

# 海洋环境下混凝土开裂前后钢筋锈蚀产物 的微观和力学性能对比分析<sup>\*</sup>

唐博文,汪 伟,朱海威,杨海成

(中交四航工程研究院有限公司,水工构造物耐久性技术交通运输行业重点实验室,

中交集团建筑材料重点实验室,广东广州 510230)

摘要:明确钢筋锈蚀产物的微观和力学性能对理解混凝土结构的耐久性失效、建立钢筋混凝土结构的锈胀开裂模型具 有重要意义。依托湛江某废弃桥梁和温州某老旧码头,开展真实海洋环境下钢筋锈蚀产物的取样和分析工作。利用 X 射线 衍射仪(XRD)、热重分析仪(TG)、扫描电镜(SEM)等微观表征手段,对钢筋锈蚀产物的化学成分、微观形貌以及体积膨胀 率等微观性能进行分析;此外,通过纳米压痕试验测定钢筋锈蚀产物的弹性模量、硬度等力学特征参数。结果表明:混凝 土开裂前后,钢筋锈蚀产物的主要成分均为铁的氧化物和羟基氧化物;开裂后浪溅区、开裂前浪溅区、开裂前水位变动区、 开裂前水下区钢筋锈蚀产物的体积膨胀系数逐渐降低,分别为 2.552 2、2.341 4、2.340 5、1.990 3;混凝土开裂前钢筋锈 蚀产物的弹性模量平均值的范围在 137.06~154.70 GPa,硬度平均值的范围在 1.001 0~1.149 0 GPa;混凝土开裂后钢筋锈 蚀产物的弹性模量平均值的范围在 137.06~154.70 GPa,硬度平均值的范围在 1.001 0~1.149 0 GPa;混凝土开裂后钢筋锈

关键词:海洋环境;钢筋锈蚀产物;体积膨胀系数;微观结构;力学性能
 中图分类号: U654; TU528.01
 文献标志码: A
 文章编号: 1002-4972(2025)07-0043-08

# Comparative analysis on microstructure and mechanical properties of reinforcement corrosion products before and after concrete cracking

in marine environment

TANG Bowen, WANG Wei, ZHU Haiwei, YANG Haicheng

(Key Laboratory of Construction Materials, CCCC, Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology, Ministry of Transport of PRC, CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China)

**Abstract:** Determining the microstructure and mechanical properties of reinforcement corrosion products is crucial for understanding the concrete structure durability failure and developing the concrete corrosion-induced cracking model. The reinforcement corrosion products before and after concrete cracking are sampled and analyzed on the basis of a decommissioned bridge in Zhanjiang and an aging wharf in Wenzhou, both exposed to the real marine environment. The chemical composition, microstructure, and volume expansion coefficient of corrosion products are measured by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), and scanning electron microscopy (SEM). The nanoindentation experiments are carried on to determine the elastic modulus and hardness of the corrosion products. The results indicate that the main components of the reinforcement corrosion products before and after concrete cracking are oxides of iron and oxyhydroxides. The volume expansion coefficients of the corrosion products in different zones, including the splash zone after cracking, the splash zone before cracking, the submerged zone before cracking, gradually decrease, with values of 2. 552 2,

收稿日期: 2024-10-10

<sup>\*</sup>基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB2603000)

作者简介: 唐博文 (1998-), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为混凝土结构耐久性。

2. 341 4, 2. 340 5, and 1. 990 3, respectively. Furthermore, the average elastic modulus of the reinforcement corrosion products before concrete cracking ranges from 137. 06 to 154. 70 GPa, while the average hardness ranges from 1. 001 to 1. 149 GPa. After concrete cracking, the average elastic modulus of corrosion product is 125. 89 GPa, and the average hardness of corrosion product is 0. 892 4 GPa.

