· 综合 ·

氯离子和裂缝对珊瑚混凝土内 钢筋锈蚀的影响*

周效国¹, 赵子翔¹, 吴庆², 石昊³, 曹洪基³, 刘阳³

(1. 江苏科技大学 船舶与海洋工程学院, 江苏 镇江 212000;
2. 江苏科技大学 海洋装备研究院, 江苏 镇江 212000; 3. 江苏科技大学 土木工程与建筑学院, 江苏 镇江 212000)

摘要: 为了研究氯离子和裂缝耦合作用对珊瑚混凝土内钢筋锈蚀的影响, 通过电化学试验对比珊瑚混凝土构件中钢筋锈蚀状态随氯盐环境中暴露时间和预制裂缝宽度的变化规律, 并结合X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)试验分析氯离子和裂缝对珊瑚混凝土内部钢筋锈蚀的影响机理。结果表明: 氯盐暴露时间和预制裂缝宽度的增大会导致钢筋锈蚀风险的增大; 预制裂缝达到一定宽度后才会对钢筋锈蚀产生显著影响; 随着预制裂缝宽度的增加, 锈蚀产物由磁铁矿为主变为四方纤铁矿和赤铁矿为主, 且微观形貌变得粗糙和不规则。

关键词: 珊瑚混凝土; 钢筋锈蚀; 氯离子; 预制裂缝; 电化学

中图分类号: U654

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2025)07-0018-11

Effect of chloride ions and cracks on corrosion of reinforcement in coral concrete

ZHOU Xiaoguo¹, ZHAO Zixiang¹, WU Qing², SHI Hao³, CAO Hongji³, LIU Yang³

(1. School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212000, China;
2. Institute of Ship Equipment and Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212000, China;
3. School of Civil Engineering and Architecture, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212000, China)

Abstract: In order to investigate the coupling effect of chloride ions and cracks on the corrosion of reinforcement in coral concrete, we employ electrochemical experiments to compare with the corrosion state changing law of reinforcement in coral concrete component with different exposure time in chloride environment and width of prefabricated cracks, and analyze the influence mechanism of chloride ions and cracks on the corrosion of reinforcement in coral concrete by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) tests. The results show that the risk of reinforcement corrosion increases with prolonged exposure time and wider prefabricated cracks. A significant impact on steel reinforcement corrosion is observed only when the width of pre-existing cracks surpass a certain threshold value. Furthermore, an increase in the width of prefabricated cracks is led to a shift in corrosion products from predominantly magnetite to primarily akaganeite and hematite, and accompanied by a transformation in the microscopic morphology towards a rough and irregular appearance.

Keywords: coral concrete; corrosion of reinforcement; chloride ion; prefabricated crack; electrochemistry

随着“海洋强国”战略的推进, 海港码头、海底隧道、人工岛礁等基础设施展开大规模建设。

但沿海地区天然砂石料储量匮乏, 寻找天然砂石料的替代品, 已成为相关领域学者研究的重要方

收稿日期: 2024-10-18

*基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52378265); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX22-3833); 江苏高校(高技术船舶)协同创新中心自培育项目(XTCX202410)

作者简介: 周效国(1978—), 男, 硕士, 副教授, 从事水运工程结构和材料研究。

向^[1]。珊瑚是一种重要的海洋资源,采用珊瑚、珊瑚砂、海水制备的珊瑚混凝土具有重要的工程价值。珊瑚天然的多孔形态及海水中大量存在的氯离子,会使得珊瑚混凝土内的钢筋极易发生锈蚀^[2]。此外,水泥水化收缩、干缩、水化热等因素常导致混凝土带裂缝工作,加速混凝土内有害物质传输和钢筋锈蚀^[3]。因此,研究氯离子和裂缝耦合作用下珊瑚混凝土内钢筋锈蚀特性具有重要意义。

