



矿业科学学报

JOURNAL OF MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY

亚热带海洋全浸泡环境下钢筋混凝土劣化规律研究

马智聪, 梅波, 苏丽, 张云升, 乔宏霞, 陈文龙

Study on the deterioration patterns of reinforced concrete under full immersion environment in subtropical ocean

引用本文:

马智聪, 梅波, 苏丽, 张云升, 乔宏霞, 陈文龙. 亚热带海洋全浸泡环境下钢筋混凝土劣化规律研究[J]. 矿业科学学报, 2024, 9(3): 381–392.

MA Zhicong, MEI Bo, SU Li, et al. Study on the deterioration patterns of reinforced concrete under full immersion environment in subtropical ocean[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2024, 9(3): 381–392.

您可能感兴趣的其他文章

1. 钢纤维掺量对自密实钢管混凝土柱轴压力学性能影响研究

引用本文: 张毅, 张思博, 亢鑫超, 等. 钢纤维掺量对自密实钢管混凝土柱轴压力学性能影响研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(3): 370–380.

2. 基于RSM-BBD的自燃煤矸石骨料透水混凝土配比优化研究

引用本文: 刘艳, 周梅, 张凯, 等. 基于RSM-BBD的自燃煤矸石骨料透水混凝土配比优化研究[J]. 矿业科学学报, 2022, 7(5): 565–576.

3. 早龄期混凝土动态力学性能实验研究

引用本文: 李胜林, 凌天龙, 张会歌, 等. 早龄期混凝土动态力学性能实验研究[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(5): 502–510.

4. 钢管混凝土支架作用下南关矿煤巷变形破坏规律

引用本文: 孔祥松, 单仁亮, 肖禹航, 等. 钢管混凝土支架作用下南关矿煤巷变形破坏规律[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(2): 160–168.

5. 基于刚体弹簧法的钢筋混凝土结构破坏过程模拟方法

引用本文: 赵超, 钟新谷, 刘波, 等. 基于刚体弹簧法的钢筋混凝土结构破坏过程模拟方法[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(2): 129–138.

马智聪,梅波,苏丽,等. 亚热带海洋全浸泡环境下钢筋混凝土劣化规律研究[J]. 矿业科学学报,2024,9(3):381-392. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2024.03.007

MA Zhicong,MEI Bo,SU Li,et al,Study on the deterioration patterns of reinforced concrete under full immersion environment in subtropical ocean[J]. Journal of Mining Science and Technology,2024,9(3):381-392. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2024.03.007

亚热带海洋全浸泡环境下钢筋混凝土劣化规律研究

马智聪¹,梅波²,苏丽¹,张云升¹,乔宏霞¹,陈文龙¹

1. 兰州理工大学土木工程学院,甘肃兰州 730050;

2. 广东虎门大桥有限公司,广东东莞 523910

摘要:针对亚热带海洋环境混凝土中钢筋锈蚀问题,通过模拟亚热带海洋环境,对不同强度等级和阻锈剂掺量的钢筋混凝土试件进行全浸泡侵蚀试验,利用电化学无损检测、氯离子含量测试,结合微观检测分析了钢筋混凝土的腐蚀劣化规律。研究表明:混凝土强度等级的提高和阻锈剂掺量的增加均能明显提升钢筋混凝土的耐腐蚀性能。其中,C30混凝土抗锈蚀性能最差,120 d时,腐蚀电流密度为 $0.118\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化电阻为 $220\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,混凝土电阻为 $87.3\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,钢筋-混凝土界面区转移电阻为 $77.3\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,达到脱钝状态;混凝土强度等级提高至C50时,腐蚀电流密度减小了58.47%,极化电阻增加了3.82倍,混凝土电阻增加了44.56%;阻锈剂掺量为 $6\text{ kg}/\text{m}^3$ 时,腐蚀电流密度减小了47.45%,极化电阻增加了2.81倍,钢筋-混凝土界面区转移电阻增加了72.43%。

关键词:亚热带海洋环境;钢筋混凝土结构;混凝土强度等级;阻锈剂;电化学

中图分类号:TD229;TU528

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2024)03-0381-12

Study on the deterioration patterns of reinforced concrete under full immersion environment in subtropical ocean

MA Zhicong¹,MEI Bo²,SU Li¹,ZHANG Yunsheng¹,QIAO Hongxia¹,CHEN Wenlong¹

1. School of Civil Engineering,Lanzhou University of Technology,Lanzhou Gansu 730050,China;

2. Guangdong Humen Bridge Co.,Ltd,Dongguan Guangdong 523910,China

Abstract:Aiming at the corrosion problem of steel bars in concrete in subtropical marine environment, the full immersion corrosion experiments of reinforced concrete specimens with different strength grades and rust inhibitor contents were carried out by simulating the subtropical marine environment. The macroscopic indexes such as chloride ion content were tested by electrochemical non-destructive testing, and the experimental results were verified by microscopic detection methods. The corrosion degradation patterns of reinforced concrete was analyzed. The results show that the improvement of concrete strength grade and the increase of rust inhibitor content can significantly improve the corrosion resistance of reinforced concrete. Among them, the corrosion resistance of C30 concrete is the worst. At 120 d, the corro-

收稿日期:2023-12-02 修回日期:2024-02-05

基金项目:国家自然科学基金(U21A20150,52208249,52208292,52178216);甘肃省青年科技基金(23JRRA824,22JR5RA288)

作者简介:马智聪(1996—),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事混凝土结构耐久性方面的研究工作。Tel:17806259757,

E-mail:mazc9757@163.com

通信作者:张云升(1973—),男,河北沧州人,博士,教授,长期从事混凝土结构耐久性、高与超高性能混凝土等方面的研究工作。

E-mail:zhangys279@163.com

sion current density is $0.118 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the polarization resistance is $220 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, the concrete resistance is $87.3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, and the transfer resistance of the steel-concrete interface area is $77.3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, reaching the passivation state. When the concrete strength grade is increased to C50, the corrosion current density is reduced by 58.47%, the polarization resistance is increased by 3.82 times, and the concrete resistance is increased by 44.56%; when the amount of rust inhibitors is $6 \text{ kg}/\text{m}^3$, the corrosion current density is reduced by 47.45%, the polarization resistance is increased by 2.81 times, and the transfer resistance at the reinforcement-concrete interface is increased by 72.43%.

Key words: subtropical marine environment; reinforced-concrete structure; concrete strength grade; rust inhibitor; electrochemistry

在海洋环境中,造成钢筋混凝土结构耐久性退化的主要原因是氯化物侵蚀,这导致了高昂的维护和维修成本。中国工程院咨询项目报告显示,每年由于各类腐蚀所造成的经济损失占全国生产总值总量的 3.34%^[1]。其中,氯离子侵蚀引起钢筋锈蚀是导致海洋环境混凝土结构损伤的重要因素^[2-6]。

针对氯离子对钢筋混凝土的影响,国内外学者基于浸泡加速试验做了大量的研究工作。刘勇^[7]研究发现,随着氯盐浓度增加,混凝土的质量损失率呈线性增大且混凝土内部出现明显损伤。周金枝等^[8]发现在 5% 的氯盐浓度下,浸泡龄期的增加导致普通混凝土的抗压、劈裂抗拉强度增大。刘克等^[9]研究表明,水灰比为 0.58 的混凝土在实际海洋环境中钢筋脱钝时间为 180 d,且钢筋的腐蚀状态为局部腐蚀。金祖权等^[10]研究发现,在 3.5% 氯盐溶液中,混凝土中氯离子含量分布符合 Fick 第二定律且氯离子扩散系数随侵蚀龄期增加而下降。JIN 等^[11]研究表明,混凝土在海洋不同腐蚀区时,浸泡区混凝土氯离子含量是大气区含量的 4 ~ 4.5 倍。LIN 等^[12]研究发现,混凝土的黏结能力对氯离子在混凝土中扩散有很大影响,这会降低钢筋附近的自由氯离子浓度。ZHAO^[13]设计 3 种水胶比分别为 0.3、0.4、0.5 的条件下,对混凝土结构进行模拟计算,结果表明,水胶比越大的混凝土结构在高氯化物环境中的使用寿命越长。CHEN 等^[14]设计了 0.36 和 0.55 的水胶比,对混凝土结构进行寿命预测,结果表明在海洋环境下随着水灰比的增大,RC 结构的使用寿命呈指数递减。乔宏霞等^[15]采用氯盐溶液和硫酸盐溶液浸泡镁水泥钢筋混凝土构件,结果表明在氯盐溶液环境下镁水泥混凝土构件中的钢筋腐蚀程度较硫酸盐溶液环境更为严重。付前旺^[16]进行了 3 种水胶比风积沙混凝土氯盐长期浸泡试验,结果表明,随着浸泡时间的增加氯离子侵入量也逐渐增加,水分和氯离子侵入深度