Keywords: marine environment; reinforcement corrosion product; volume expansion coefficient; microstructure; mechanical property

混凝土中的钢筋锈蚀是导致混凝土结构失效 的主要原因之一<sup>[1]</sup>。钢筋锈蚀对混凝土破坏的根 本原因在于锈蚀产物的密度低于原有钢材,导致 体积膨胀,从而引发混凝土保护层的开裂<sup>[2]</sup>。一 旦保护层开裂,外界环境中的氯离子便会进一步 渗透至混凝土内部,加剧钢筋的锈蚀,形成恶性 循环,最终导致混凝土结构的服役失效<sup>[3]</sup>。因此, 研究钢筋锈蚀产物的微观和力学性能对理解混凝 土结构的耐久性失效具有重要意义。

国内外学者已对钢筋锈蚀产物的微观和力学 性能进行大量研究,并取得了显著成果。在微观 性能方面, 姬永生等<sup>[4]</sup> 通过研究发现,在不同侵 蚀条件下,钢筋锈蚀产物的膨胀倍数相对接近, 为2.20~2.45,且气候条件对其体积膨胀倍数没 有显著影响。陈柳丰<sup>[5]</sup>则发现,在通电加速的环 境下,钢筋锈蚀产物的体积膨胀率为2.39;而在 高温高湿的干湿循环环境中,钢筋锈蚀产物的平 均体积膨胀率为2.55,这一数值接近自然环境中 锈蚀产物的体积膨胀率 2.69。此外,还有部分研 究表明<sup>[6-8]</sup>,自然环境中的锈蚀产物主要由三价铁 的氧化物构成,而在通电加速锈蚀条件下,钢筋锈 蚀产物则主要为二价铁和三价铁氧化物的混合物。

在力学性能方面,徐亦冬等<sup>[9]</sup> 通过研究发现, 与氯盐侵蚀相比,氯盐与荷载的耦合作用会使钢筋 锈蚀产物的弹性模量降低约 12%;徐港等<sup>[10]</sup> 指出, 当钢筋混凝土构件的保护层表面因锈胀而开裂时, 钢筋锈蚀产物的弹性模量在 0.017~0.733 GPa。 然而,目前关于混凝土中钢筋锈蚀产物微观和力 学性能的研究主要集中在混凝土保护层开裂后的 阶段,对混凝土开裂前钢筋锈蚀产物性能的探讨 相对较少。此外,由于在实际海洋环境中获取混 凝土构件的钢筋锈蚀产物十分困难,目前关于钢 筋锈蚀产物的研究多采用室内加速试验条件下生 成的样品进行测定和分析。

基于此,本文依托湛江某废弃桥梁和温州某 老旧码头,开展真实海洋环境下钢筋锈蚀产物的 取样和分析工作。利用 X 射线衍射仪(XRD)、热 重分析仪(TG)、扫描电镜(SEM)等微观表征手 段,对钢筋锈蚀产物的化学成分、微观形貌以及 体积膨胀系数等微观性能进行分析。此外,通过 纳米压痕测定钢筋锈蚀产物的弹性模量、硬度等 力学特征参数。研究成果可为钢筋混凝土结构锈 胀开裂模型的建立及其耐久性评估提供理论依据。

# 1 试验和方法

### 1.1 钢筋锈蚀产物取样

为了明确真实海洋环境下钢筋锈蚀产物开裂 前后的微观和力学性能,本文依托湛江某废弃桥 梁和温州某老旧码头开展钢筋锈蚀产物的取样工 作。其中,A类样品取自服役约26年的湛江某废弃 桥梁的承台,该桥梁所处海域氯离子含量为4651~ 6451 mg/L,硫酸根离子含量为46~187 mg/L, pH值在7.09~7.22; B类样品则来自服役约30年 的温州某老旧码头的开裂横梁,该码头所处海域 的氯离子含量为4765~6987 mg/L,硫酸根离子 含量为53~179 mg/L,pH值在7.01~7.57;所有 钢筋的类型均为HRB300。钢筋锈蚀产物样品的基 本信息见表1,钢筋锈蚀产物来源见图1。

表 1	钢筋锈蚀产物样品基本信息	
Tab. 1	Basic information of reinforcement	
corrosion product samples		