目前,一些学者已对氯离子和裂缝作用下传统混凝土内钢筋锈蚀行为进行了研究。李薛忠等^[4]研究海水海砂混凝土中钢筋的锈蚀行为,发现海水海砂混凝土中集料及拌和用水中的氯离子会对钢筋表面钝化膜的形成造成不利影响;Leporace-Guimil等^[5]对比未开裂和开裂的钢筋混凝土构件被5%氯化钠溶液循环浸泡280 d后钢筋的性能,发现开裂处钢筋的锈蚀率显著增加且钢筋屈服强度显著下降;Lu等^[6]研究氯盐长期浸泡后裂缝宽度和深度对开裂混凝土内钢筋锈蚀的影响,发现裂缝宽度和深度较大时钢筋锈蚀更严重,并且当裂缝穿过钢筋时钢筋由点蚀变为均匀锈蚀。

相比于普通混凝土,珊瑚混凝土内钢筋锈蚀的研究仍处于起步阶段。吴彰钰等^[7]通过极化电阻法和氯离子扩散理论研究全珊瑚混凝土内不同种类钢筋锈蚀的氯离子阈值,发现普通钢筋的氯离子阈值大于0.463%;张路等^[8]研究掺合料种类对改性珊瑚集料混凝土内钢筋锈蚀的影响,发现适量粉煤灰、硅灰和矿渣的掺入能够有效提高珊瑚集料混凝土的抗钢筋锈蚀性能。

现阶段珊瑚混凝土内钢筋锈蚀的研究主要是考虑氯离子侵蚀的影响,对于裂缝作用以及氯离子和裂缝耦合作用对钢筋锈蚀影响的研究较少。因此本文考虑多因素的交互作用,对氯离子和裂缝耦合作用下珊瑚混凝土内钢筋锈蚀特性进行研究。

1 试验设计

1.1 原材料及配合比

珊瑚混凝土强度等级为C30,水灰比为0.35,

配合比及坍落度见表1。原材料及性能为:普通硅酸盐水泥;粗集料为南海某海域珊瑚礁,级配良好,粒径为5~16 mm;细集料为南海某海域的珊瑚砂,细度模数为2.6;拌和用水为人工配制海水;减水剂为聚羧酸高性能减水剂。养护28 d后,混凝土立方体抗压强度为31.4 MPa。

表1 珊瑚混凝土配合比及坍落度

Tab. 1 Mix proportion and slump of coral concrete

水/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	水泥/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	珊瑚砂/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	珊瑚礁/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	减水剂/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	坍落度/ mm
95	557	749	749	4	146

1.2 试验方法

试件为正方形截面边长100 mm、高度200 mm的带预制横向裂缝的珊瑚混凝土试块。预制裂缝位置见图1,横向裂缝长度为100 mm,深度为20 mm,宽度分别为0、0.25、0.50、0.75和1.00 mm。浇筑时以20 mm的保护层厚度埋置直径为14 mm的同一批次的HPB300钢筋作为工作电极。浇筑时采用自行设计的不锈钢可拆卸模具,边振捣边将不同厚度的不锈钢片插入混凝土试件中部,严格控制插入深度。终凝前将不锈钢片拔出,24 h后拆模。为了加速钢筋锈蚀,养护完成后,参考已有文献^[9-10],将试件浸泡在3.5%氯化钠溶液中。

图1 预制裂缝位置(单位:mm)

Fig. 1 Location of prefabricated cracks (unit: mm)

电化学试验采用瑞士万通有限公司生产的AUTOLAB-302N型电化学工作站,测量暴露0、28、90、180 d后开裂珊瑚混凝土内钢筋的极化曲线、电化学阻抗谱。试验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,接出导线的混凝土内部钢筋作为工作电极。

同时从微观角度利用锈蚀钢筋的X射线衍射(XRD)图谱和扫描电子显微镜(SEM)图像对开裂

珊瑚混凝土内钢筋锈蚀产物进行分析。在达到预定暴露时间后，从氯盐溶液中取出试件，用万能试验机压碎试件取出钢筋。利用刀片轻刮钢筋外部容易脱落、结构松散的外锈层锈蚀产物，然后利用砂纸磨取与钢筋连接密切、结构密实的内锈层锈蚀产物。在进行处理后，分别进行 XRD 和 SEM 试验。

