第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200073

利用丝束电极技术研究海洋环境下裂缝混凝土中钢筋的锈蚀

金祖权，冯光岩，姜玉丹

(海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心，青岛理工大学，山东 青岛 266033)

摘 要：利用丝束电极技术研究 0.1~0.3 mm 裂缝砂浆保护下电极表面腐蚀电流分布与电化学阻抗谱。在海洋浪溅区对 0.1~0.3 mm 裂缝混凝土暴露 700 d，测试钢筋混凝土阻抗谱并计算腐蚀电流演变。结果表明：无裂缝砂浆中钢筋钝化时间大约为 10~17 d，裂缝使得混凝土中钢筋钝化时间提前。混凝土中钢筋钝化与锈蚀均是由点到面的非均匀过程，裂缝使得氧气快速渗透至钢筋表面并在裂缝处形成阴极区；随着氯离子通过裂缝扩散至钢筋，裂缝处钢筋氧化形成若干阳极区。当横向裂缝小于 0.1 mm 时，海洋环境下的混凝土微细裂缝自愈合降低了氧气供给，使得裂缝处阳极区再次转化为阴极区从而延缓钢筋腐蚀。当横向裂缝为 0.3 mm 时，混凝土裂缝处钢筋快速锈蚀并向裂缝两边扩展，海洋浪溅区钢筋腐蚀速度可达到 0.484 μm/a。

关键词：海洋；混凝土；裂缝；钢筋锈蚀；丝束电极
中图分类号：TU528.01　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1791–10
网络出版时间：2020–09–18

Corrosion Behavior of Reinforcement Concrete with Cracks in Marine Environment Using Wire Beam Electrode technique

JIN Zuquan, *FENG Guangyan*, *JIANG Yudan*
(Engineering Research Center of Concrete technology in marine environment, Ministry of Education, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China)

Abstract: Wire beam electrode (WBE) was used to investigate the corrosion behavior of rebar for mortar with cracks of 0.1–0.3 mm, and the distribution of galvanic current and EIS on WBE were tested. Also, a reinforced concrete with the similar cracks was also exposed to marine splash zone for 700 d, the Nyquist figures were examined and the corrosion current density evolution was calculated. The results indicate that the passivation time of rebar protected by non-cracking concrete is 10–17 d, and the existence of cracks in concrete accelerates the oxygen migration and promotes the passivation of rebar. The passivation and corrosion of rebar for concrete is an uneven process from pit to surface. The cathode zone is formed near the cracks firstly because oxygen can migrate from cracks to rebar surface. Chloride ions transport from cracks to rebar surface, forming the massive anode zones. For the transverse crack size of less than 0.1 mm, the micro-cracks of concrete will be self-healing and decrease oxygen supply when concrete is exposed to marine tidal and splash zone for a long term, and the anode zones near cracks will transfer to cathode zones and delay corrosion of rebar. For the transverse crack size of more than 0.3 mm, the corrosion of rebar in crack zones will occur quickly and extend to both sides of crack, and the corrosion rate of rebar in concrete is 0.484 μm/a when it exposed to splash zone.

Keywords: marine; concrete; crack; reinforcement corrosion; wire beam electrode

氯离子渗透诱导钢筋锈蚀是导致海洋钢筋混凝土破坏的主要原因，其诱导的海洋潮汐区钢材锈蚀速度甚至超过 500 μm/a，海洋钢筋混凝土腐蚀构成了 2014 年我国 2 万亿腐蚀损失的主要部分[1–2]。但海洋各腐蚀区带与海水或海雾接触时间不一致，且受到环境湿度影响，混凝土各部位表层区域的相对湿度存在差异，使得海洋不同腐蚀区带的混凝土中氯离子浓度及其传输机制，诱导混凝土中钢筋锈蚀的临界氯离子浓度存在显著差异[3]。氯离子通过混凝土保护层先达到钢筋上表面，由于混凝土和钢筋钝化膜的不均匀性等，氯离子诱导混凝土中钢筋产生点蚀并逐步导致钢筋大范围锈蚀、混凝土锈胀

收稿日期：2020–02–20。　修订日期：2020–02–26。
基金项目：国家自然科学基金(U1806225，U1706222，51678318)。
第一作者：金祖权(1977—)，男，教授，博士研究生导师。

Received date: 2020–02–20.　**Revised date:** 2020–02–26.
First author: JIN Zuquan (1977–), male, Professor.
E-mail: jinzuquan@126.com

开裂并影响结构承载力[4–6]。水泥水化收缩、低湿度、水化热以及超载等因素常常导致混凝土带裂缝工作，外部的水和氯离子可以通过裂缝快速传输[7]。但混凝土中钢筋锈蚀受到水、氯离子和氧气浓度的影响，并与钢筋暴露面积密切相关[8]。当钢筋锈蚀产物封闭微细裂缝时，非开裂混凝土的水、离子和氧气传输受裂缝影响明显降低，钢筋暴露面积减少，混凝土中钢筋腐蚀有可能停止或者速度降低。因此，中国、欧洲、美国有关混凝土耐久性设计中关于钢筋混凝土裂缝宽度控制各不相同。

海洋环境中氯离子导致混凝土钢筋腐蚀是以点蚀为主的非均匀锈蚀，在裂缝存在的长期腐蚀过程中，这种非均匀锈蚀行为、起锈时间及锈蚀过程十分复杂。针对腐蚀钢筋混凝土破型后定量观测和钢筋重量损失测试可以获得点蚀深度、非均匀锈蚀度及锈蚀程度，但难以获得整个非均匀锈蚀发展过程。X-CT 技术可以实现混凝土中钢筋锈蚀的无损观测，但测试过程中的定位问题以及昂贵的连续测试费用难以解决。电化学测试方法(EIS、LPR、OCP 等)主要反应混凝土中钢筋的平均腐蚀信息，对于点蚀和非均匀锈蚀难以准确反应。阵列电极技术(WBE)也称为丝束电极技术，可以通过测量单个微电极对应区域的腐蚀电位、电流密度等实现整个金属界面电化学腐蚀过程及其非均匀性测试[9]。

Naing 首先使用丝束电极技术研究了不同腐蚀介质在丝束电极表面扩散过程中的阴阳极变化，从而确定了不同腐蚀介质对钢铁的腐蚀机理；在此基础上，该课题组研究了干燥、湿润、氯盐腐蚀、以及掺加阻锈剂的砂土保护下的碳钢腐蚀情况，通过破型后分析丝束电极腐蚀区域对比显示了丝束电极测试的准确性[10–11]。中国海洋大学的 Yanhua Wang 针对海洋大气区钢材腐蚀，利用丝束电极技术准确研究了海水液膜厚度、尺度对钢材和不锈钢的腐蚀情况[12–13]。施惠生利用 8×8 丝束电极束研究了砂浆不均匀性和氯离子扩散深度对钢筋锈蚀的影响[14]；Wei Shi 利用 5×20 丝束电极束研究了氯盐和阻锈剂从接触面向砂浆内部扩散过程中的钢筋腐蚀及阻锈原理；并发现缺氧状态下，3 价羟基铁(FeOOH)可取代氧气继续与 2 价铁反应生成 Fe_3O_4 的钢筋持续腐蚀机理[15–16]。Jiezhen Hu 则将钢筋作为电极，制作了 2×9 的丝束电极束预埋于混凝土中并在模拟海水潮汐下腐蚀 50 d，从而发现了海洋不同腐蚀区域混凝土中钢筋非均匀锈蚀规律[17]。李国希制作了 8×8 丝束电极束研究了砂浆保护层厚度为 1 cm，宽度 0.5 mm、深度 1.5 mm 裂缝对氯盐腐蚀的影响，发现了氯盐腐蚀下裂缝砂浆的阴阳极区以及腐蚀的不均匀性[18]。但过大的裂缝宽度、短腐蚀时间以及 10%NaCl 溶液难以全面反应海洋环境下裂缝混凝土中的钢筋腐蚀过程及其作用机制。