逐渐增大,孔隙率逐渐降低。刘波等^[17]研究表明,改良粉质黏土核磁共振信号量与温度呈现线性关系,且随着水泥掺量的增加,孔隙中水分子的总信号量增大。朱海威等^[18]研究表明,改性亚硝酸钙阻锈剂能提升混凝土电阻率,通过促进钢筋表面钝化膜形成抑制钢筋腐蚀。刘国建^[19]研究表明,亚硝酸钠能有效抑制钢筋锈蚀,且随阻锈剂掺量的增加阻锈效果越明显。

综上所述,目前研究氯盐对钢筋混凝土的侵蚀主要以水胶比、氯盐浓度和侵蚀时间等因素为主且是单一变量,而综合考虑混凝土强度等级和亚硝酸钠掺量对钢筋混凝土劣化规律的影响研究较少。因此,本文主要探讨了氯盐长期浸泡过程中混凝土强度等级和亚硝酸钠掺量对钢筋混凝土劣化规律的影响。

1 试验概况

1.1 原材料

用于制备混凝土试件的胶凝材料包括兰州某水泥公司生产的祁连山 P. O. 42.5 普通硅酸盐水泥(C)和兰州市金田仓储有限公司生产的二级粉煤灰(FA),胶凝材料的化学组分见表 1。粗骨料(R)采用兰州某公司生产的堆积密度为 $1566 \text{ kg}/\text{m}^3$ 的碎石。细骨料(S)采用兰州本地天然砂,堆积密度为 $1639 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。减水剂(WR)选用江苏苏博特新材料股份有限公司生产的聚羧酸高性能减水剂,减水率为 25% ~ 30%,碱含量 6.5%,氯离子含量 0.18%。钢筋产自兰州某钢场,规格为直径 12 mm 的 HRB335 带肋螺纹钢筋。阻锈剂采用天津市百世化工有限公司生产的无机阻锈剂亚硝酸钠(N)。拌和水(W)为兰州本地普通自来水。

1.2 配合比及试件制备

试件制备前将直径 12 mm 的 HRB335 带肋钢筋切割成长度为 100 mm 备用,先使用丙酮溶液去除钢筋表面的油脂,然后用 400 ~ 2000 目的砂纸

表 1 胶凝材料化学组分质量分数

Table 1 Chemical composition of cementitious materials

%

材料	$w_{\text{烧失量}}$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{SO}_3)$
C	1.62	26.4	9.6	4.3	50.1	3.2	2.0
FA	5.4	44.4	25.1	12.6	11.9	0.8	1.8

对钢筋进行逐级打磨至光亮为止,再采用无水乙醇洗净钢筋表面杂质,最后用蒸馏水冲洗晾干。混凝土配合比见表 2,表 2 中的 S1、S2 和 S3 分别为强度等级为 C30、C40 和 C50 的混凝土;SZ1、SZ2 和 SZ3 分别为掺入 2、4 和 6 kg/m³ 阻锈剂的混凝土。将混凝土拌合物装入 100 mm×100 mm×100 mm 立方体模具中,并将钢筋长度的五分之四(80 mm)插

入混凝土内部,然后在钢筋裸露部分接上导线,并采用环氧树脂对裸露钢筋表面和混凝土的 5 个面进行密封,混凝土试件中钢筋布置方式如图 1 所示。将浇筑好的试件置于室温环境中 24 h 后拆模,最后将试件移入温度(20±2)℃、湿度大于 95% 的标准养护室养护 28 d,再放入模拟液中开始氯盐溶液全浸泡试验。

表 2 混凝土配合比

Table 2 Concrete mix proportion

编号	配合比/(kg·m ⁻³)							W/C
	C	W	S	R	FA	WR	N	
S1	250	165	701.10	1 143.90	100	3.5	0	0.47
S2	320	160	712.00	1 068.00	100	4.2	0	0.38
S3	380	156	715.56	1 028.40	100	4.8	0	0.33
SZ1	250	165	701.10	1 143.90	100	3.5	2	0.47
SZ2	250	165	701.10	1 143.90	100	3.5	4	0.47
SZ3	250	165	701.10	1 143.90	100	3.5	6	0.47

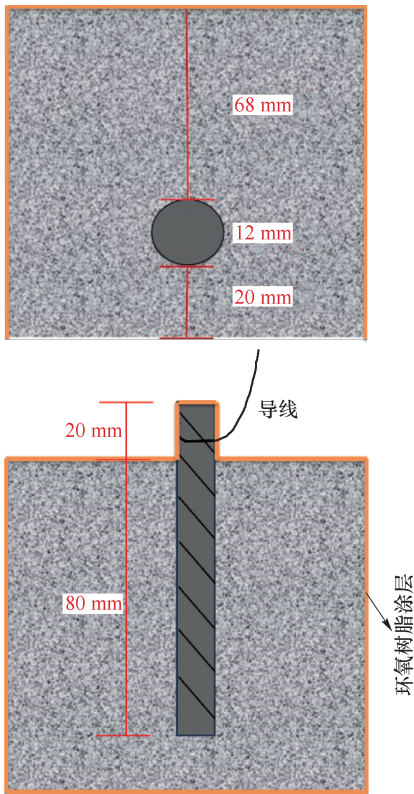


图 1 混凝土试件中钢筋的布置方式

Fig. 1 Arrangement of steel bars in concrete specimens

1.3 全浸泡试验

钢筋混凝土侵蚀试验步骤按照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准:GB/T 50082—2009》规定进行。考虑亚热带海洋气候环境特征,以我国亚热带地区深圳、东莞等城市为例,基于国家气象信息中心取得近五年平均气温在 24℃左右,相对湿度在 83%左右。因此,设计恒温 24℃水箱模拟海洋水下区进行试验,依据《代替海水制备的标准实施规程:ASTM D1141—98 (2013)》,同时结合国内外文献,选择质量分数为 3.5% NaCl 溶液作为浸泡溶液,以便标准化和加快试验进程。试验开始前,将待测试件置于清水中浸泡 2 d 后移至侵蚀溶液中,浸泡周期为 0、30、60、90、120、150、180 d。在相应的侵蚀周期试验结束后,定期测试试件的各项参数,测试前需将试件表面水分擦干。

1.4 电化学测试

待试件浸泡至相应龄期后采用德国 Zahner 公司生产的 ZENNIUM 高精度电化学工作站进行扫描测试,采用饱和甘汞电极作为参比电极、不锈钢薄片作为辅助电极、测试钢筋作为工作电极的经典

三电极体系,工作电极的面积为 39.96 cm^2 。扫描速率为 0.334 mV/s ,频率为 0.33 Hz ,交流阻抗测量频率为 $0.01 \sim 70\,000 \text{ Hz}$,极化曲线测试选取电位为 $-200 \sim +200 \text{ mV}$ 。将测得的极化曲线用工作站自带软件进行处理,得到试件在不同侵蚀周期下的极化电阻和腐蚀电流密度等电化学参数。电化学阻抗数据利用 ZSimpWin 软件进行读取和分析。