2 试验结果与分析

2.1 极化曲线测试结果分析

2.1.1 暴露时间的影响

试验中对预制裂缝宽度为 0、0.25、0.50、0.75 和 1.00 mm，暴露时间为 0、28、90 和 180 d 的情况进行研究。测试环境温度控制在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。在测试极化曲线时，扫描速率为 0.5 mV/s，测试范围为 ± 500 mV。测试结束后利用 Stern-Geary 公式对所测数据分析得到腐蚀电位 E_{corr} 、极化电阻 R_p 、腐蚀电流密度 I_{corr} 、腐蚀速率 i 等钢筋锈蚀程度判断参考值，并根据表 2 判断钢筋锈蚀情况。

表 2 极化曲线法钢筋锈蚀判别标准
Tab. 2 Criterion for determining corrosion of reinforcement by polarization curve method

$R_p /$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$I_{\text{corr}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$i /$ ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	腐蚀 速率评定
$>0.25 \sim 2.5$	$10 \sim <100$	$0.1 \sim <1.0$	很高
$>2.5 \sim 25$	$1 \sim <10$	$0.01 \sim <0.1$	高
$>25 \sim 250$	$0.1 \sim <1$	$0.001 \sim <0.01$	中或低
>250	<0.1	<0.001	不锈蚀

在 3.5% 氯化钠溶液中暴露 0、28、90 和 180 d 后珊瑚混凝土试件中钢筋的极化曲线见图 2。已有研究^[11]证实，钢筋锈层的电化学活性在一定程度上可以通过自腐蚀电位表示，腐蚀电位越大，锈层越稳定，钢筋越不容易锈蚀。由图 2a) 可知，无预制裂缝的珊瑚混凝土试件在暴露 30、90 和 180 d 后腐蚀电位分别比暴露前减小 6.7%、8.9% 和 22.2%，表明随着氯离子侵蚀时间的增加，钢筋腐蚀电位减小，腐蚀速率增大。这主要是因为氯离子不断侵入混凝土内部，在钢筋表面积聚，破坏钢筋钝化膜，并在钢筋表面形成腐蚀电池^[12]。

a) 无预制裂缝

b) 宽0.25 mm预制裂缝

c) 宽0.50 mm预制裂缝

d) 宽0.75 mm预制裂缝

图2 不同暴露时间下各宽度预制裂缝的珊瑚混凝土中钢筋极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of reinforcement in coral concrete with each prefabricated crack width under different exposure time

根据 Tafel 外推法确定不同暴露时间下珊瑚混凝土中钢筋的极化电阻, 数值见表3。在马智聪等^[13]的试验中, 未受氯盐侵蚀 C30 普通混凝土内钢筋的极化电阻为 $625 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 远高于本文珊瑚混凝土中钢筋的极化电阻。这是因为珊瑚混凝土制备时所用的珊瑚集料和拌和水中均含有氯离子, 会加速钢筋锈蚀。预制裂缝宽度不超过 0.50 mm 的钢筋混凝土试件在氯盐溶液中暴露 180 d 后钢筋的极化电阻仍大于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 根据表2的判别标准, 钢筋尚未发生锈蚀。预制裂缝宽度为 1.00 mm 的钢筋混凝土试件钢筋极化电阻在 28 d 时显著减小, 之后缓慢减小。根据李嘉伦等^[14]的研究, 氯离子浓度为 0.02 mol/L 时对钢筋腐蚀显著, 会导致极化电阻的显著下降; 之后氯离子浓度的增加对极化电阻的影响较小。可以推断, 预制裂缝宽度为 1.00 mm 的钢筋混凝土试件由于较宽预制裂缝的存在, 氯离子侵入较快, 在 28 d 时钢筋表面的氯离子浓度已经接近钢筋显著腐蚀对应的氯离子浓度。

表3 不同暴露时间钢筋极化电阻

Tab. 3 Polarization resistance of reinforcement under different exposure time

暴露时间/d	钢筋极化电阻 / ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
	无预制裂缝	预制裂缝宽度 0.25 mm	预制裂缝宽度 0.50 mm	预制裂缝宽度 0.75 mm	预制裂缝宽度 1.00 mm
0	359.94	317.64	483.59	419.33	389.54
28	528.08	429.21	285.00	191.02	185.90
90	536.36	392.79	265.90	236.42	150.23
180	340.62	278.75	267.46	237.89	149.38