制作了 11×11 的陈列丝束电极束，研究长期腐蚀过程中 0.1~0.3 mm 裂缝尺度下砂浆中钢筋锈蚀行为，并通过长期实海暴露试验进行验证，从而揭示海洋环境下裂缝混凝土中钢筋锈蚀过程及锈蚀机理，为海洋环境下混凝土裂缝控制提供试验依据。

1 实验

1.1 原材料及配合比

山水公司 P·I·52.5 硅酸盐水泥，I 级粉煤灰(FA)，S95 级矿粉(GGBS)作为胶凝材料；5~20 mm 的级配花岗岩碎石为粗骨料，细度模数为 2.6、含泥量 1.7% 的河砂为细骨料。江苏苏博特的 JM-PCA(I)型聚羧酸减水剂用于调节混凝土的坍落度至 180~220 mm，掺加引气剂控制新拌混凝土含气量在 3.5%~5.0%。掺加 1 kg/m^3 的 H700 型高吸水树脂作为内养护剂，按照质量比 1:30 进行预吸水后掺入。混凝土配合比及其抗压强度如表 1 所示。采用上述混凝土配合比，并用等量砂取代石子制作砂浆用于丝束电极试验。

表 1 混凝土配合比及其抗压强度

Table 1 Mix proportion and compressive strength of concrete

Mix proportion/(kg·m^{-3})						Compressive strength/MPa		
Cement	GGBS	FA	Sand	Grave	Water	3 d	7 d	28 d
250	145	75	730	1095	125	41	52	61

1.2 混凝土实海暴露

成型 100 mm×100 mm×300 mm 钢筋混凝土试件，混凝土保护层厚度为 25 mm。钢筋直径为 10 mm，长度 300 mm，实际暴露面积为 250 mm。混凝土成型中，在模具固定下垂直中插入不同厚度、涂抹润滑剂的不锈钢钢片至钢筋表面，混凝土养护 24 h 脱模并将钢片拔除，预制宽度为 0.1~0.3 mm 的横向裂缝。成型后混凝土试件室内养护 24 h 后拆模，标准养护 28 d 后运输至青岛小麦岛海洋暴露站的浪溅区暴露腐蚀 700 d。采用 PARSTAT4000A 电化学工作站测试混凝土中钢筋的电化学阻抗谱(EIS)。电化学测试采用经典的三电极方法，参比电极为甘汞电极 SCE (饱和 KCl)，辅助电极为不锈钢棒，混凝

土中的钢筋为工作电极。在 EIS 测试中，先测试其开路电位，待开路电位稳定后再进行测试，扫描频率为 100 kHz~10 mHz，扰动电压为 10 mV。

1.3　丝束电极制作

选用直径均为 1.0 mm 普通碳钢丝作为电极材料，单根电极彼此绝缘，用环氧树脂密封成 11×11 的矩阵电极，电极之间的距离均为 0.5 mm。在实验前把丝束电极表面分别用 240、360、600、800 目的水磨砂纸打磨直至平整光滑，然后依次用无水乙醇与丙酮清洗、吹干，放入干燥器备用。

将内径为 40 mm、高度为 40 mm 的 PVC 管与丝束电极紧密连接，在丝束电极位置为中间位置 56#—66#处放入不锈钢片预制 0.1~0.3 mm 裂缝，不锈钢片表面涂少量固体润滑剂，并通过 PVC 管内卡槽固定不锈钢片位置；向 PVC 管内浇铸与混凝土同配比砂浆，充分振捣并保证砂浆保护层厚度为 25 mm。

丝束电极砂浆试件在室内环境下养护 3 d 后，将其在青岛海水中干湿循环，循环制度为：海水中浸泡 16 h，空气中干燥 8 h 为 1 个循环。采用中科院海洋所的丝束电极测试装置进行测试，并用 Lab VIEW 软件(Lab VIEW 8.5)编写测控软件。当砂浆试件腐蚀到一定循环次数，取出擦拭表面海水并干燥至面干，逐根测试每个电极的电位和电流。

2　结果与讨论

2.1　非裂缝砂浆中丝束电极的钝化过程

对非裂缝砂浆试件在海水中干湿循环 1~56 d，通过丝束电极测试获得其电流分布，结果如图 1 所示。电流图中颜色越接近电流标度(正值)上端颜色，为电流值越大的阳极区；反之，颜色越接近电流标度下端(负值)颜色，为电流值越大的阴极区。

显然，砂浆试件在腐蚀 1 d 时，位于(X=3, Y=6)，(X=6, Y=2)，(X=6, Y=9)，(X=7, Y=8)的电极出现了阳极电流，电流值最高达到了 8×10^{-3} μA；而在(X=5, Y=5)，(X=7, Y=6)，(X=8, Y=4)电极出现了阴极电流。当腐蚀龄期为 3 d 时，原有(X=7, Y=8)电极的腐蚀电流趋于平衡、氧化终止，但(X=6, Y=4)电极发生了氧化；当腐蚀龄期为 7 d，除点位(X=3, Y=4)的丝束电极处于活化状态，其它电极的电流值基本相当，大致为 0.02 μA，这表明砂浆中绝大多数电极处于活化状态，钝化膜大量形成。当腐蚀龄期为 14 d 时，丝束电极腐蚀电流值下降到 10^{-3} μA 左右，表明丝束电极趋于稳定钝化状态。随着腐蚀龄期增加，丝束电极腐蚀电流值处于-2×10^{-3} μA 左右，表明砂浆中丝束电极处于阴极区，电极为未受腐蚀的稳定状态[19]。