1.5 氯离子浓度和 pH 值测试

采用滴定法测试侵蚀后混凝土中的自由氯离子含量。在试件达到相应的侵蚀周期后,取出试件,在真空干燥箱中烘干 24 h ,然后沿着侵蚀面进行分层取粉。取样时,保持研磨面与试件侵蚀面平行,用磨粉机分别取 $0 \sim 2$ 、 $2 \sim 4$ 、 $4 \sim 6$ 、 $6 \sim 8$ 、 $8 \sim 10$ 、 $10 \sim 12$ 、 $12 \sim 14$ 、 $14 \sim 16$ 、 $16 \sim 18$ 、 $18 \sim 20$ 和 $20 \sim 21 \text{ mm}$ 的混凝土粉末。将收集到的粉末置于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,取出后放入干燥器冷却至室温,然后进行氯离子含量测定。

氯离子含量测定根据《水运工程混凝土试验规程》和《混凝土中氯离子浓度检测技术规程》进行操作。用电子天平称取 4 g (精确至 0.0001 g)干燥粉末浸泡在 250 mL 蒸馏水中,剧烈震荡 $3 \sim 4 \text{ min}$ 后放入电振荡器 6 h ,然后用快速滤纸过滤。取 50 mL 滤液于烧杯中,滴入两滴酚酞试剂用玻璃棒搅拌均匀,然后加入适量 6.3% (体积分数)稀硝酸使溶液恰好由红色变无色,再加入 10 mL 质量浓度为 10 g/L 的淀粉溶液。用标准硝酸银(0.01 mol/L)溶液滴定,记录滴定过程所消耗的硝酸银溶液体积。根据式(1)计算出混凝土中自由氯离子含量。

$$C_f = \frac{0.03545 C_{\text{AgNO}_3} V_3}{G \frac{V_2}{V_1}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_f 为自由氯离子含量; C_{AgNO_3} 为硝酸银溶液浓度, mol/L ; G 为选取的砂浆样品质量, g ; V_1 为浸泡砂浆时去离子水的体积, mL ; V_2 为滴定时过滤液的体积, mL ; V_3 为滴定所消耗的硝酸银体积, mL 。

用电子天平称取 5 g (精确至 0.0001 g)试件粉末并放入烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,经搅拌静置 24 h 后,取 20 mL 滤液,采用希玛 pH 818 型号的 pH 计测试,先将 pH 计标定后测量滤液 pH 值。

1.6 孔结构测试

将侵蚀 0 d 和 180 d 的试件取出后,用切割机在混凝土未涂环氧树脂的一侧切割成 $100 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的长方体试件,将试件放入 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h ,待其冷却后用真空加压饱水仪对

试件进行饱水 24 h 。然后采用苏州纽迈公司生产的 MesoMR23-060-I 低场核磁共振分析仪对试件进行孔结构试验,永磁体磁场强度 0.5 T ,共振频率为 21.3 MHz ,磁体恒定温度 $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.7 微观测试

X 射线衍射(XRD)测试采用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance X 射线衍射仪,测试不同侵蚀龄期混凝土的水化产物,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$,步长 $0.02^\circ/\text{布}$,扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ (2\theta)$ 。扫描电镜(SEM)采用 Thermo Fisher Scientific Apreo 2S+扫描电子显微镜,观察不同侵蚀龄期下钢筋表面浆体薄片和钢筋的微观形貌特征及内部结构。

1.8 钢筋 XPS 测试

使用金相研磨机,将钢筋一端横截面用 400 、 800 、 $1\,000$ 目砂纸逐级打磨至光滑状态,并用酒精和丙酮洗去表面沾染油污,切割成样品尺寸为直径 $12 \text{ mm} \times$ 厚 2 mm 钢筋圆片。然后采用 PreVac 公司生产的 RMC50 多功能光电子能谱仪对钢筋进行扫描测试。测试后采用软件 Advantage6.6.0 对结果进行分析。

2 试验结果和分析

2.1 电化学结果和分析

2.1.1 极化电阻和腐蚀电流密度

2.1.1.1 强度等级对钢筋极化电阻和腐蚀电流密度的影响

不同强度等级混凝土中钢筋极化电阻和腐蚀电流密度随侵蚀龄期的变化规律如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,钢筋极化电阻随着侵蚀时间的增大呈现先升高后下降的变化趋势。S2 和 S3 混凝土的钢筋极化电阻平均值分别为 S1 混凝土钢筋的 1.53 倍和 2.05 倍。侵蚀初期钢筋极化电阻值上升明显,这是因为侵蚀初期混凝土内部持续发生水化反应,生成更多的水化产物提高了混凝土的密实度,同时由于混凝土内部的碱性环境能维持钢筋表面的钝化膜。而到了侵蚀后期钢筋极化电阻下降迅速,主要是由于随着更多的氯离子在钢筋表面聚集,使钢筋钝化膜逐渐被破坏。

根据 Stern-Geary 公式^[20],钢筋极化电阻与腐蚀电流密度成反比例关系,腐蚀电流密度能够直接反映钢筋腐蚀速率。参考 ALONSO 等^[21]对钢筋锈蚀状态的判断标准,对全浸泡侵蚀后混凝土中钢筋的锈蚀状态进行了分区,如图 2(b)所示。混凝土中钢筋的腐蚀电流密度超过 $0.1 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 且在后

续测试中不低于此值,判定钢筋开始发生锈蚀反应。由图2(b)可知,S1混凝土中钢筋在120 d的腐蚀电流密度为 $0.118 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 且在后期测试中均大于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,表明在氯盐侵蚀后期S1混凝土的钢筋已达到低腐蚀状态。在侵蚀180 d后,S2和S3混凝土中钢筋的腐蚀电流密度均未达到 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这主要是因为高强度等级混凝土较为密实,孔隙率较低且孔隙细化而曲折度升高,因此氯离子通过孔隙向混凝土内部传输的速度较慢,较高强度混凝土中钢筋表现出较好的耐蚀性。

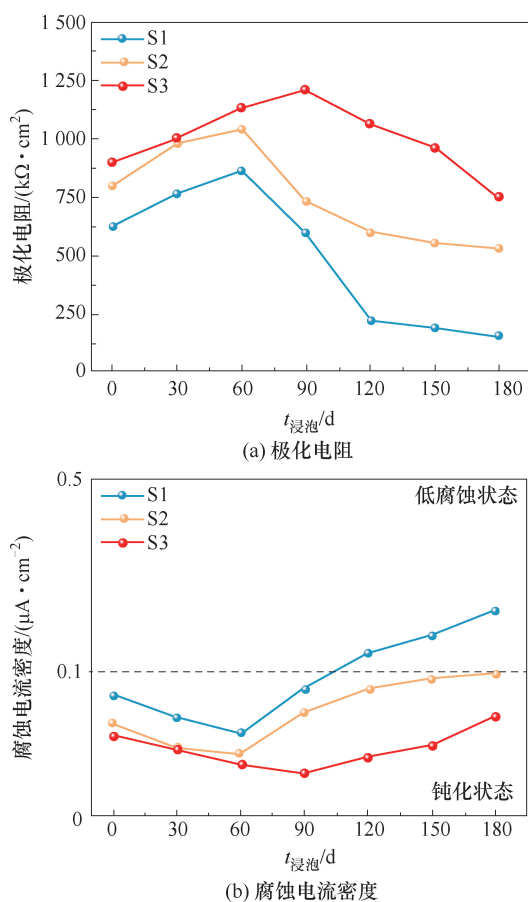


图2 不同强度混凝土中钢筋极化电阻和腐蚀电流密度随浸泡龄期变化

Fig. 2 The polarization resistance and corrosion current density of steel bars in concrete with different strength change with soaking age

2.1.1.2 阻锈剂掺量对钢筋极化电阻和腐蚀电流密度的影响

不同阻锈剂掺量混凝土中钢筋极化电阻和腐蚀电流密度随侵蚀时间的变化规律如图3所示。由图3(a)可以看出,钢筋极化电阻随着浸泡时间的增大呈现先升高后下降的变化趋势。SZ1、SZ2和SZ3混凝土的钢筋极化电阻平均值分别为S1混