2.1.2 预制裂缝宽度的影响

预制裂缝宽度为 0 、 0.25 、 0.50 、 0.75 和 1.00 mm 的珊瑚混凝土试件在氯盐溶液中长期暴露后内部钢筋的极化曲线见图3。由图3a)可知, 珊瑚混凝土试件中的钢筋在未暴露时极化曲线较为平缓, 说明钢筋没有暴露在氯盐溶液中时不易发生锈蚀。暴露时间为 28 d 时, 随着试件预制裂缝宽度的逐渐增大, 极化曲线不断下移, 腐蚀电位逐渐减小, 表明随着试件预制裂缝宽度的逐渐增大, 氯离子更易侵入到钢筋表面^[15], 使得珊瑚混凝土内钢筋越来越容易发生锈蚀。暴露时间为 90 和 180 d 时, 当预制裂缝宽度从 0 增加到 0.50 mm , 极化曲线变化较小; 但是当预制裂缝宽度增加到 1.00 mm 时, 极化曲线仍显著下移。这说明随着暴露时间的增加, 预制裂缝对钢筋锈蚀的影响逐渐减弱。这可能是因为随着时间的增加, 水泥水化使得预制裂缝被部分修复, 氯离子的扩散受阻, 因而宽度较小的预制裂缝对钢筋锈蚀的影响减弱^[16]。这也是本文以及相关文献^[17-18]采用较大尺寸的预制裂缝研究裂缝宽度对钢筋锈蚀影响, 而没有采用 GB 50010—2010《混凝土结构设计规范》^[19]中正常使用极限状态裂缝限制宽度的原因。

图 3 各暴露时间不同裂缝宽度的珊瑚混凝土中钢筋极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of reinforcement in coral concrete with different crack width under each exposure time

根据图 3 极化曲线计算得到的极化电阻见表 4。在所有的暴露时间下，钢筋的极化电阻均随着裂缝宽度的增加而显著减小。这说明随着裂缝宽度的增加，钢筋锈蚀的风险会越来越大。在 28 d 时裂缝宽度为 0.75 和 1.00 mm 的珊瑚混凝土构件中钢筋的极化电阻已经小于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，钢筋发生中低速率的锈蚀。这说明较大裂缝下氯离子在混凝土中的扩散较快，钢筋很快就会发生锈蚀。但是直到 180 d，裂缝宽度不超过 0.50 mm 的钢筋混凝土内的钢筋极化电阻仍大于 $250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，钢筋尚未发生锈蚀。这说明裂缝宽度对氯离子扩散及钢筋锈蚀的影响较大。

表 4 不同裂缝宽度钢筋极化电阻

Tab. 4 Polarization resistance of reinforcement with different crack width

裂缝宽度/mm	钢筋极化电阻/($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
	暴露 28 d	暴露 90 d	暴露 180 d
0	528.08	536.36	340.62
0.25	429.21	392.79	278.75
0.50	285.00	265.90	267.46
0.75	191.02	236.42	237.89
1.00	185.90	150.23	179.38

2.2 交流阻抗谱试验结果分析

2.2.1 暴露时间的影响

试验在测试电化学交流阻抗谱时，采用扰动电压为 20 mV 的正弦电压信号，扫描频率范围为 0.2~10 MHz。测试结束后采用 Zsimpwin 软件选择

合适的等效电路图对试验数据进行拟合处理, 得到溶液电阻 R_s 、混凝土保护层的电阻 R_c 、钢筋界面双电层电子转移电阻 R_{ct} 等电化学腐蚀参数。经过验证, 随着钢筋锈蚀的发展, 钢筋混凝土界面区不均匀性增加, 在进行等效电路拟合时需要应用常相角元件 CPE 和增加 Warburg 扩散元件^[20]。因此, 本文采用的等效电路见图 4。其中 Q_c 为混凝土保护层的电容, Q_{ct} 为钢筋界面双电层的常相角元件 (CPE) 电容, W 为扩散过程的 Warburg 阻抗。

图 4 试验选择的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit selected for test