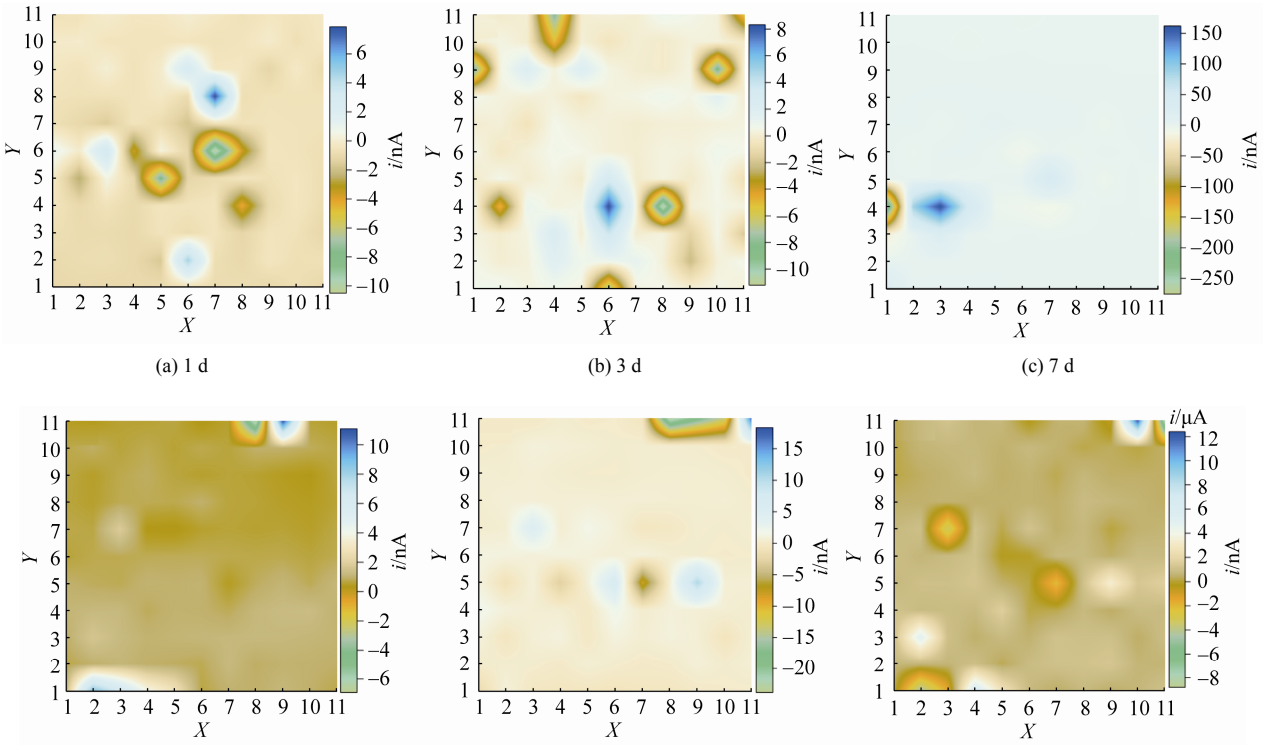


图 1　无裂缝砂浆试件中丝束电极电流分布

Fig. 1　Current distribution on WBE protected by non-crack mortar

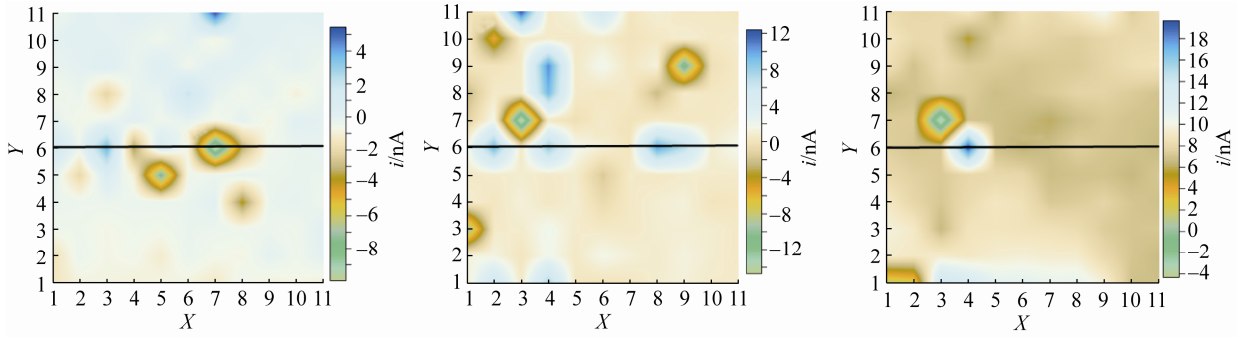
因此，丝束电极捕捉到了砂浆中碳钢电极表面钝化、稳定过程。试验结果表明：砂浆中钢筋钝化是钢筋生成氧化膜、腐蚀电流增加并逐渐降低趋于负值的过程，其钝化过程是一个钢筋由局部到全面逐步氧化，局部阳极区形成、消失的非均匀过程。考虑干湿循环 7~14 d，海水不可能渗透至 25 mm 深度的电极表面；加上前期养护 3 d，砂浆中钢筋钝化时间大约需要 10~17 d。

2.2 裂缝砂浆中丝束电极的钝化与腐蚀

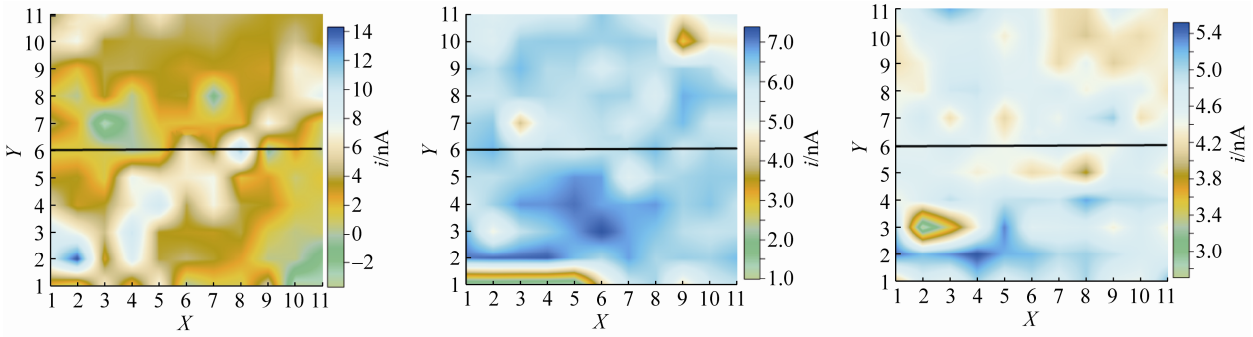
预制裂缝宽度为 0.1 mm 的砂浆试件中的丝束电流分布如图 2 所示。腐蚀前 3 d，点位(X=3,Y=6)，(X=2, Y=6)、(X=4, Y=6) (X=4, Y=9)、(X=8, Y=6)的丝束电极逐渐氧化，形成阳极区；且由于裂缝处氧气充分在(X=5, Y=5) (X=7, Y=6)形成了阴极区。当腐蚀龄期为 7 d 时，除点位(X=4, Y=6)的丝束电极仍保持阳极氧化，氧气逐步被消耗导致其它阳极消失[15]，丝束电极腐蚀电流均趋于 6×10^{-3} μA，表明 0.1 mm 裂缝砂浆保护下的丝束电极几乎全部钝化。因此，砂浆中存在 0.1 mm 的贯穿裂缝，使得裂缝处电极(钢筋)快速氧化、其钝化时间提前到 7~14 d，裂缝影响范围不超过 4.5 mm (裂缝位于 Y=5~6，最远距离为 Y=9)。但比较无裂缝砂浆与 0.1 mm 砂浆在钝化后的电流分布，无裂缝砂浆仅在丝束电极边缘出现少量阳极区，而 0.1 mm 裂缝砂浆在裂缝处仍有明显的阳极点，且电流密度略高于非裂缝砂浆。因此，裂缝砂浆钝化膜的完整性和致密性相比非裂缝砂浆要差一些。

随着腐蚀龄期增加到 56 d，氧气通过砂浆层扩散至电极表面导致丝束电极表面大量阳极区出现，但其腐蚀电流均未超过 7×10^{-3} μA，表明电极仍处于钝化状态。其原因在于，试样在海水干湿循环过程中，0.1 mm 裂缝发生了自修复，延缓腐蚀离子渗入，电极腐蚀行为终止。而分析微细裂缝在海水中自我修复有两方面原因：其一，混凝土中粉煤灰、矿粉的“火山灰效应”而生成次 CSH 凝胶，对微裂缝有填充和愈合作用；其二，海水中含有丰富的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}等离子，在浸泡过程中可在微裂缝处形成 $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$ 等物质，进而堵塞裂缝，且在干湿循环条件下，这一愈合作用得到明显加强。因此，0.1 mm 及以下尺度微细裂缝在海水作用下逐渐愈合，对砂浆中钢筋腐蚀影响不明显[20]。

裂缝宽度为 0.2 mm 砂浆试件中丝束电极的电流分布如图 3 所示。由于氧气通过裂缝快速渗透至钢筋表面，从而在裂缝处(X=3, Y=7)，(X=5, Y=5)和(X=7, Y=6)的电极处形成了阴极区[21]。但随着氯离子快速渗透至钢筋处、且氧气充足，阳极过程得以



