳞石英。具有轻微的表面活性。

2.5.2 自燃煤矸石与水泥浆体的界面过渡区

过渡区早期存在大量的纤维状及网络状凝胶, 还生成一定数量的发育良好、分布不规则

的针状AFt晶体。孔隙中夹杂着六方板状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶,线度约为 $20\mu\text{m}$ 。随着龄期增长,凝胶状物质填充了原先的空隙,各种形态的物质交织在一起,结构逐趋均匀致密。图6为界面区龄期7d时各种物质构成的典型形貌,图7则为龄期28d时界面区形貌。



(a) 界面区CH晶体的乱向排列

(b) 图的局部放大

图7 自然煤矸石与水泥浆体的界面过渡区28天形貌

3 结论

1. 合适配比的煤矸石混凝土具有可与普通水泥混凝土相比拟的护筋性能。5 mm以下的保护层厚不能保证配筋构件的安全使用,而12mm(2ϕ)以上的煤矸石保护层足以保护其中的钢筋。

2. 掺入2%以上的石灰,煤矸石混凝土的碱度将在11.9以上。当掺量为5%时,其pH可以高达12.58。这样的碱度足以使其中的钢筋表面保持钝态。

3. 掺入20%的煤矸石粉作水泥混合材, w/c 为0.52, CaO 掺入5%,以自然煤矸石作为骨料配制的煤矸石混凝土,龄期28d的总孔体积仅0.108cc/g孔径小于20nm的无害孔率高达53%。煤矸石混凝土早期密实度主要取决于 w/c 。

4. 自然煤矸石表面粗糙多孔,与水泥基的界面效应很好,其独特的结构在水泥水化过程中将对水泥石产生“自养护”,这使得煤矸石混凝土的结构均匀致密。

5. 以煤矸石作为骨料,并掺入20%左右的矸石粉作为水泥混合材,不仅利用废渣降低了工程成本,且在技术性能上具有可得性。各项试验结果已证明,煤矸石混凝土的护筋性能合格,其结构较普通水泥混凝土还有一定程度的改善。

参 考 文 献

- 1 潘意祥、秦力川、张兴元、余明生. 阜新自然煤矸石物相分析. 重庆建筑工程学院学报, 1984, (4)
- 2 Kyösti Tuutti. Corrosion of Steel in Concrete. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982
- 3 C·H·阿历克谢耶夫[苏]. 混凝土中钢筋锈蚀与保护. 中国建筑工业出版社, 1965
- 4 港口工程混凝土试验规范. 交通部, 1982

(编辑: 刘家凯)

A STUDY ON THE STEEL PROTECTION PROPERTY OF GANGUE CONCRETE

Qin Yanling *Pan Yixiang*

(Dept. of Building Material Engineering)

ABSTRACT In this paper, the effects of quality of gangue amount of CaO added and w/c ratio upon the weight loss rate and potential of steel as well as pH value and structure of concrete cover of gangue concrete are analysed by means of mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscopy, pH value measurement and soak-dry cycling. The results of this study confirm that the gangue concrete with appropriate proportion gives a good protection for steel.

KEY WORDS gangue protection property, pH value, interfacial area