样品编号	钢筋锈蚀产物来源	侵蚀时间/a	腐蚀环境	钢筋类型
$A_1$	废弃桥梁承台	26	浪溅区	HRB300
$\mathbf{A}_2$	废弃桥梁承台	26	水位变动区	HRB300
$A_3$	废弃桥梁承台	26	水下区	HRB300
В	码头开裂横梁	30	浪溅区	HRB300



a) 废弃桥梁承台





Fig. 1 Sources of reinforcement corrosion product samples

# 1.2 试验方法

1.2.1 微观性能测试

利用 XRD 测试钢筋锈蚀产物的化学组分, XRD 的扫描角度为 5°~80°,扫描的速率为 4°/min; 利用 TG 测定钢筋锈蚀产物的各组分质量占比,其 测试温度范围为 30~900 ℃,升温速率为 10 ℃/min; 利用 SEM 观察钢筋锈蚀产物的微观形貌。

# 1.2.2 纳米压痕测试

钢筋锈蚀产物样品的制备是将锈蚀产物置于 模具中,用环氧树脂固定并通过真空脱泡去除气 泡,随后在室温或加热条件下固化。固化后的样 品经切割、逐级打磨和抛光处理,最终使用无水 乙醇清洗表面,确保样品平整、光滑且无污染, 以满足纳米压痕测试的要求。在纳米压痕测试过 程中,为确保数据的可靠性和避免锈蚀产物样品 因过大荷载而受损,每个压痕点的加载范围设定 为0~100 mN。在每种钢筋锈蚀产物选取 12 个压 痕点进行测试并得到相应的压痕点位移-荷载 (h-p)曲线。在此基础上,根据 Oliver 等<sup>[11]</sup>和 Pharr 等<sup>[12]</sup>计算方法得出钢筋锈蚀产物样品的有效 弹性模量  $E_{\text{eff}}$ 、弹性模量 E 以及硬度 H,计算公式 见式(1)~(3)。纳米压痕测试的样品见图 2。

$$_{\rm eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{\rm c}}} \tag{1}$$

$$=\frac{1-v^{2}}{E}+\frac{1-v_{i}^{2}}{E_{i}}$$
 (2)

式中: *S* 为材料接触刚度,是*p*-*h* 曲线上卸载过程 曲线顶部的斜率,N/m;*A*。为压痕投影面积,m<sup>2</sup>; *E* 为测试材料的弹性模量,GPa;*v* 为测试材料的 泊松比,钢筋锈蚀产物的泊松比取 0.25;*E*<sub>i</sub> 为金 刚石压头的弹性模量,GPa,取1141 GPa;*v*<sub>i</sub> 为金 刚石压头的泊松比,取 0.07。



a) 开裂前



b) 开裂后

图 2 纳米压痕测试样品 Fig. 2 Nanoindentation testing samples

# 2 结果和讨论

## 2.1 XRD 结果

钢筋锈蚀产物的 XRD 图谱见图 3。可以看出, 开裂前钢筋锈蚀产物的主要成分包括纤铁矿  $\gamma$ -FeOOH、磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而开裂 后钢筋锈蚀产物则主要由针铁矿  $\alpha$ -FeOOH、纤铁 矿  $\gamma$ -FeOOH、磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成。 其中,纤铁矿  $\gamma$ -FeOOH 是一种过渡性的羟基氧化 物,是较为稳定的针铁矿 α-FeOOH 的过渡产物<sup>[13-14]</sup>。此外,与开裂后的钢筋锈蚀产物相比, 开裂前锈蚀产物的 XRD 图谱中磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的峰 值明显增加。这表明开裂前的钢筋锈蚀产物中二 价铁氧化物的含量更高,这归因于在混凝土开裂 前,外界环境中的氧气难以突破保护层进入到混 凝土内部,钢筋锈蚀产物的氧化程度较低。由 XRD 分析可知,混凝土开裂前后,钢筋锈蚀产物 的主要成分均为铁的氧化物和羟基氧化物。