(a) 1 d (b) 3 d (c) 7 d



(d) 14 d (b) 28 d (c) 56 d

图 2 裂缝宽度 0.1 mm 砂浆试件下丝束电极电流分布

Fig. 2 Current distribution on WBE protected by mortar with 0.1 mm crack

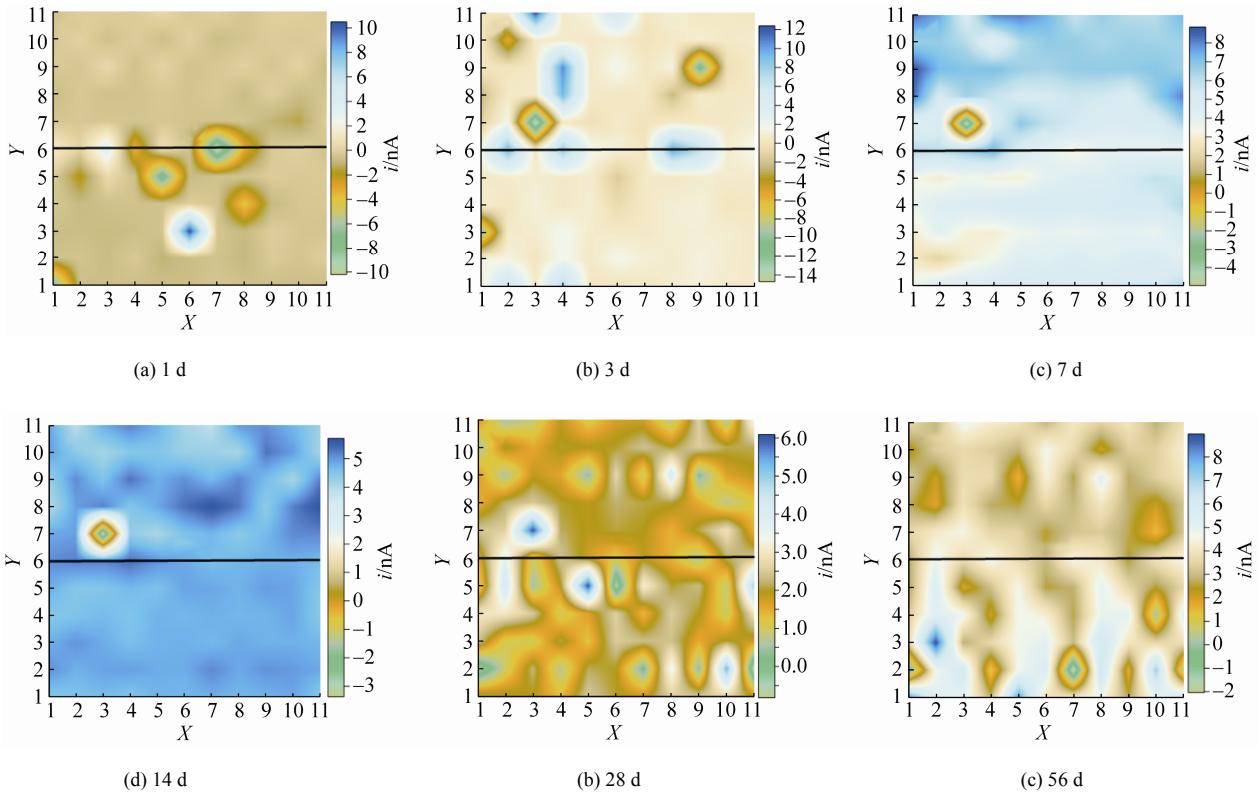


图 3　裂缝宽度 0.2 mm 砂浆试件下丝束电极电流分布图

Fig. 3　Current distribution on WBE protected by mortar with 0.2 mm crack

加强[22]。裂缝处的丝束电极快速氧化形成阳极区，点位(X=3, Y=7)电极逐步转化为阳极电流。随着腐蚀龄期达到 28 d 后，丝束电极多个点位的电极出现了阳极腐蚀，钢筋活化程度增加。但在 56 d 的海水干湿循环过程中，0.2 mm 裂缝砂浆保护下的电极电流值均未超过 6×10^{-3} μA，表明钢筋绝大部分仍处于未腐蚀状态。

裂缝宽度为 0.3 mm 砂浆试件中丝束电极的电流分布如图 4 所示。腐蚀 1 d 时，裂缝处(X=4~7, Y=6)的电极呈现为阴极区；当腐蚀 3 d 时，砂浆中多个电极的腐蚀电流大于 0.01 μA，其中(X=6, Y=6)点位的电极腐蚀电流已超过 0.06 μA；钢筋钝化与腐蚀同步进行。当腐蚀到第 7 d 时，电极腐蚀电流平均值在 0.1 μA 左右，表明砂浆中绝大多数电极已趋于腐蚀活化状态。随着腐蚀龄期增加，裂缝处部分电极腐蚀电流甚至达到了 1 μA，其中点位(X=5, Y=6)电极腐蚀活动尤为剧烈。此外，腐蚀 28~56 d 时，裂缝周边(Y=4~9)区域的电极腐蚀电流密度均达到了 0.4~0.6 μA，表明裂缝影响范围超过了 4.5 mm。这也说明单一点位电极发生阳极溶解反应以后，腐蚀产物形成后、锈蚀面积逐渐扩大；但砂浆与丝束电极表面紧密结合，空间狭小，锈蚀产物只能逐渐向周边电极扩散，进而使得周边电极逐渐发生腐蚀原电池反应。显然，裂缝宽度为 0.3 mm 时比 0.1 mm 微裂缝对钢筋锈蚀影响更加严重。主要原因在于，0.3 mm 裂缝宽度下“火山灰效应”与海水环境中的自愈合反应虽有发生，但这两类反应生成的产物量较小，不能完全堵塞 0.3 mm 的宽大裂缝；且海水可在宽大裂缝中快速流动、从而带走沉积物，使得裂缝自愈合不能完成。因此，海水中氯离子和空气中的氧气可沿裂缝直达钢筋表面，导致电极发生严重的腐蚀反应。

2.3　裂缝对丝束电极阻抗谱的影响

将 121 根电极耦合为一个完整电极并测试其电化学阻抗谱，腐蚀 7 d 和 56 d 的非裂缝砂浆和带裂缝砂浆中丝束电极的 Nyquist 图如图 5 所示。砂浆试件在海水中干湿循环 7 d，其 Nyquist 图中低频区表现为相同的拓扑结构，曲线为一条上扬曲线,表现为砂浆保护下的氧气扩散阻抗特征；高频区容抗弧的扩散特征很小，表明丝束电极的钝化过程受氧气扩散控制。按照 R(QR)(QR)电路，利用 Zsimpwin 软件拟合获得钢筋的电荷转移电阻 R_{ct}，研究表明 R_{ct} 近似等于 R_p，在此取 R_{ct} 为 R_p；根据 Stern-Geary 公式计算不同裂缝宽度砂浆保护下丝束电极的腐蚀电流密度。