凝土钢筋的1.01、1.55、1.86倍。在侵蚀初期钢筋极化电阻上升明显,这是因为亚硝酸根离子在碱性环境下可将亚铁离子氧化成稳定的3价铁,起到修复钝化膜的作用,降低腐蚀风险和电化学腐蚀速率,且阻锈剂掺量越大,修复效果越明显^[22-23]。而到了侵蚀后期钢筋极化电阻下降迅速,主要是由于随着更多的氯离子在钢筋表面聚集,氯离子对钝化膜的破坏能力大于阻锈剂对钝化膜的修复能力。

由图3(b)可知,SZ1混凝土中钢筋在120 d的腐蚀电流密度为 $0.120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,且在后续2次测试中均小于S1混凝土中钢筋的腐蚀电流密度,在氯盐侵蚀180 d时SZ2和SZ3混凝土中钢筋的腐蚀电流密度均未达到 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。由此可见,在混凝土中掺入 $2 \text{ kg}/\text{m}^3$ 的亚硝酸钠对钢筋的防护效果并不明显,但随着阻锈剂掺量加大,防护效果明显。

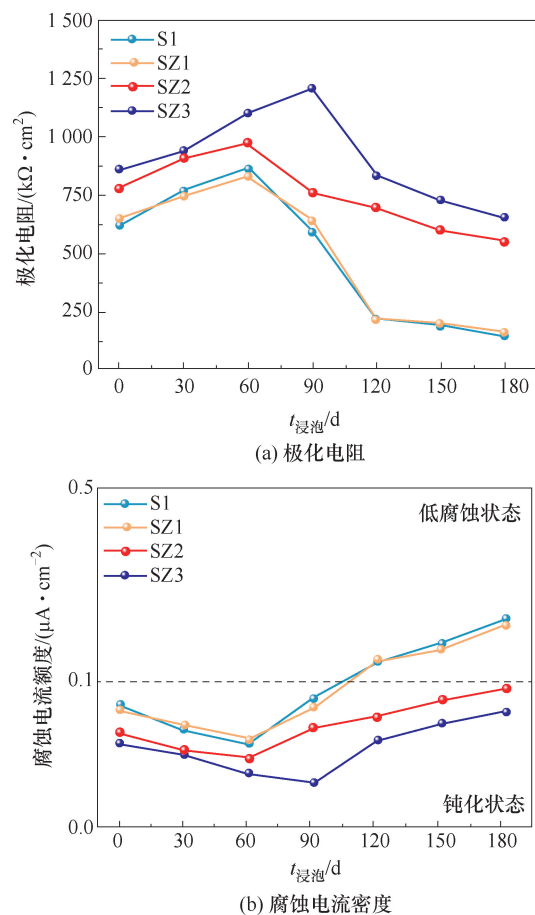


图3 不同阻锈剂掺量混凝土中钢筋极化电阻和腐蚀电流密度随浸泡龄期变化

Fig. 3 The polarization resistance and corrosion current density of steel bar in concrete with different corrosion inhibitor content change with soaking age

2.1.2 模拟参数值

2.1.2.1 等效电路选取

对每种侵蚀龄期的钢筋混凝土试件采取交流阻抗(EIS)法测试,并通过 ZSimpWin 软件进行等效电路拟合,得到溶液电阻(R_m)、混凝土电阻(R_{con})、钢筋-混凝土界面区转移电阻(R_{ct})等参数。等效电路拟合如图4所示。

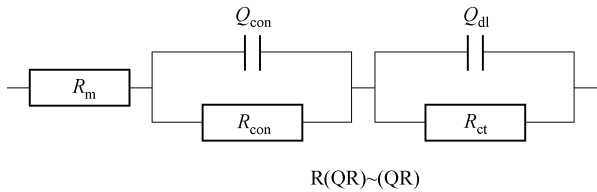


图4 用于 EIS 拟合的等效电路^[19]

Fig. 4 Equivalent circuit diagram for EIS fitting^[19]

2.1.2.2 强度等级对混凝土电阻的影响

不同强度等级混凝土的电阻随侵蚀时间的变化规律如图5所示。可以看出,混凝土电阻随着浸泡时间的增大呈现先升高后平缓的变化趋势,其中在浸泡前30 d内混凝土电阻增大较为明显,之后的90 d内混凝土电阻增大趋势变缓。其中,S1和S2混凝土电阻在浸泡120 d后上下波动;S3混凝土电阻在150 d后上升趋势变缓。其主要原因是侵蚀初期粉煤灰混凝土内部持续进行水化,能提高混凝土的密实度;侵蚀后期氯离子与水化产物发生化学反应生成的 Friedel's 盐使混凝土孔隙率降低,而且氯离子对较大孔隙起填充作用。混凝土 S2 和 S3 的电阻平均值较 S1 分别提升了 32% 和 48%,这是因为高强度混凝土密实、孔隙率低;混凝土强度越大,内部越密实,水分和氧气难渗透,降低了钢筋锈蚀速率。

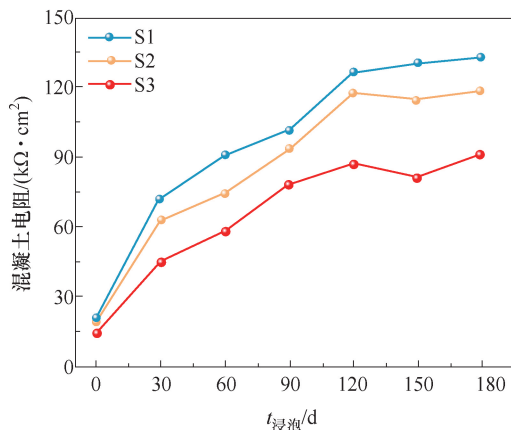


图5 不同强度等级的混凝土电阻随浸泡龄期变化
Fig. 5 The resistance of concrete with different strength grades changes with soaking age

2.1.2.3 阻锈剂掺量对钢筋-混凝土界面区转移电阻的影响

不同阻锈剂掺量的钢筋-混凝土界面区转移电阻随浸泡龄期的变化规律如图6所示。可以看出,钢筋-混凝土界面区转移电阻随着浸泡时间的增大呈现先升高后下降的变化趋势。SZ1、SZ2 和 SZ3 混凝土的钢筋-混凝土界面区转移电阻平均值较 S1 混凝土分别提升了 7%、36% 和 81%。侵蚀前期,混凝土碱性环境使亚硝酸根离子与氯离子存在竞争关系,能修复钢筋钝化膜,且阻锈剂越多,修复效果越明显。侵蚀后期,由于氯离子聚集破坏了钝化膜,亚硝酸钠掺量增加虽降低锈蚀速率,但掺入 2 kg/m^3 的亚硝酸钠对钢筋耐腐蚀性能无显著提升。

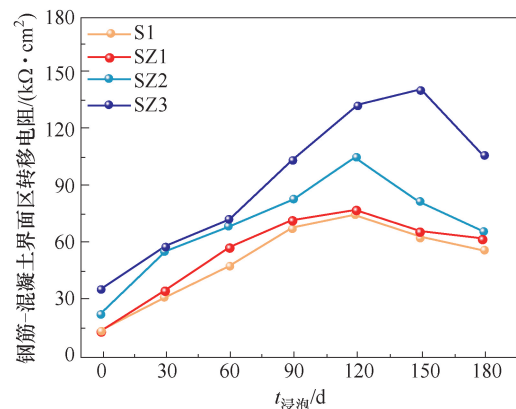


图6 不同阻锈剂掺量的钢筋-混凝土界面区转移电阻随浸泡龄期变化

Fig. 6 The change of transfer resistance of steel-concrete interface area with different content of rust inhibitor with soaking age