在 3.5%氯化钠溶液中暴露 0、30、90、180 d 后珊瑚混凝土试件中钢筋的电化学阻抗谱 (EIS) 图见图 5。由图 5a) 可知, 暴露时间从 0 d 增加到 30 d 时, 阻抗弧迅速右移, 这表明氯离子的存在会引起钢筋锈蚀。当暴露时间从 30 d 增加到 180 d 时, 低频容抗弧半径仅略有增加, 这说明在这段时间里钢筋锈蚀速率仅缓慢增长。这是因为随着时间的增加, 水化会导致混凝土变密实, 氯离子扩散速率减小^[21]。由图 5b) 可知, 暴露 30 d 的阻抗模量比未暴露的下降约 3%, 暴露 90 d 的阻抗模量比暴露 30 d 的下降约 2%, 暴露 180 d 的阻抗模量比暴露 90 d 的下降不到 2%, 下降幅度随暴露时间逐渐减小。由图 5c) 可知, 低频区最大相角绝对值从 1.4° 下降到 1.0° , 也呈现逐渐下降的趋势。阻抗模量和最大相角绝对值逐渐减小的趋势及

变化幅度的改变对应了 Nyquist 图的变化。因而可以得出结论, 随着暴露时间的延长, 钢筋锈蚀程度加重, 但后期会趋于稳定。

a) Nyquist图

b) Bode频率-阻抗模量

c) Bode频率-相位角

图 5 不同暴露时间下珊瑚混凝土中钢筋 EIS 图

Fig. 5 EIS graphic of reinforcement in coral concrete under different exposure time

不同暴露时间下珊瑚混凝土试件中钢筋的 EIS 图拟合结果见表 5。由于珊瑚集料孔隙率更高, 浇

筑时加入了更多的拌和水，因而相同条件下珊瑚混凝土的保护层电阻要比普通混凝土更小^[22]。由表 5 可以发现，暴露 30 d 后混凝土保护层的电阻变为未受腐蚀混凝土的 45%，暴露 90 d 后混凝土保护层的电阻变为未受腐蚀混凝土的百万分之三。这是因为随着暴露时间的增加，侵入混凝土内的氯离子浓度显著增加，混凝土的电阻明显降低^[23]。暴露时间从 90 d 增加到 180 d，混凝土保护层电阻仅略有减少。这是因为随着混凝土内氯离子浓度的逐渐增大，混凝土内外浓度差减小，氯离子侵入减缓。随着暴露时间的增加，电荷转移电阻持续减小，到 180 d 时仅为未暴露时的 3‰，说明珊瑚混凝土构件在氯盐环境中暴露时间越长钢筋锈蚀越严重。

表 5 不同暴露时间钢筋 EIS 图拟合结果
Tab. 5 Fitting results of EIS graphic of reinforcement under different exposure time

暴露时间/d	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	6.635×10^{-1}	5.668×10^9	1.166×10^7
30	1.827×10^{-1}	2.661×10^9	1.092×10^7
90	2.410×10^{-1}	1.808×10^4	1.565×10^6
180	3.029×10^{-3}	1.206×10^4	3.969×10^4

2.2.2 预制裂缝宽度的影响

预制裂缝宽度为 0、0.25、0.50、0.75、1.00 mm 的珊瑚混凝土试件中钢筋的 EIS 图见图 6。由图 6a) 可知，当预制裂缝宽度从 0 mm 增加到 0.50 mm 时，钢筋的容抗弧仅向右略微移动；而当预制裂缝宽度从 0.50 mm 增加到 1.00 mm 时，钢筋的容抗弧向右显著移动。这说明预制裂缝宽度较小时，预制裂缝宽度的变化对钢筋锈蚀的影响较小，只有当预制裂缝达到一定宽度后才能对钢筋锈蚀产生显著影响。由图 6b)、c) 可以发现，随着预制裂缝宽度的增加，Bode 阻抗模量和最大相位角绝对值也在逐渐减小，说明预制裂缝宽度的增加会导致钢筋锈蚀速度的加快。

图 6 不同预制裂缝宽度下珊瑚混凝土中钢筋 EIS 图
Fig. 6 EIS graphic of reinforcement in coral concrete with different prefabricated crack width