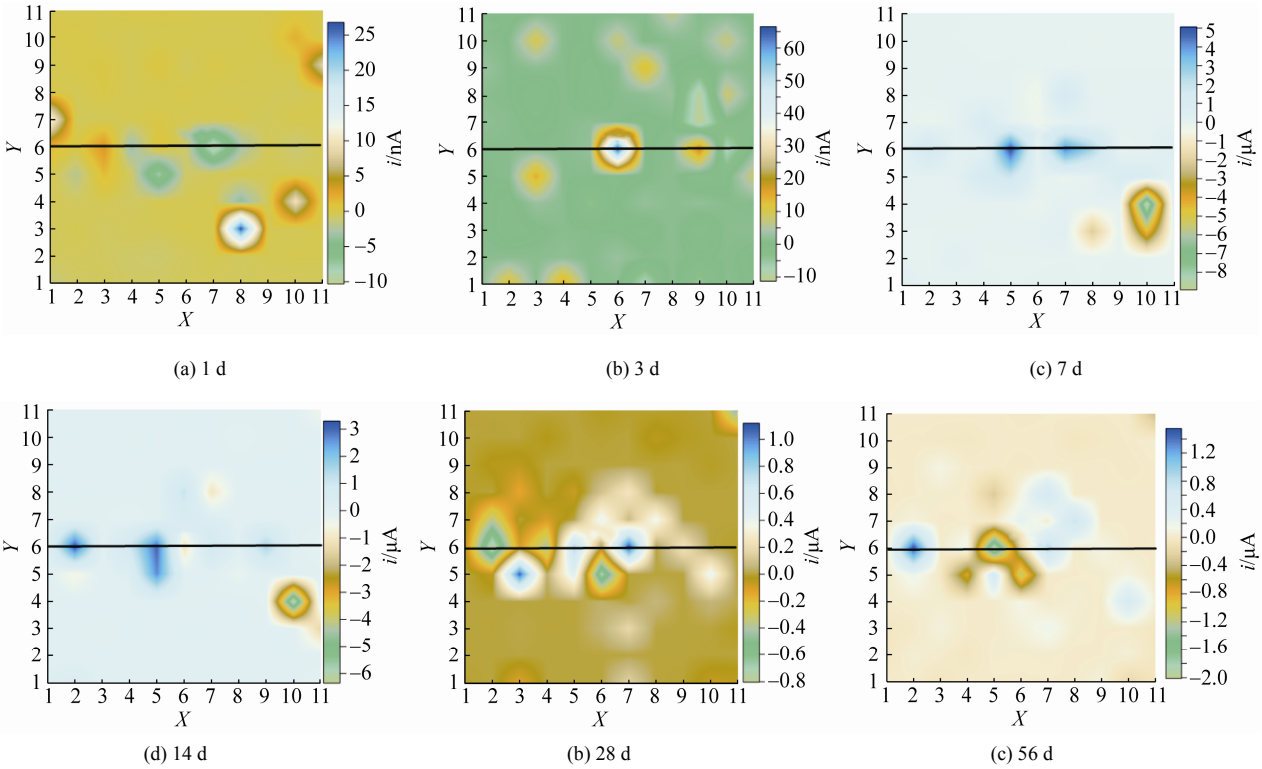


图 4 裂缝宽度 0.3 mm 砂浆试件下丝束电极电流分布

Fig. 4 Current distribution on WBE protected by mortar with 0.3 mm cracks

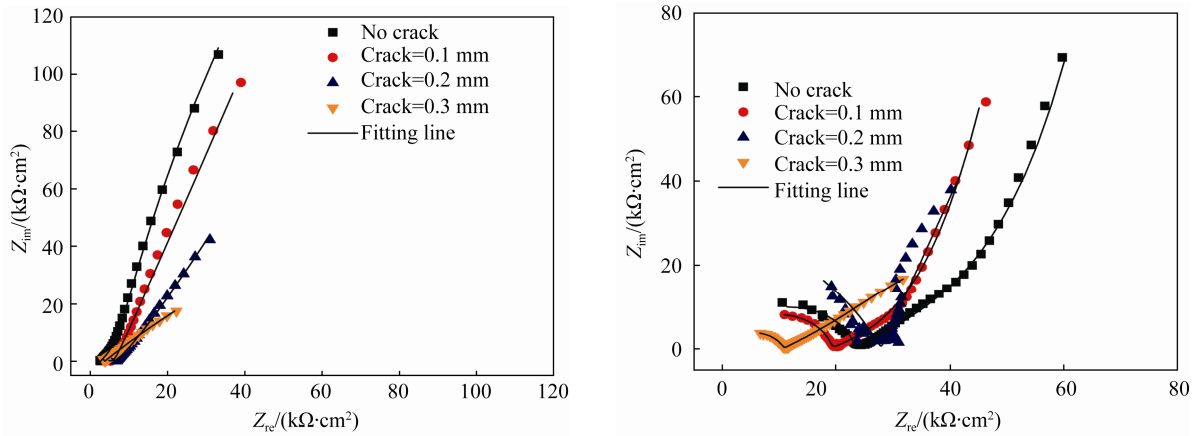


图 5 海水中干湿循环 7 d 和 56 d 丝束电极的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist of WEB protected by mortars under dry-immersion cycles in seawater for 7 d and 56 d

图 6 给出腐蚀 7 d 和 56 d 不同宽度裂缝砂浆的 121 根丝束电极的 R_p 和 i_{corr}。由图 6 可知，腐蚀 7 d 和 56 d 时，丝束电极束的极化电阻随裂缝宽度增加而降低，腐蚀电流密度随裂缝宽度增加而增加，且随着腐蚀龄期增加而增加。但当裂缝为 0.1 mm 时，其 7 d 和 56 d 的腐蚀电流密度几乎相等，且与无裂缝砂浆的丝束电极相近，这表明 0.1 mm 裂缝对海洋环境下钢筋锈蚀影响很小。当裂缝宽度为 0.2 mm 时，相比于未开裂砂浆保护丝束电极的腐蚀电流密度有所增加。但当裂缝宽度达到 0.3 mm 时，腐蚀龄期为 56 d 时的丝束电极腐蚀电流密度快速增加，达到了 0.19 μA/cm^2，表明电极已进入低速锈蚀阶段。显然，电化学阻抗谱获得整个丝束电极束的平均腐蚀情况，及其随龄期发展情况。其结果与丝束电极的电流分布及其腐蚀发展结果一致。