2.2 自由氯离子含量和 pH 值

S1 和 SZ1 混凝土自由氯离子含量如图7所示。由图可知,在相同渗透深度处,氯离子含量随浸泡时间的增加而增大,随着渗透深度的增加,氯离子含量逐渐减小,表明氯离子的渗透深度与侵蚀时间呈正比例关系。由图7(a)可知,在侵蚀120 d时,10 mm 以下深度的氯离子含量明显增加,其中0~2 mm 和 20~21 mm 深度与浸泡60 d相比分别增大了1.9倍和2.0倍。由图7(b)可知,在侵蚀120 d时,8 mm 以下深度的氯离子含量明显增加,其中0~2 mm 和 20~21 mm 深度与浸泡90 d相比分别增大了1.9倍和2.4倍。由于试验的所有试件保护层厚度为20 mm,本试验以20~21 mm 深度的氯离子含量作为临界氯离子含量。结合钢筋的电化学测试结果,S1 和 SZ1 混凝土内钢筋在第120 d时钝化状态已被破

坏。据此判断,S1 和 SZ1 混凝土的临界氯离子质量浓度分别为 0.364% 和 0.377%。

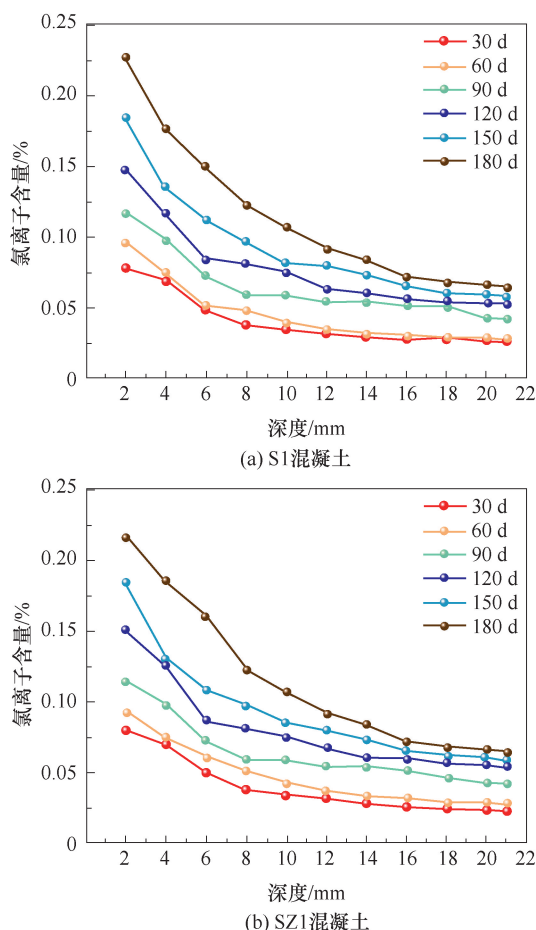


图7 S1 和 SZ1 混凝土中不同深度氯离子含量
(占混凝土质量%)

Fig. 7 Change of chloride ion content at different depths in S1 and SZ1 concrete
(% of concrete mass)

S1、SZ1 混凝土不同深度的 pH 值如图 8 所示。可以看出,S1 和 SZ1 混凝土在侵蚀 180 d 时 20 ~ 21 mm 深度的 pH 值分别保持在 12.2 和 12.1 以上。这说明钢筋失钝与钢筋表面 pH 值的降低无关,而是由于氯离子破坏钢筋表面钝化膜引起的。同时由图 8 可知,S1 和 SZ1 混凝土表层 0 ~ 2 mm 内的 pH 值在侵蚀 180 d 后分别降低了 0.5 和 0.7,主要原因是表层混凝土碳化。

2.3 XRD 分析

侵蚀前和侵蚀 180 d 后的 S1 混凝土试件表层混凝土粉末的 XRD 图谱如图 9 所示。侵蚀 0 d 混凝土试件表层粉末主要成分是二氧化硅和氢氧化钙,还有碳酸钙。对比氯盐侵蚀前可以看出,侵蚀 180 d 混凝土试件表层粉末中碳酸钙的含量大幅

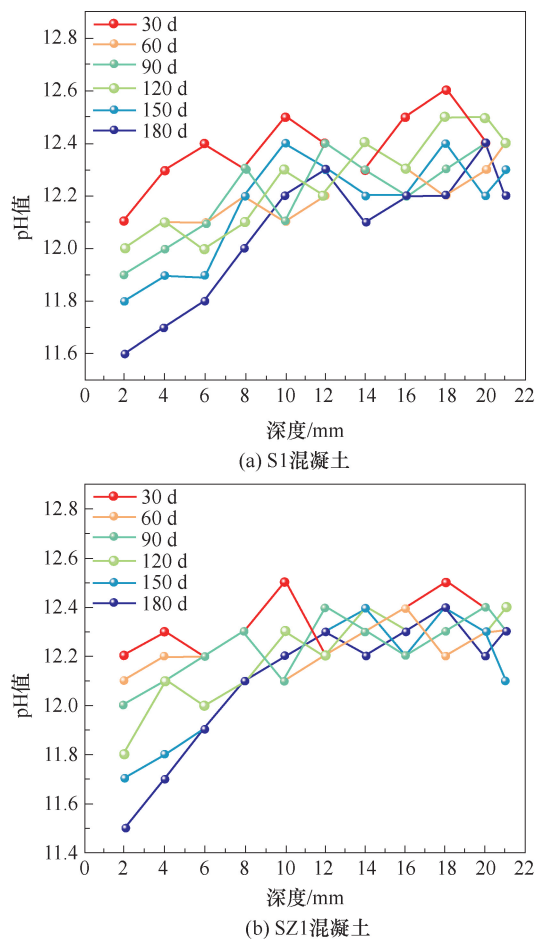


图8 S1 和 SZ1 混凝土中不同深度
pH 值随浸泡龄期变化

Fig. 8 The change of pH value at different depths in S1 and SZ1 concrete with soaking age

增加,这也解释了表层混凝土 pH 值降低的原因,氯离子与水化产物反应生成 Friedel's 盐,填充了混凝土内部孔隙。电化学和核磁测试结果表明,混凝土电阻升高和孔隙率降低,是因为侵蚀

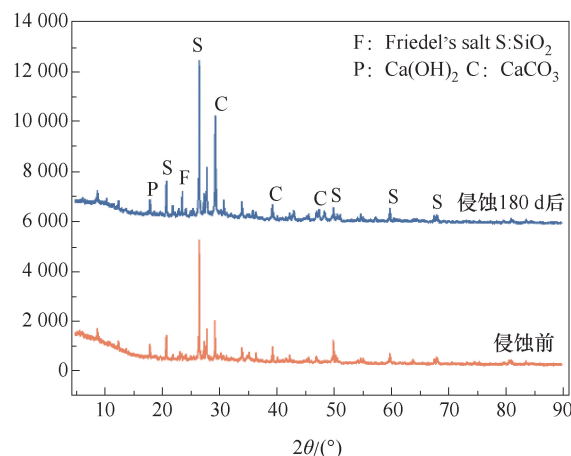


图9 不同龄期混凝土表层物质 XRD 图谱
Fig. 9 XRD analysis results of surface material of concrete at different ages

前期持续水化和后期生成的 Friedel's 盐使混凝土更密实。

2.4 孔结构分析

2.4.1 T_2 图谱分析

不同强度等级混凝土在侵蚀 180 d 后的核磁共振弛豫时间 T_2 谱分布曲线和积分面积如图 10 和表 3 所示。从图 10 和表 3 可以看出,不同强度等级混凝土在侵蚀前后的 T_2 谱主要由三段波谱组成,孔隙分为微小孔隙、较小孔隙及较大孔隙。3 组混凝土侵蚀前后孔隙率大小依次为 S1、S2、S3 混凝土。浸泡侵蚀后,3 种混凝土 T_2 谱左移,第一峰面积增大,表明微小孔隙增多;第二、三峰面积减小,说明较小和较大孔隙减少。经氯盐侵蚀 180 d 后 S1、S2 和 S3 混凝土整体峰面积分别下降了 10.9%、5.8% 和 9.3%;第一峰面积分别增加了 7.5%、15.7% 和 11.5%。这是由于氯盐的不断侵蚀,更多的自由氯离子与水化产物结合生成