#### 2.2 TG 结果

在 XRD 定性分析的基础上,利用 TG 对钢筋 锈蚀产物样品的各组分进行定量分析。由此得到 的钢筋锈蚀产物的 TG 曲线和微分热重(DTG)曲线 见图 4。可以看出,钢筋锈蚀产物的 DTG 曲线中 主要存在 30~200 ℃、200~500 ℃的峰。其中, 30~200 ℃的峰表示水分的蒸发,而 200~500 ℃的 峰则与 FeOOH 中羟基的断裂有关,见式(4)<sup>[15-16]</sup>。







利用式(4)中分子质量的变化结合 TG 曲线中 钢筋锈蚀产物质量的变化可以计算出不同钢筋锈蚀 产物中氧化物和羟基氢氧化物质量占比,见表 2。 可以看出,开裂后浪溅区钢筋锈蚀产物 B、开裂 前浪溅区钢筋锈蚀产物 A<sub>1</sub>、开裂前水位变动区钢 筋锈蚀产物 A<sub>2</sub>、开裂前水下区钢筋锈蚀产物 A<sub>3</sub>中 羟基氧化物的含量逐渐降低、氧化物的含量逐渐 增加。混凝土开裂后,外界环境中的氧气可以沿 着裂缝进入混凝土内部,钢筋发生锈蚀反应的过 程中氧气含量较为充足,因而钢筋锈蚀产物中羟 基氧化物的质量占比高于开裂后的锈蚀产物。此 外,在混凝土开裂前,水下区混凝土与大气几乎 不接触,氧气较难参与钢筋的锈蚀反应过程,因 而水下区钢筋锈蚀产物中羟基氧化物的质量占比 低于浪溅区和水位变动区的锈蚀产物。

第7期

in reinforcement corrosion products		
Tab. 2	Mass proportion of hydroxyl oxides and oxides	
表 2	钢筋锈蚀产物中氧化物和羟基氧化物的质量占比	

		1
样品编号	氧化物质量占比/%	羟基氧化物质量占比/%
$A_1$	76. 19	23. 81
$A_2$	76. 29	23.71
$A_3$	77.87	22.13
В	53. 53	46. 47

文献[4]的结果表明,当钢筋锈蚀产物中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-FeOOH和γ-FeOOH的质量分数 分别为a、b、c、d时,钢筋锈蚀后的体积膨胀系 数n(%)可表示为式(5)。各组分的膨胀系数见图 Sa),根据式(5)计算得到的钢筋锈蚀产物的体积 膨胀系数见图 Sb)。

$$n = a\theta_{\text{Fe}_{3}0_{4}} + b\theta_{\text{Fe}_{2}0_{3}} + c\theta_{\alpha\text{-FeOOH}} + d\theta_{\gamma\text{-FeOOH}}$$
(5)

式中: $\theta_{Fe_3O_4}$ 、 $\theta_{Fe_2O_3}$ 、 $\theta_{\alpha-FeOOH}$ 、 $\theta_{\gamma-FeOOH}$ 分别为  $Fe_3O_4$ 、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 的体积膨胀系数。

由图 5b)可知,开裂后浪溅区钢筋锈蚀产物 B、 开裂前浪溅区钢筋锈蚀产物 A<sub>1</sub>、开裂前水位变动 区钢筋锈蚀产物 A<sub>2</sub>、开裂前水下区钢筋锈蚀产物 A<sub>3</sub>的体积膨胀系数逐渐降低,分别为 2.552 2、 2.341 4、2.340 5、1.990 3。这表明在对应的 4 种 腐蚀条件下,钢筋发生锈蚀反应时的含氧量逐渐 降低。



图 5 钢筋锈蚀产物的体积膨胀系数 Fig. 5 Volume expansion coefficients of reinforcement corrosion products