不同预制裂缝宽度下珊瑚混凝土试件中钢筋 EIS 图的拟合结果见表 6。可以看出，随着预制裂缝宽度的增加，珊瑚混凝土试件中钢筋的混凝土保护层电阻和电荷转移电阻逐渐减小，说明预制

裂缝影响了钢筋锈蚀的发展。随着预制裂缝宽度的增加, 钢筋更容易受到腐蚀。预制裂缝宽度 1.00 mm 的珊瑚混凝土保护层电阻比无预制裂缝的下降了约 77%, 这表明预制裂缝宽度比较大的情况下, 混凝土的保护层电阻显著降低, 从而使钢筋的锈蚀速率增加。

表 6 不同预制裂缝宽度下钢筋 EIS 图拟合结果
Tab. 6 Fitting results of EIS graphic of reinforcement with different prefabricated crack width

预制裂缝宽度/mm	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	1.644×10^{-2}	7.157×10^{13}	4.945×10^3
0.25	1.413×10^{-6}	4.582×10^{12}	5.845×10^3
0.50	1.282×10^{-4}	3.885×10^{10}	3.349×10^3
0.75	1.827×10^{-1}	2.661×10^9	1.092×10^3
1.00	2.727×10^{-3}	1.643×10^4	2.280×10^3

2.3 微观试验结果分析

无预制裂缝和宽 1.00 mm 预制裂缝的珊瑚混凝土试件在 5% 氯化钠溶液中暴露 180 d 后钢筋锈蚀产物的物相组成见图 7。可以看出, 两种珊瑚混凝土试件中钢筋锈蚀产物主要成分基本一致, 都以针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、四方纤铁矿 ($\beta\text{-FeOOH}$)、纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$)、赤铁矿 (Fe_2O_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4)、方铁矿 (FeO) 为主, 但是含量有显著差别。由图 7a) 可以发现, 无预制裂缝的珊瑚混凝土中钢筋锈蚀产物以磁铁矿为主。这说明无预制裂缝的试件由于混凝土的保护作用, 内部氧气含量较少, 铁并不能被充分的氧化, 因而生成了磁铁矿^[24]。由图 7b) 可以发现, 宽 1.00 mm 预制裂缝的珊瑚混凝土中钢筋锈蚀产物以四方纤铁矿和赤铁矿为主。其中, 四方纤铁矿的生成是因为氯离子侵入到钢筋表面后会与铁反应生成 FeOCl , 但 FeOCl 并不稳定, 会进一步转化为稳定的四方纤铁矿^[25]。而赤铁矿则是因为充足的氧气使铁发生了充分氧化。由此可见, 预制裂缝的存在会使得氧

气和氯离子更易侵入混凝土内部, 加速钢筋的锈蚀。

图 7 锈蚀产物 XRD 衍射图谱
Fig. 7 XRD pattern of corrosion products

不同裂缝宽度下钢筋锈蚀产物的微观形貌见图 8。可以看出, 钢筋锈蚀产物在图 8a) 中相对密实, 在图 8b) 中呈针状, 在图 8c) 中呈大幅度分散状且出现大量裂缝, 在图 8d) 中呈球状, 在图 8e) 中裂缝明显变大并呈向四周继续扩大趋势。由以上形貌变化可以说明随着裂缝宽度的增加, 钢筋锈蚀产物的微观形态变得更加粗糙和不规则。这是因为裂缝宽度的增加使得更多的氯盐渗透到混凝土中, 加速了钢筋的锈蚀过程。同时, 钢筋更容易接触到氧气, 发生氧化反应。因而, 锈蚀产物可能会包含更多的氯离子和其他有害物质。

a) 无预制裂缝

e) 宽1.00 mm预制裂缝

b) 宽0.25 mm预制裂缝

c) 宽0.50 mm预制裂缝

d) 宽0.75 mm预制裂缝

图8 不同预制裂缝宽度的珊瑚混凝土钢筋锈蚀产物微观形貌
Fig. 8 Microstructure of corrosion products in coral concrete with different prefabricated crack width

3 结论

1) 随着氯盐环境暴露时间和预制裂缝宽度的增大, 钢筋的极化曲线下移, 阻抗弧右移, 极化电阻、Bode 阻抗模量、最大相位角绝对值、混凝土保护层电阻和电荷转移电阻减小, 钢筋锈蚀的风险增大。