Friedel's 盐使混凝土内部的大孔隙填充成了更多的微小孔隙。

2.4.2 孔径分布分析

依据孔结构学^[24]可以将混凝土的孔径 d 分为大孔 ($>1\ \mu\text{m}$)、毛细孔 ($0.1 \sim 1\ \mu\text{m}$)、过渡孔 ($0.01 \sim 0.1\ \mu\text{m}$)、凝胶孔 ($<0.01\ \mu\text{m}$)。氯盐侵蚀前后不同强度等级混凝土的孔径分布如图 11 所示。可以看出,侵蚀前过渡孔的占比最大,毛细孔最小。随着混凝土强度增加,总孔隙率降低,这是高强度混凝土水化产物密实所致。侵蚀 180 d 后,3 种混凝土总孔隙率均降低,其中过渡孔、毛细孔和大孔占比降低,凝胶孔占比增加。S1、S2、S3 混凝土凝胶孔占比分别增加 19.8%、22.1%、12.8%,这是因为水化产物使混凝土密实,氯离子与水化产物结合生成的 Friedel's 盐将较大孔隙填充成微小孔隙。

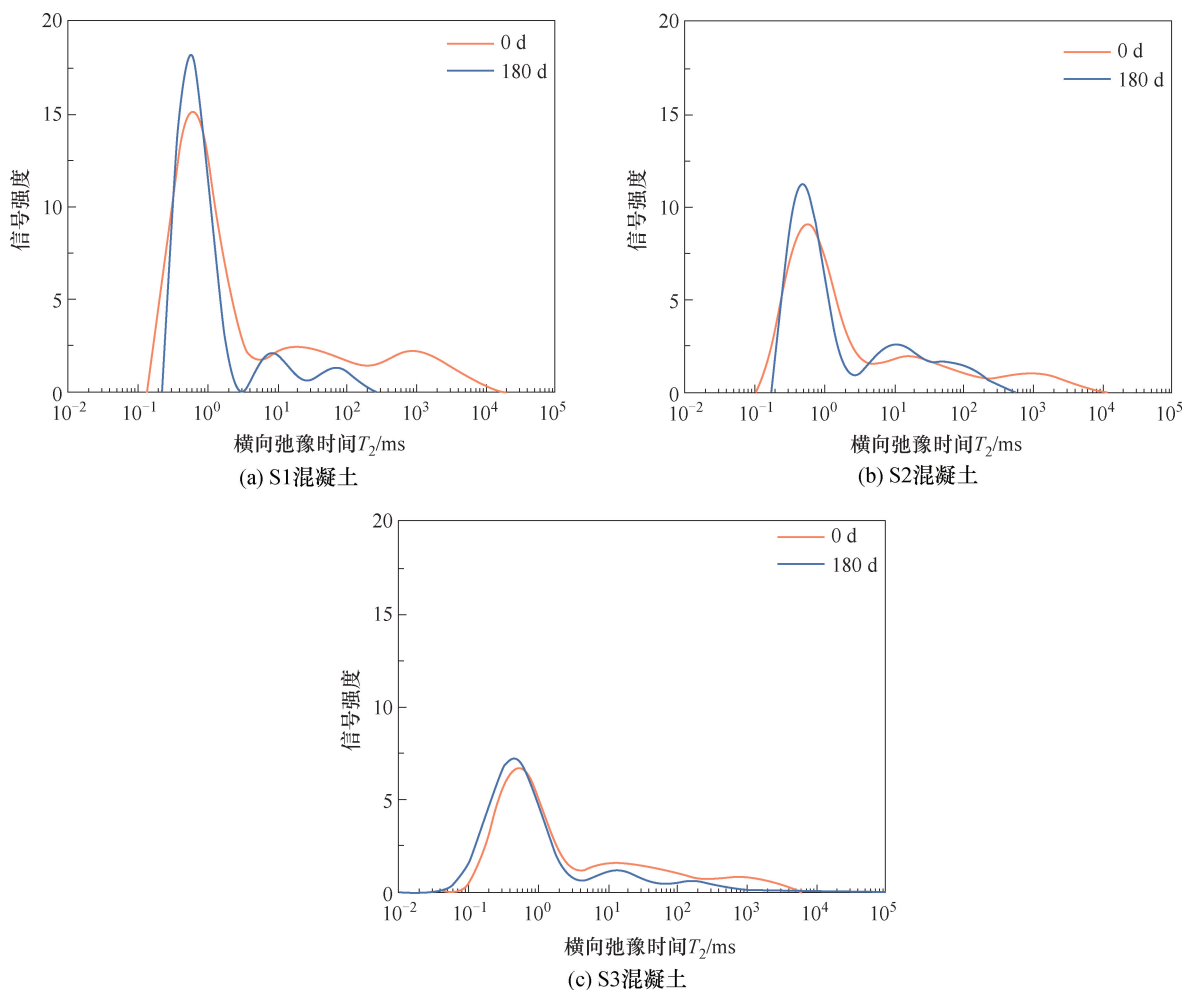


图 10 浸泡前后不同强度等级混凝土核磁共振 T_2 谱分布曲线

Fig. 10 The distribution curve of nuclear magnetic resonance T_2 spectrum of concrete with different strength before and after soaking

表 3 浸泡前后不同强度混凝土核磁共振 T_2 谱积分面积
Table 3 Integral area of nuclear magnetic resonance T_2 spectrum of concrete with different strength before and after soaking

组别		T_2 谱总面积	第一峰		第二峰		第三峰	
			积分面积	比例/%	积分面积	比例/%	积分面积	比例/%
侵蚀前	S1	423.470	287.970	68.04	84.448	19.94	51.052	12.06
	S2	346.104	234.618	67.79	76.228	22.02	35.258	10.19
	S3	262.545	172.803	65.82	66.970	25.51	22.771	8.67
侵蚀 180 d 后	S1	377.090	311.350	82.59	38.240	10.14	27.500	7.27
	S2	326.311	271.467	82.89	31.923	9.93	22.921	12.14
	S3	237.943	192.585	80.94	28.891	7.18	16.467	6.92

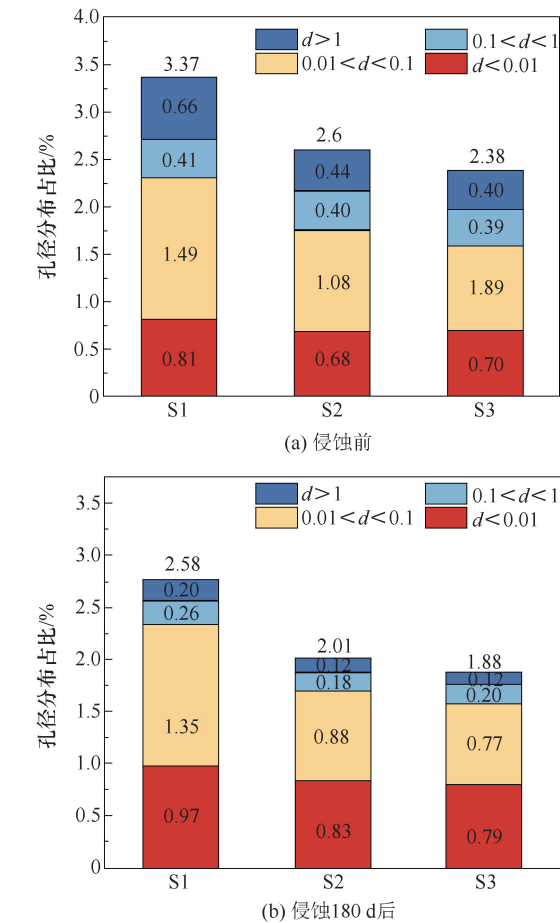


图 11 浸泡前后不同强度混凝土的各类孔径分布
Fig. 11 The pore size distribution of concrete with different strength before and after soaking

2.5 混凝土 SEM-EDS 分析

对侵蚀 180 d 后 S1 混凝土腐蚀产物进行观察,其微观形貌及 EDS 元素如图 12 所示。氯盐侵蚀后,在混凝土内部孔隙部位会存在大量针棒状和蜂窝状物质,主要含有 Ca、Si、O、Al 和 Cl 等元素,推测其主要物质为 Friedel's 盐。氯离子与混凝土中水化产物反应生成的晶体在混凝土内较差位置生长。前期这些晶体填充大孔隙,后期生长产生膨胀应力