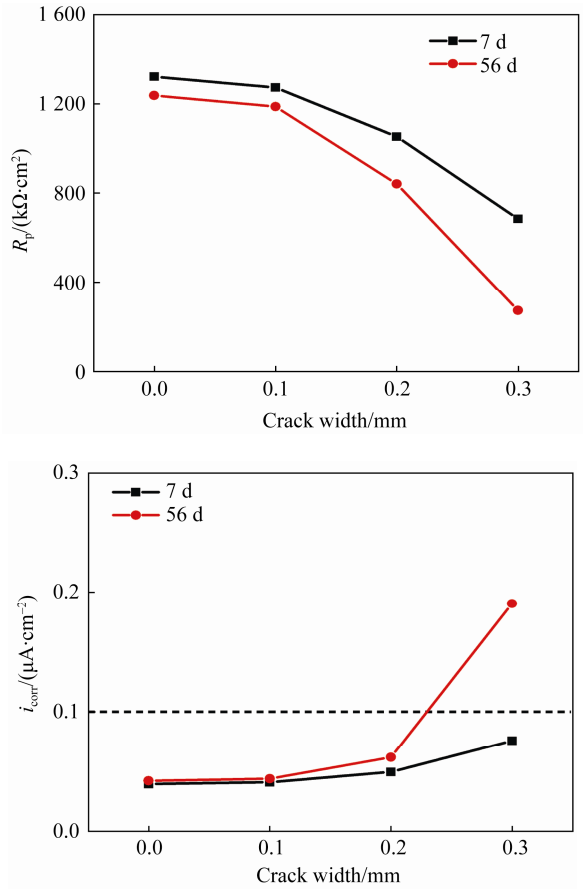
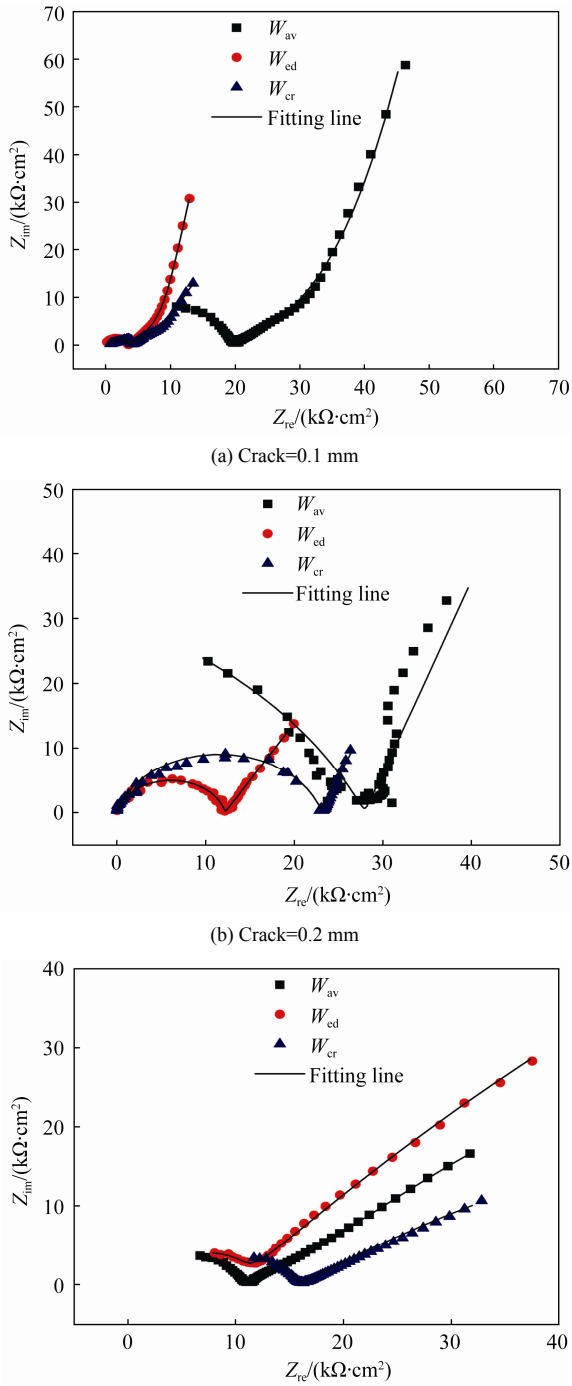


图 6　极化阻值和腐蚀电流密度随裂缝宽度的变化

Fig. 6　R_p and i_{corr} evolution of WEB protected by mortars with crack width

测试裂缝宽度 0.1、0.2、0.3 mm 的砂浆试件裂缝处(W_{cr})以及砂浆边缘处(W_{ed})电极的电化学阻抗谱，并将其与耦合 121 根电极的平均值(W_{av})进行比较，腐蚀 56 d 的不同宽度裂缝砂浆保护下丝束电极的 Nyquist 图如图 7 所示。W_{cr} 电极阻抗谱低频区曲线斜率比 W_{ed} 电极明显更小，表明此处电极腐蚀倾向更加严重；另外，当裂缝宽度为 0.3 mm 时，可以发现：无论 W_{cr} 或者 W_{ed} 电极低频区曲线的斜率都很小，表明电极均已经发生腐蚀，锈蚀已经扩散到边缘。

通过拟合获得其腐蚀 56 d 的 R_p 和 i_{corr} 变化，如图 8 所示。由图 8 可知，裂缝宽度为 0.1 mm 和 0.2 mm 时，W_{cr} 电极[点位(X=6, Y=6)]电极的 R_p 明显比 W_{ed} 电极(X=1, Y=11)要小，表明 W_{cr} 电极更具有腐蚀倾向；当砂浆裂缝宽度为 0.3 mm 时，丝束电极腐蚀电流密度约为 0.2 μA/cm^2，且 W_{cr} 电极和 W_{ed} 丝束电极的 i_{corr} 相差不大。表明砂浆裂缝宽度达 0.3 mm 时，丝束电极腐蚀反应已扩展到电极边缘。因此，采用丝束电极可以获得裂缝砂浆保护下钢筋



(a) Crack=0.1 mm

(b) Crack=0.2 mm

(a) Crack=0.3 mm

W_{cr}, W_{ed} and W_{av} are the electrode of crack , edge and average ,respectively.

图 7　腐蚀 56 d 不同裂缝宽度砂浆保护下丝束电极的 Nyquist 图

Fig. 7　Nyquist of different zone of WEB under dry-immersion cycles in seawater for 56 d

不同区域的腐蚀情况，而钢筋混凝土的电化学阻抗谱只能获得钢筋的平均腐蚀情况。

2.4　海洋浪溅区裂缝混凝土中钢筋腐蚀

图 9 给出了横向裂缝宽度为 0.1~0.3 mm 的钢筋混凝土在海洋浪溅区腐蚀 700 d 的交流阻抗谱。

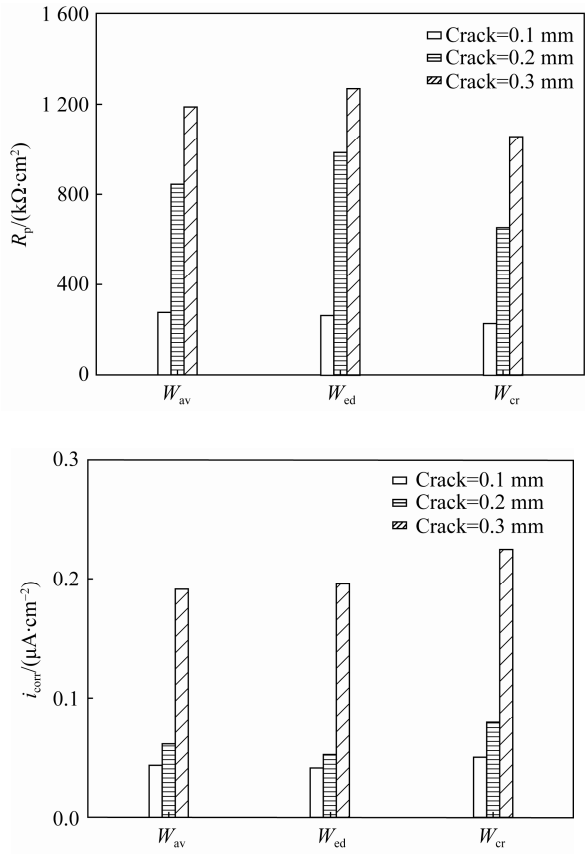
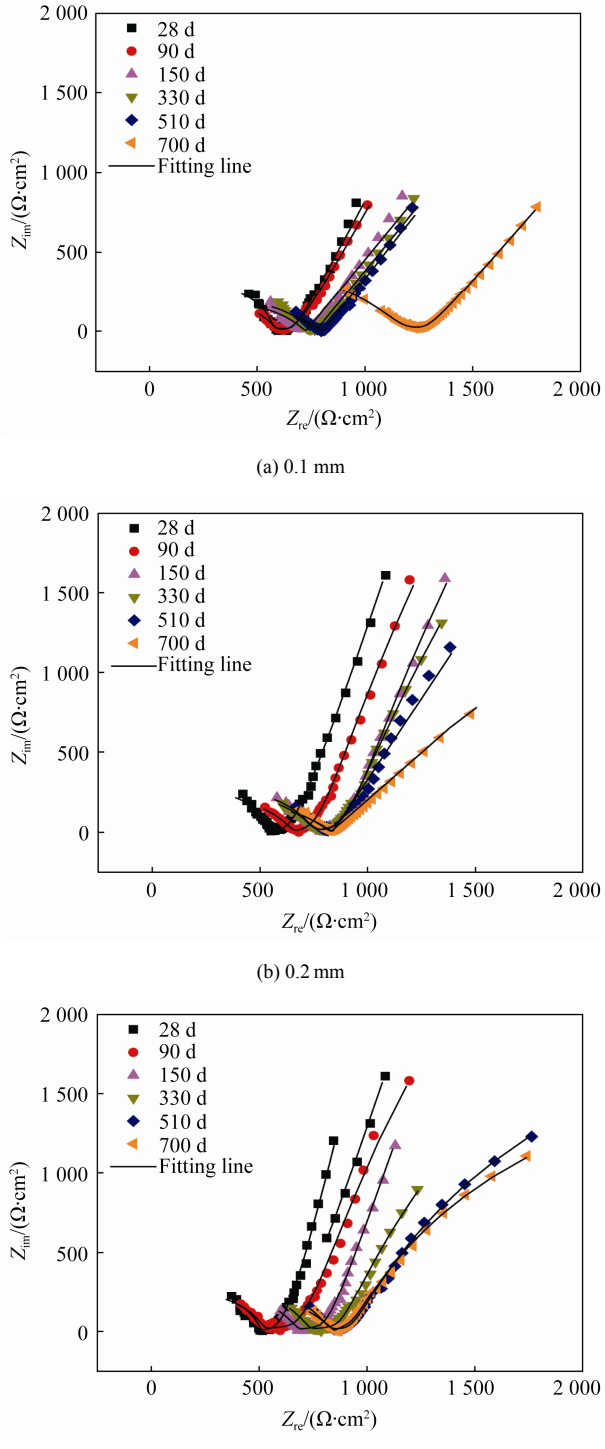