# 2.3 SEM 结果

钢筋锈蚀产物的 SEM 图见图 6。可以看出, 开裂前后钢筋锈蚀产物的表面均呈现粗糙和不均 匀的外观。开裂前钢筋锈蚀产物的表面较为致密, 而开裂后钢筋锈蚀产物的表面则出现了分层现象, 且存在大量裂缝和孔洞。这归因于混凝土开裂前, 钢筋锈胀反应发生的空间有限,生成的产物受到 较为明显的锈胀力,因而开裂前钢筋锈蚀产物的 表面较为致密、稳定。而混凝土开裂后,混凝土 中的裂缝为钢筋锈蚀反应的发生提供了充足的空 间,所生成产物所受的锈胀力较小,因而钢筋锈 蚀产物的表面疏松多孔、呈现分层状态。



a) 样品A<sub>1</sub>







c)样品A,



d) 样品B



Fig. 6 SEM images of reinforcement corrosion products

2.4 纳米压痕测试结果

纳米压痕投影面积 A 的计算公式为<sup>[17]</sup>:

$$A = 24.5h_c^2$$
 (6)

$$h_{\rm c} = h - \varepsilon \cdot \frac{p_{\rm max}}{S} \tag{7}$$

式中: $h_{e}$ 为弹性接触深度,mm; $\varepsilon$ 为与压头形状 有关的参数,取0.75; $p_{max}$ 为最大荷载,mN。

通过纳米压痕测试所得的不同钢筋锈蚀产物 样品上不同纳米压痕点的*p-h*曲线见图7。可以看 出,在同一钢筋锈蚀产物样品中,不同锈蚀深度 的纳米压痕点对应的*p-h*曲线以及测试数据的范 围基本一致。这表明在海洋环境下,混凝土开裂 前后钢筋锈蚀产物的稳定性和均匀性表现出较高 的水平,采用纳米压痕测试的方法表征钢筋锈蚀 产物的力学性能具有较强的可行性,所得到的力 学性能特征参数参考价值较高。











通过纳米压痕分析得到的不同锈蚀产物样品 上不同纳米压痕点的弹性模量和硬度见图 8。可以 看出,开裂后浪溅区钢筋锈蚀产物 B、开裂前浪 溅区钢筋锈蚀产物 A1、开裂前水位变动区钢筋锈 蚀产物 A,、开裂前水下区钢筋锈蚀产物 A, 的弹性 模量平均值分别为 125.89、154.70、147.06、 137.39 GPa, 硬度平均值分别为 0.892 4、1.149 0、 1.062 0、1.001 0 GPa。这表明混凝土开裂前钢筋 锈蚀产物的弹性模量和硬度显著高于开裂后的锈 蚀产物样品。这主要是因为开裂前混凝土内钢筋 锈蚀反应的空间有限、所受锈胀力较大、生成的 钢筋锈蚀产物比较致密,其弹性模量和硬度也较 大。而开裂后产生的裂缝给钢筋锈蚀反应提供了 充足的空间、所受锈胀力明显降低,因而生成的 钢筋锈蚀产物相对疏松,弹性模量和硬度较低。





Fig. 8 Elastic modulus and hardness of reinforcement corrosion products

此外,由图8还可以观察到,混凝土开裂前, 浪溅区、水位变动区、水下区的钢筋锈蚀产物的 弹性模量和硬度逐渐降低。这是由于随着浪溅区、 水位变动区、水下区与海水接触的时间逐渐延长, 外界环境中的氧气进入混凝土内部变得越来越困 难,导致钢筋锈蚀反应的速率逐渐减慢,生成的 锈蚀产物在一定时间内受到的锈胀力减弱,致使 锈蚀产物的致密性和稳定性下降,进而弹性模量 和硬度也随之降低。钢筋锈蚀产物的纳米压痕测 试结果与 SEM 分析结果一致。

# 3 结论

1) 混凝土开裂前钢筋锈蚀产物的主要成分有 纤铁矿 γ-FeOOH、磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而开裂后钢筋锈蚀产物则主要由针铁矿 α-FeOOH、 纤铁矿 γ-FeOOH、磁铁矿  $Fe_3O_4$  和赤铁矿  $Fe_2O_3$ 组成。