破坏孔壁,促进了氯离子向混凝土内部迁移。

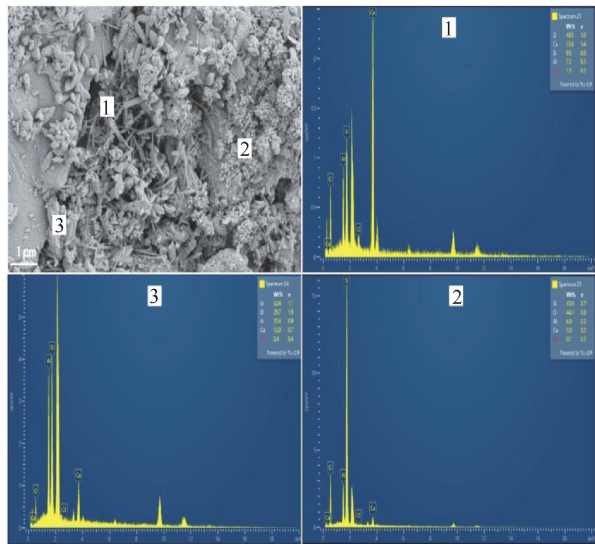
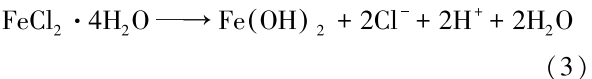
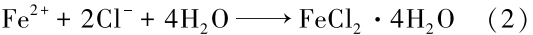


图 12 混凝土微观形貌和 EDS
Fig. 12 Microstructure and EDS of concrete

2.6 钢筋 SEM-EDS 分析

侵蚀 180 d 后 S1 混凝土中钢筋的微观形貌和 EDS 主要元素分布如图 13 所示。可以看出,在氯盐侵蚀环境下,钢筋表面有颗粒状锈蚀产物和蜂窝状锈蚀产物,结合 EDS 能谱分析发现,锈蚀产物处的元素主要为 Fe、O 元素,当 Fe 和 O 元素含量都处于较高水平,可以认定为铁氧化物,即钢筋腐蚀产物都为铁的氧化物^[19]。同时溶液中的氯离子已渗透至钢筋表面发生了氧化反应。氯离子引起钢筋锈蚀机理见式(2)至式(4)^[25-28]。由式可知,氯离子加速了钢筋锈蚀,主要起搬运作用且不被消耗,锈蚀产物主要为中间膨胀产物。



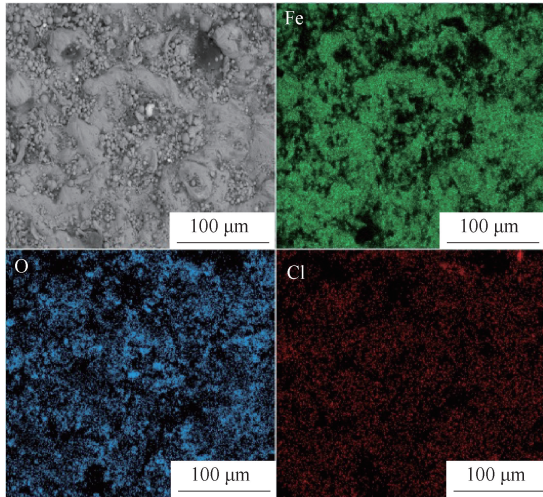


图 13 钢筋锈蚀微观形貌和 EDS

Fig. 13 Microstructure and EDS of steel corrosion

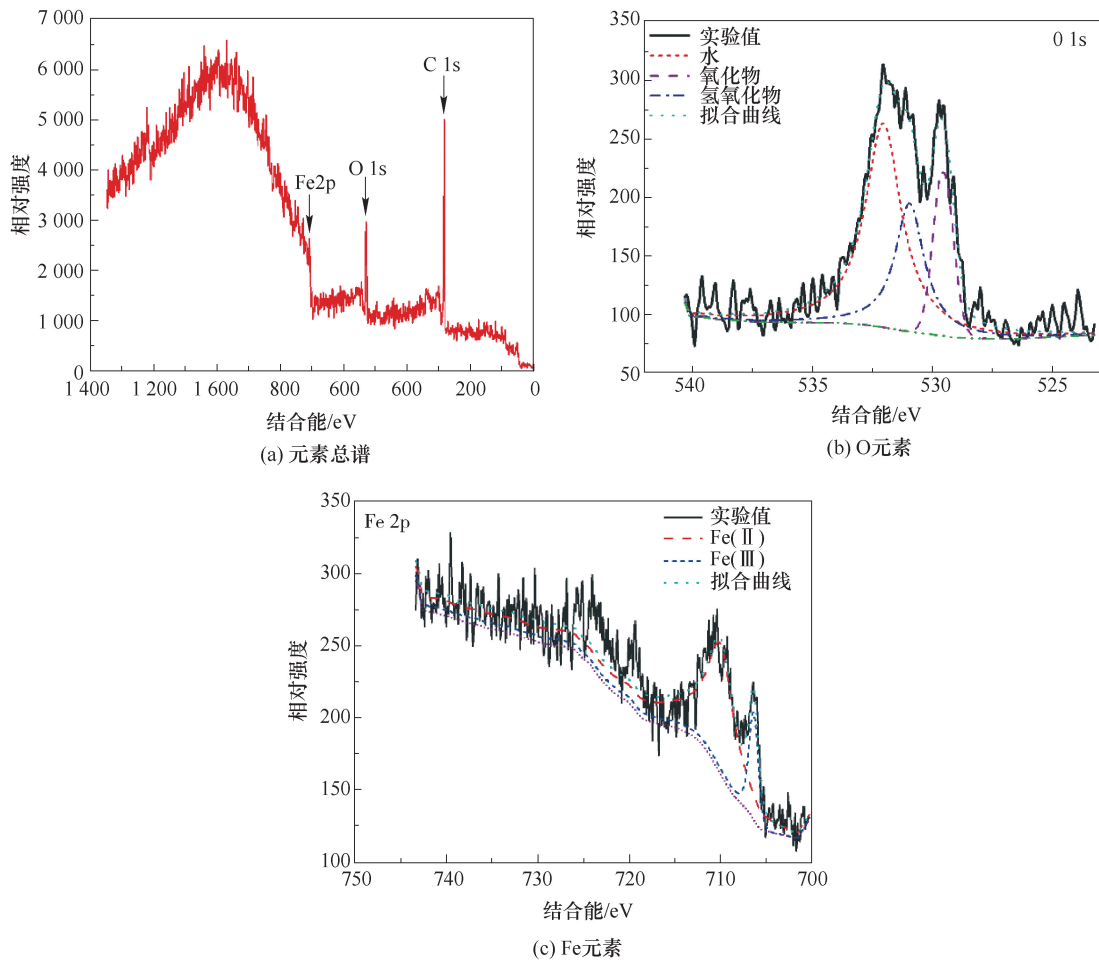


图 14 钢筋表面氯离子腐蚀后 XPS 测试

Fig. 14 XPS test after chloride ion corrosion on the surface of steel bar

3 结 论

(1) 随着侵蚀时间的增加,钢筋极化电阻值和钢筋-混凝土界面区转移电阻值呈先上升后下降的趋势;钢筋腐蚀电流密度呈先下降后上升的趋

2.7 钢筋 XPS 分析

图 14 为 S1 混凝土内钢筋表面氯离子侵蚀后 XPS 测试结果。由图 14(a) 可以看到,钢筋受氯盐侵蚀后表面所含主要元素种类含 Fe、O、C 元素峰。氯盐侵蚀后,钢筋表面存在 2 价铁和 3 价铁。经查阅文献^[19,29]可知,2 价铁 Fe(Ⅱ) 结合能为 711.0 eV,3 价铁 Fe(Ⅲ) 结合能为 712.4 eV。图 14(b) 中的 O 元素主要包含 3 种氧的结合态,即结合能 530.5 eV 处的氧化物状态、结合能 531.8 eV 处的氢氧化物状态和结合能 533.8 eV 处的水状态。需要注意的是,即使参考了 C 1s 元素峰进行数据矫正,但在图 14(b) 和图 14(c) 中仍有结合能的偏移现象,这是由于钢筋表面腐蚀产物积累所引起的。