图 8 不同裂缝宽度砂浆丝束电极的极化阻值和腐蚀电流密度

Fig. 8 R_p and i_{corr} of WBE protected by mortar with different cracks width

由图 9a 看出，经过 700 d 海洋浪溅区腐蚀，裂缝宽度为 0.1 mm 的钢筋混凝土的 Nyquist 图中曲线仅发生右移，表明阻抗在逐渐变大，钢筋混凝土体系逐渐致密；低频区曲线斜率变化不明显，表明混凝土中高碱性环境对钢筋的保护作用良好，钢筋处于钝化阶段。裂缝宽度为 0.2 mm 的钢筋混凝土在海洋浪溅区暴露 700 d 时，其 Nyquist 图中低频区曲线明显下降，表明钢筋钝化膜有破坏趋势。图 9c 中裂缝宽度为 0.3 mm 的钢筋混凝土试件在 510 d 时 Nyquist 图中低频段容抗弧半径已经明显变小，表明海洋浪溅区混凝土中钢筋已经开始腐蚀。

选取 R(QR)(QR)等效电路，采用 Zsimpin 软件对阻抗谱数据拟合得出 R_p，通过 Stern-Geary 公式计算得出 i_{corr}。图 10 给出了不同宽度裂缝混凝土在暴露过程中钢筋 R_p 和 i_{corr} 的变化。由图 10a 看出，R_p 值随着横向裂缝宽度增加而减小。裂缝宽度为 0.1 mm 的钢筋混凝土在暴露 90 d 之前，其 R_p 值变化不大甚至略有上升，表明在这段时间内钢筋钝化膜完整而稳定，表明微裂缝发生了自修复，而裂缝宽度为 0.3 mm 时，R_p 值随着龄期的增加而下降，表明钢筋逐渐锈蚀，裂缝并未能发生修复作用。图 10b 表明混凝土中钢筋腐蚀电流密度随裂缝宽度增加而增加。经过海洋浪溅区 700 d 腐蚀，裂缝宽度为 0.2 mm



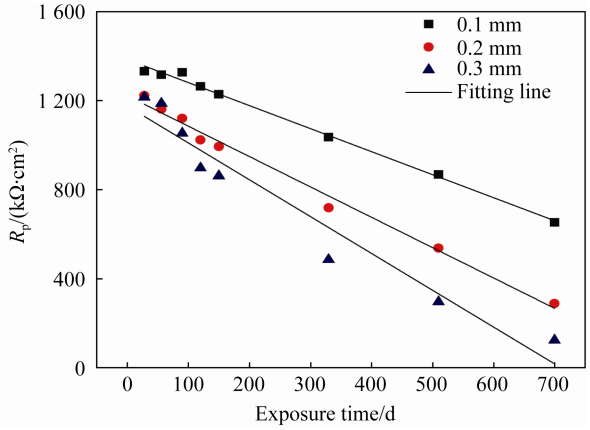
(a) 0.1 mm

(b) 0.2 mm

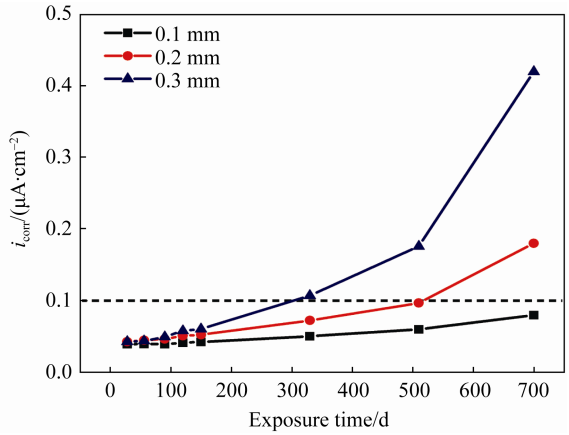
(c) 0.3 mm

图 9 不同裂缝宽度钢筋混凝土在海洋浪溅区暴露 700d 的 Nyquist 图

Fig. 9 Nyquist of reinforced concrete with cracks exposed to tidal zone for 700 d



(a) R_P



(b) i_{corr}

图 10　不同宽度裂缝混凝土在海洋浪溅区暴露 700 d 的钢筋极化电阻及腐蚀电流密度演变

Fig. 10　R_P and i_{corr} evolution of reinforced concrete with cracks exposed to tidal zone for 700 d

和 0.3 mm 混凝土中钢筋的 i_{corr}>0.1 μA/cm^2，钢筋已经进入低速腐蚀阶段。而裂缝宽度 0.1 mm 混凝土中钢筋的 i_{corr} 值远小于 0.1 μA/cm^2，说明钢筋仍处于钝化状态，没有发生锈蚀。

图 10 表明裂缝混凝土中钢筋 R_p 值随时间增加而线性下降，利用式(1)进行线性拟合。基于钢筋混凝土腐蚀电流密度演变，通过法拉第定律将其转化为腐蚀速率，如公式(2)所示。计算得出暴露 700 d 时不同裂缝宽度混凝土中钢筋的腐蚀速率，以及钢筋脱钝时间 T_1，如表 2 所示。

$$R_P=k\cdot t+R_0 \tag{1}$$

$$H=\frac{M\cdot i_{corr}\cdot t_0}{\rho n F} \tag{2}$$

其中：k 为斜率；t 为时间(d)；R_0 为初始状态的极化阻值(kΩ·cm^2)；H 为钢筋腐蚀速度(μm/a)；M 为铁的摩尔质量(56 g/mol)；i_{corr} 为腐蚀电流密度；t_0 为每年腐蚀时间(s，取 31 536 000 s)；ρ 为铁的密度(7.9×10^3 kg/m^3)；n 为反应离子电荷(Fe→Fe^{2+}+2e$^-$)；F 为 Faraday 常数(96 485 C/mol)。