2) 裂缝宽度对珊瑚混凝土内钢筋锈蚀的影响显著。当预制裂缝宽度超过 0.75 mm 时, 较短时间的氯盐暴露就能引起钢筋锈蚀; 而预制裂缝宽度小于 0.75 mm 时, 较长时间的氯盐暴露依然不会引起钢筋锈蚀。

3) 在侵蚀前期, 由于较高的氯离子浓度梯度, 低频容抗弧半径、Bode 阻抗模量、最大相位角绝对值和混凝土保护层电阻变化较快; 但侵蚀时间较长后由于水化导致的混凝土密实和氯离子浓度梯度的减小, 低频容抗弧半径、Bode 阻抗模量、最大相位角绝对值和混凝土保护层电阻变化较慢。

4) 氯盐侵蚀 180 d 后, 无预制裂缝的珊瑚混凝土由于钢筋表面侵入氧气较少, 锈蚀产物以磁铁矿为主; 而宽 1.00 mm 预制裂缝的珊瑚混凝土由于钢筋表面侵入氧气和氯盐较多, 锈蚀产物以四方纤铁矿和赤铁矿为主。此外, 随着裂缝宽度的增加, 钢筋表面的微观形貌变得更加粗糙和不规则。

参考文献:

- [1] 王启叶楠, 丰土根, 宋健, 等. 淤泥海砂混合料动力特性试验研究[J]. 水运工程, 2017(10): 96-100, 129.
WANG Q Y N, FENG T G, SONG J, et al. Experimental study on dynamic behavior of subsea sand-clay mixture[J]. Port & waterway engineering, 2017(10): 96-100, 129.
- [2] 达波, 冯基恒, 倪雷, 等. 岛礁全珊瑚混凝土的力学性能及提升措施[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2023, 44(2): 204-210.
DA B, FENG J H, NI L, et al. Mechanical properties and improvement measures of all coral aggregate concrete in island engineering [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2023, 44(2): 204-210.
- [3] DENG Z M, YANG Z F, BIAN J, et al. Advantages and disadvantages of PVA-fibre-reinforced slag- and fly ash-blended geopolymer composites: engineering properties and microstructure[J]. Construction and building materials, 2022, 349: 128690.
- [4] 李薛忠, 吴庆, 王刚, 等. 海水海砂混凝土中钢筋锈蚀的电化学特征[J]. 混凝土, 2020(7): 20-24.
LI X Z, WU Q, WANG G, et al. Electrochemical characteristics of steel corrosion in seawater sea-sand concrete[J]. Concrete, 2020(7): 20-24.
- [5] LEPORACE-GUIMIL B, RUSSO N, LOLLINI F, et al. Morphological and mechanical characterization of reinforcement in cracked elements exposed to chloride-induced corrosion [J]. Construction and building materials, 2023, 364: 129822.
- [6] LU C, YUAN S, CHENG P, et al. Mechanical properties of corroded steel bars in pre-cracked concrete suffering from chloride attack [J]. Construction and building materials, 2016, 123: 649-660.
- [7] 吴彰钰, 余红发, 麻海燕, 等. 全珊瑚混凝土中钢筋锈蚀的氯离子阈值研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1078-1085, 1092.
WU Z Y, YU H F, MA H Y, et al. Determination of chloride threshold value in reinforced coral aggregate concrete[J]. Journal of building materials, 2020, 23(5): 1078-1085, 1092.
- [8] 张路, 牛获涛, 文波, 等. 改性珊瑚骨料混凝土中钢筋的腐蚀行为[J]. 材料导报, 2022, 36(6): 98-104.
ZHANG L, NIU D T, WEN B, et al. Corrosion behavior of steel bars in modified coral aggregate concrete [J]. Materials reports, 2022, 36(6): 98-104.
- [9] 付传清, 何家豪, 金贤玉, 等. 带横向荷载裂缝钢筋混凝土梁的钢筋锈蚀形态研究[J]. 建筑结构学报, 2019, 40(1): 123-131.
FU C Q, HE J H, JIN X Y, et al. Corrosion pattern of rebar in RC beam with loading transverse cracks[J]. Journal of building structures, 2019, 40(1): 123-131.
- [10] SUN J, HE D C, SHEN Z H, et al. Experimental study on durability of steel-basalt fiber reinforced concrete under multiple factors coupling [J]. Construction and building materials, 2024, 426: 136090.
- [11] 王立成, 武少赞. 混凝土劈拉开裂和裂缝自愈合机理[J]. 水利学报, 2019, 50(7): 787-797.
WANG L C, WU S Y. Self-healing mechanism of concrete cracks induced by splitting tensile loading[J]. Journal of hydraulic engineering, 2019, 50(7): 787-797.
- [12] FAN L F, ZHONG W L, ZHANG X G. Chloride-induced corrosion of reinforcement in simulated pore solution of geopolymer [J]. Construction and building materials, 2021, 291: 123385.
- [13] 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.
MA Z C, MEI B, SU L, 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.
- [14] 李嘉伦, 刘国建, 余伟, 等. 模拟混凝土孔隙溶液中氯离子和硫酸根离子对钢筋锈蚀的影响[J/OL]. 复合材料学报, 2024: 1-14 [2024-09-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240719.003>.