势;混凝土电阻值呈先上升后平缓的趋势。在 120 d 时,S1 混凝土中钢筋腐蚀电流密度和临界氯离子含量分别为 0.118 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 0.364%。

(2) 在 S1 混凝土中掺入 2 kg/m^3 的阻锈剂,120 d 时钢筋腐蚀电流密度达到 0.120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,而

掺入4、6 kg/m³的阻锈剂,在测试周期内均未达到脱钝状态。可见,掺入2 kg/m³的阻锈剂对钢筋的防护作用无显著影响,大于2 kg/m³时才具有抗腐蚀效果。

(3) 在180 d的浸泡周期内S1、S2和S3混凝土孔隙率分别降低了0.79%、0.59%和0.50%。这是由于侵蚀过程中生成的Friedel's盐和盐结晶对较大孔隙起填充作用,从而降低了混凝土孔隙率。观察到钢筋表面有颗粒状和蜂窝状的锈蚀产物,锈蚀产物主要为Fe的氧化物,同时观察到Cl元素的存在。这主要是因为氯盐的侵蚀破坏了钢筋表面钝化膜的完整性,形成了电化学腐蚀,从而导致钢筋进一步锈蚀。

参考文献

- [1] HOU B R, LI X G, MA X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. NPJ Materials Degradation, 2017, 1: 4.
- [2] BAO J W, WEI J N, ZHANG P, et al. Experimental and theoretical investigation of chloride ingress into concrete exposed to real marine environment[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 130: 104511.
- [3] LIU Q C, SUN L F, ZHU X J, et al. Chloride transport in the reinforced concrete column under the marine environment: Distinguish the atmospheric, tidal-splash and submerged zones[J]. Structures, 2022, 39: 365–377.
- [4] ZHAO Y X, XU X Y, WANG Y Z, et al. Characteristics of pitting corrosion in an existing reinforced concrete beam exposed to marine environment[J]. Construction and Building Materials, 2020, 234: 117392.
- [5] ZHAO J F, LIN Y, LI X, et al. Experimental study on the cyclic behavior of reinforced concrete bridge piers with non-uniform corrosion[J]. Structures, 2021, 33: 999–1006.
- [6] YI Y, ZHU D, GUO S, et al. A review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the marine environment [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 113: 103695.
- [7] 刘勇. 氯盐侵蚀对混凝土微观结构损伤的影响研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2020, 52(3): 390–395.
LIU Yong. Study on the damage characteristics of concrete structures by chloride erosion[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology: Natural Science Edition, 2020, 52(3): 390–395.
- [8] 周金枝, 付甜甜, 双子洋, 等. 氯盐浸泡下再生混凝土力学性能试验研究[J]. 工业建筑, 2023, 53(6): 187–193.
ZHOU Jinzhi, FU Tiantian, SHUANG Ziyang, et al. Experimental research on mechanical properties of recycled concrete immersed in chloride solution[J]. Industrial Construction, 2023, 53(6): 187–193.
- [9] 刘克, 张杰, 李焰, 等. 钢筋混凝土实际海洋环境下的腐蚀[J]. 装备环境工程, 2020, 17(4): 96–104.
LIU Ke, ZHANG Jie, LI Yan, et al. Corrosion of reinforced concrete in marine environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(4): 96–104.
- [10] 金祖权, 孙伟, 张云升, 等. 混凝土在硫酸盐、氯盐溶液中的损伤过程[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 630–635.
JIN Zuquan, SUN Wei, ZHANG Yunsheng, et al. Damage of concrete in sulfate and chloride solution[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(5): 630–635.
- [11] JIN Z Q, ZHAO X, ZHAO T J, et al. Chloride ions transportation behavior and binding capacity of concrete exposed to different marine corrosion zones[J]. Construction and Building Materials, 2018, 177: 170–183.
- [12] LIN G, LIU Y H, XIANG Z H. Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32(8): 571–579.
- [13] ZHAO H R. Design of concrete building structure in marine corrosion zones [J]. Journal of Coastal Research, 2020, 110(S1): 266–270.
- [14] CHEN X D, MING Y, FU F, et al. Numerical and empirical models for service life assessment of RC structures in marine environment[J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2022, 16(1): 11.
- [15] 乔宏霞, 杨振清, 王鹏辉, 等. 利用Wiener过程探究镁水泥混凝土中涂层钢筋在盐类环境下的腐蚀寿命[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5): 986–993.
QIAO Hongxia, YANG Zhenqing, WANG Penghui, et al. Corrosion life investigation of coated steel bars in magnesium cement concrete under salt solution environment using Wiener process [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5): 986–993.
- [16] 付前旺. 非饱和风积沙混凝土水分与氯离子传输行为[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.
FU Qianwang. Investigation of moisture and chloride ion transport behavior of unsaturated aeolian sand concrete [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2022.
- [17] 刘波, 高荣, 何艳清, 等. 冻融作用下水泥改良土未冻水含量及孔隙特征试验研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(6): 791–802.
LIU Bo, GAO Rong, HE Yanqing, et al. Experiment research on unfrozen water content and pore

- characteristic of cement improved soil under freeze-thaw cycle[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 8(6): 791–802.
- [18] 朱海威, 余红发, 麻海燕. 阻锈剂对海洋环境下混凝土中钢筋腐蚀影响的电化学研究[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2020, 50(1): 109–119.
- ZHU Haiwei, YU Hongfa, MA Haiyan. Electrochemical study on effect of rust inhibitors on corrosion of reinforcing bar in concrete in marine environment [J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2020, 50(1): 109–119.
- [19] 刘国建. 严酷复合介质侵蚀下混凝土中钢筋腐蚀行为及机理[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- LIU Guojian. Corrosion behavior and mechanism of reinforcing steel under severe composite corrosive medium[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [20] HAYCOCK E W. Discussion of “electrochemical polarization, 1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves” [M. stern and A. L. geary (pp. 56–63, vol. 104)] [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1957, 104(12): 751.
- [21] ALONSO C, ANDRADE C, CASTELLOTE M, et al. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(7): 1047–1055.
- [22] 陈明实. 钢筋阻锈剂作用机理及效果研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.
- CHEN Mingshi. Research on mechanism and effect of rust inhibitor[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2015.
- [23] 马世豪. 海洋钢筋混凝土结构内掺型阻锈剂阻锈性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2016.
- MA Shihao. Study on the performance of admixed corrosion inhibitor in marine reinforced concrete structure [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2016.
- [24] WU Z W, Lian H Z. High performance concrete[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1999: 42–43.
- [25] 冯琼. 西部盐渍土地区钢筋混凝土耐久性试验研究及寿命预测[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- FENG Qiong. Experimental study and life prediction of reinforced concrete in Western China's saline soil area[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019.
- [26] 张杰. 海洋环境下混凝土的氯离子传输模型研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- ZHANG Jie. Study on transmission model of chloride ions in concrete under marine environment[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [27] 邓拓. 钢筋锈蚀对混凝土结构耐久性的影响及其评估[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2012.
- DENG Tuo. The effect and evaluation of reinforcement corrosion on durability of concrete Structure [D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2012.
- [28] 马志超. 混凝土钢筋腐蚀的电化学研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2012.
- MA Zhichao. Research on the electrochemical mechanism of concrete steel corrosion[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2012.
- [29] GARDIN E, ZANNA S, SEYEUX A, et al. Comparative study of the surface oxide films on lean duplex and corresponding single phase stainless steels by XPS and ToF-SIMS[J]. *Corrosion Science*, 2018, 143: 403–413.

(责任编辑: 陈骏)