表 2　海洋浪溅区暴露 700 d 不同裂缝宽度混凝土中钢筋脱钝时间及腐蚀速率

Table 2　Depassivation time and corrosion rate of steel bars in concrete with crack exposed to splash zone

Crack width/mm	k	R_0 /(kΩ·cm^2)	R^2	T_1/d	H/(μm·a^{-1})
0.1	−1.034	1 385.02	0.994	837	0.091
0.2	−1.364	1 221.99	0.981	514	0.208
0.3	−1.655	1 175.88	0.934	396	0.484

依据计算，海洋浪溅区暴露的裂缝宽度为 0.1 mm、保护层厚度为 25 mm 混凝土中钢筋脱钝时间为 837 d，钢筋的腐蚀速率为 0.091 μm/a。而裂缝宽度为 0.3 mm 混凝土中钢筋的腐蚀速率达到了 0.484 μm/a。将实海暴露结果与丝束电极测试结果进行对照，丝束电极很好反应了裂缝对混凝土中钢筋锈蚀的影响。显然，相比于无裂缝混凝土而言，直达钢筋表面的裂缝、尤其是大于 0.2 mm 裂缝使得海洋浪溅区腐蚀混凝土中钢筋脱钝时间快速缩短、钢筋锈蚀速度增加。但本试验所用 25 mm 混凝土保护层厚度与目前跨海桥梁海洋浪溅区常用的 50~75 mm 保护层厚度相差近 3 倍。预制裂缝直达钢筋表面，加之海洋浪溅区干燥：湿润比更大；加速了氧气和氯离子沿裂缝快速渗透也是混凝土中钢筋快速脱钝的原因之一。因此，加大海洋浪溅区混凝土保护层厚度、降低混凝土氯离子渗透能力、减少大尺度贯穿型裂缝数量是延长海洋浪溅区钢筋混凝土的有效措施。

3　结论

1) 无裂缝砂浆中钢筋钝化时间大约为 10~17 d，0.1 mm 裂缝砂浆中钢筋钝化时间提前至 7~14 d，但其钝化膜完整性和致密性相对较差。裂缝使得氧气快速渗透至钢筋表面并在裂缝处首先形成阴极区，随着氯离子通过裂缝扩散至钢筋，裂缝处钢筋氧化形成阳极区，当氧气消耗完毕后阳极区会再次转化为阴极区。

2) 基于丝束电极和海洋浪溅区实海暴露试验表明，当混凝土裂缝小于 0.1 mm，其对混凝土中钢筋锈蚀影响较小；当裂缝宽度达到 0.3 mm 时，混凝土裂缝处钢筋快速锈蚀并向裂缝两边扩展，海洋浪溅区混凝土中钢筋腐蚀速度可达到 0.484 μm/a。

参考文献:

[1] COSTA A, APPLETON J. Case studies of concrete deterioration in a marine environment in Portugal[J]. Cem Concr Compos, 2002, 24(1): 169–179.

[2] HOU B R, LI X G, MA X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. Npj Mater Degrad, 2017, 1(1): 1–10.

[3] JIN Z Q, ZHAO X, ZHO T J, et al. Chloride ions transportation behavior and binding capacity of concrete exposed to different marine corrosion zones[J]. Constr Build Mater, 2018, 177: 170–183.

[4] ZHAO X, CAO K, LI W H, et al. Effect of triethanolamine and chloride ions on properties of the passive films in saturated $Ca(OH)_2$ solution[J]. Int J Electrochem Sci, 2013, 8: 7948–7958.

[5] APOSTOLOPOULOS C A, DEMIS S, PAPADAKIS V G. Chloride-induced corrosion of steel reinforcement–Mechanical performance and pit depth analysis[J]. Constr Build Mater, 2013, 38: 139–146.

[6] YUAN Y S, JI Y S. Modeling corroded section configuration of steel bar in concrete structure[J]. Constr Build Mater, 2009, 23: 2461–2466.

[7] 金祖权, 赵铁军, 陈惠苏, 等. 海洋环境下裂缝混凝土氯盐腐蚀研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(7): 2821–2826.
JIN Zuquan, ZHAO Tiejun, CHEN Huisu, et al. J Central South Univ (Sci Technol, in Chinese), 2012, 43(7): 2821–2826.

[8] 王子潇, 刘志勇, 宋宁, 等. 用三维彩色扫描技术量化表征氯盐致混凝土中钢筋的不均匀锈蚀[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 668–673.
WANG Zixiao, LIU Zhiyong ,SONG Ning et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 668–673.

[9] TAN Yongjun. An experimental comparison of three wire beam electrode based methods for determining corrosion rates and patterns[J]. Corros Sci, 2005, 47: 1653–1665.

[10] AUNG N N, TAN Y J, LIU T. Novel corrosion experiments using the wire beam electrode:(II) Monitoring the effects of ions transportation on electrochemical corrosion processes[J]. Corros Sci, 2006, 48(1): 39–52.

[11] AUNG N N, TAN Y J. A new method of studying buried steel corrosion and its inhibition using the wire beam electrode[J]. Corros Sci, 2004, 46(12): 3057–3067.

[12] LIU Z J, WANG W, WANG J, et al. Study of corrosion behavior of carbon steel under seawater film using the wire beam electrode method[J]. Corros Sci, 2014, 80: 523–527.

[13] WANG Y H, WANG W, LIU Y Y, et al. Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode[J]. Corros Sci, 2011, 53(9): 2963–2968.

[14] 施惠生, 邓恺. 用丝束电极模拟研究混凝土中钢筋的锈蚀[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(6): 682–686.
SHI Huisheng, DENG Kai. J Build Mater, 2005, 8(6): 682–686.

[15] SHI W, DONG Z H, KONG D J, et al. Application of wire beam electrode technique to investigate initiation and propagation of rebar corrosion[J]. Cem Concr Res, 2013, 48: 25–33.

[16] SHI W, WANG T Z, DONG Z H, et al. Application of wire beam electrode technique to investigate the migrating behavior of corrosion inhibitors in mortar[J]. Constr Build Mater, 2017, 134: 167–175.

[17] HU J Z, DENG P C, LI X G, et al. The vertical Non-uniform corrosion of Reinforced concrete exposed to the marine environments[J]. Constr Build Mater, 2018, 183: 180–188.

[18] 李国希, 胡金丰, 朱日龙, 等. 丝束电极研究裂纹对混凝土中钢筋腐蚀的影响[J]. 电化学, 2006, 12(2): 191–194.
LI Guoxi, HU Jinfeng, ZHU Rilong, et al. J Electrochem (in Chinese), 2006, 12(2): 191–194.

[19] 李兰强, 董士刚, 王伟, 等. 混凝土中钢筋腐蚀早期过程宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池相互作用[J]. 中国科学: 技术科学, 2010, 40(9): 1104–1108.
LI Lanqiang, DONG Shigang, WANG Wei, et al. Sci China Tech Sci (in Chinese), 2010, 40(9): 1104–1108.

[20] LIU H, HUANG H, WU X, et al. Effects of external multi-ions and wet-dry cycles in a marine environment on autogenous self-healing of cracks in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2019, 120: 198–206.

[21] HUET B, L'HOSTIS V, SANTARIN G, et al. Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree[J]. Corros Sci, 2007, 49(4): 1918–1932.

[22] 石维. 钢筋混凝土界面局部腐蚀发展与抑制机理研究[D]. 武汉 华中科技大学, 2014.
SHI Wei. Study on the propagation of localized corrosion and inhibition mechanism of steel bar in reinforced concrete (in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.