- LI J L, LIU G W, SHE W, et al. Influence of chloride and sulfate on steel corrosion in simulated concrete pore solutions[J/OL]. *Acta materiae compositae sinica*, 2024: 1-14 [2024-09-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240719.003>.
- [15] JUNG S, RYU H, KARTHICK S, et al. Time and crack effect on chloride diffusion for concrete with fly ash[J]. *International journal of concrete structures and materials*, 2018, 12(2): 227-236.
- [16] 郑雪皎. 裂缝自愈对超高性能水泥基材料氯离子传输的影响研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- ZHENG X J. Effect of crack self-healing on chloride ion transmission in ultrahigh performance cementitious materials[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [17] 漆亮. 濒海环境钢筋混凝土结构横向裂缝处钢筋锈蚀研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- QI L. Study on reinforcement corrosion in transverse cracks of reinforced concrete structures in coastal environment [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [18] 漆亮, 赵士斌, 冷春晓, 等. 濒海环境中钢筋混凝土横向裂缝处钢筋锈蚀的试验研究[J]. *公路*, 2022, 67(12): 336-340.
- QI L, ZHAO S B, LENG C X, et al. Research on reinforcement corrosion at transverse cracks of reinforced concrete in coastal environment [J]. *Highway*, 2022, 67(12): 336-340.
- [19] 达波, 余红发, 麻海燕, 等. 等效电路拟合珊瑚混凝土中钢筋锈蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(3): 260-266.
- DA B, YU H F, MA H Y, et al. Equivalent electrical circuits fitting of electrochemical impedance spectroscopy for rebar steel corrosion of coral aggregate concrete[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2019, 39(3): 260-266.
- [20] 混凝土结构设计规范: GB 50010—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
- Code for design of concrete structures: GB 50010-2010[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010.
- [21] HUANG Y Y, JI F L, CHEN Z L, et al. Time-dependent concrete chloride diffusion coupled with nonlinear chloride binding: an analytical study [J]. *Journal of building engineering*, 2024, 91: 109587.
- [22] 达波, 陶韬, 蒋沛漪, 等. 热带岛礁珊瑚骨料混凝土的耐久性提升方法[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2023, 44(3): 418-424.
- DA B, TAO T, JIANG P Y, et al. Durability and improvement method of coral aggregate concrete on tropical reefs[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2023, 44(3): 418-424.
- [23] 张琨. 氯盐对混凝土结构侵蚀的电化学防治研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- ZHANG K. Research of electrochemistry prevention and cure of concrete structures eroded by chloride [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2017.
- [24] 陈柳丰. 不同腐蚀环境下锈蚀产物微观形貌及体积膨胀率的对比研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
- CHEN L F. Comparative study on microscopic morphology and volume expansion rate of corrosion products under different corrosive environments[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [25] 王秀春. 基于不同胶凝材料的钢筋混凝土试件的腐蚀行为研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023.
- WANG X C. Study on corrosion behavior of reinforced concrete specimens based on different cementitious[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2023.

(本文编辑 王隽)