2) 混凝土开裂后浪溅区钢筋锈蚀产物、混凝 土开裂前浪溅区钢筋锈蚀产物、混凝土开裂前水 位变动区钢筋锈蚀产物、混凝土开裂前水下区钢 筋锈蚀产物的体积膨胀系数逐渐降低,分别为 2.552 2、2.341 4、2.340 5、1.990 3。

3) 混凝土开裂前钢筋锈蚀产物的表面较为致 密,而开裂后钢筋锈蚀产物的表面则出现了分层 现象,且存在大量裂缝和孔洞。在海洋环境下, 混凝土开裂前钢筋锈蚀产物的弹性模量平均值的 范围在137.06~154.70 GPa,硬度平均值的范围 在1.001 0~1.149 0 GPa; 混凝土开裂后钢筋锈蚀 产物的弹性模量平均值为 125.89 GPa,硬度平均 值为 0.892 4 GPa。

### 参考文献:

- [1] 李庆,赵健,蒋琼明. 基于现场取样试验的混凝土结构 寿命预测[J]. 水运工程, 2024(2): 30-34, 59.
  LI Q, ZHAO J, JIANG Q M. Life prediction for concrete structure based on site sampling test[J]. Port & waterway engineering, 2024(2): 30-34, 59.
- [2] 揣亚光.海洋环境下港口工程混凝土界面过渡区氯离子扩散系数模型[J].水运工程,2018(10):82-90.
  CHUAI Y G. Chloride diffusion coefficient model of interfacial transition zone of concrete with port engineering in marine environment[J]. Port & waterway engineering, 2018(10):82-90.
- [3] QU F L, LI W G, DONG W K, et al. Durability deterioration of concrete under marine environment from material to structure: a critical review [J]. Journal of building engineering, 2021, 35: 102074.
- [4] 姬永生,袁迎曙,宋萌,等.不同锈蚀条件下混凝土内钢 筋锈蚀物膨胀性能比较和机理分析[J].北京工业大学 学报,2011,37(11):1677-1683.

JI Y S, YUAN Y S, SONG M, et al. Volume expansion characteristic and mechanism of rebar corrosion products in concrete with different corrosion approaches[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2011, 37 (11): 1677-1683.

- [5] 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 the microstructure and the volume expansion ratio of corrosion product under different corrosion environments[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [6] 汪伟,朱海威,杨海成,等.海洋环境中锈蚀产物纳米压 痕与固结试验力学性能[J].腐蚀与防护,2024,45(9): 38-44.

WANG W, ZHU H W, YANG H C, et al. Mechanical properties of corrosion products in marine environment through nanoindentation and consolidation test [J]. Corrosion and protection, 2024, 45(9): 38-44.

- [7] 洪舒贤,郑帆,邢锋,等.锈蚀速率对混凝土中锈蚀产物
   渗透的影响[J].深圳大学学报(理工版),2023,40(3):
   320-325.
  - HONG S X, ZHENG F, XING F, et al. Influence of corrosion rate on rust penetration in concrete [J]. Journal of Shenzhen University (science & engineering), 2023, 40(3): 320-325.
- [8] 王海宇,赵羽习. 混凝土对钢筋初锈阶段锈蚀产物分布 的影响[J]. 混凝土, 2024(8): 7-13.

WANG H Y, ZHAO Y X. Influence of concrete on the distribution of corrosion products at the initial stage of steel corrosion[J]. Concrete, 2024(8):7-13.

[9] 徐亦冬,陈坚,方建柯,等.钢筋锈蚀产物纳米压痕的分子动力学模拟[J].建筑材料学报,2020,23(6): 1410-1415.

XU Y D, CHEN J, FANG J K, et al. Molecular dynamics simulation of nanoindentation behavior of reinforcing steel corrosion products [J]. Journal of building materials, 2020, 23(6): 1410-1415.

[10] 徐港,鲍浩,王青,等. 混凝土中钢筋锈蚀产物模量特性研究[J]. 水利水运工程学报, 2014(5): 22-28.
XU G, BAO H, WANG Q, et al. Experimental studies on characteristics of modulus of reinforcement corrosion products in concrete[J]. Hydro-science and engineering, 2014(5): 22-28.

(下转第74页)