

密 级： 公开
加密论文编号： _____

北京科技大学

University of Science and Technology Beijing



博士学位论文

论文题目：海洋环境下高强耐蚀低合金钢筋的腐蚀行为与机理研究

学 号： B20130249
作 者： 刘明
专 业 名 称： 材料科学与工程

2016年12月13日

海洋环境下高强耐蚀低合金钢筋的腐蚀行为与机理
研究

Study on Corrosion Behavior and Mechanism of High
Strength and Corrosion Resistance Low Alloy Steel
Rebars in Marine Environment

研究生姓名：刘明

指导教师姓名：李晓刚

北京科技大学材料科学与工程学院

北京 100083，中国

Doctor Degree Candidate: Liu Ming

Supervisor: Li Xiaogang

School of Materials Science and Engineering

University of Science and Technology Beijing

30 Xueyuan Road, Haidian District

Beijing 100083, P.R.CHINA

分类号: TG172

密 级: 公开

U D C:

单位代码: 1 0 0 0 8

北京科技大学博士学位论文

论文题目: 海洋环境下高强耐蚀低合金钢筋的腐蚀
行为与机理研究

作者: 刘明

指 导 教 师: 李晓刚教授 单 位: 北京科技大学

指导小组成员: 程学群 副教授 单 位: 北京科技大学

周成 教授 单 位: 北京科技大学

论文提交日期: 2016 年 12 月 13 日

学位授予单位: 北 京 科 技 大 学

致 谢

本论文是在李晓刚教授的悉心指导下完成的。非常感谢李老师在博士研究生期间给予我在学习和生活上的悉心指导与关心。李老师严谨的治学态度、对事业执著追求的精神和勤勉的工作作风给我树立了榜样，培养了我严谨求实的科研态度和独立的科研工作能力。在整个的学习过程中，李老师不仅在学业上引导我进步，而且在生活和工作上也给予极大的关怀和帮助。在此，衷心的感谢李老师对我研究生期间的帮助。

感谢程学群副教授对我博士课题的指导和帮助，在此对您致以诚挚的谢意。感谢我的硕士研究生导师王荣教授，感谢您在重病期间给我科研上的启发，虽然您已离世，您的教诲我会铭记于心。感谢材料加工系周成教授对我课题的指导，在论文的实验和分析过程中，给我提供了许多宝贵意见，使我的论文工作思路明晰，在此对您表示衷心感谢。感谢课题组内杜翠薇、董超芳、黄运华、卢琳、汪崧、高瑾、肖葵、吴俊升、刘智勇和张达威老师的帮助和支持。你们的指导和建议让我的实验更加顺利，论文更加完善。在此一并致以诚挚的谢意。

感谢胡杰珍博士、潘悦博士、李军博士、代春朵博士、谭何灵、刘海霞、邢佩、金柱及实验室其他所有同学的支持和帮助。

感谢南京钢铁股份有限公司研究院吴年春院长，张万灵教授，赵晋斌，王军，蔡佳鑫等对本课题的帮助。

感谢对本论文评阅的所有教授和专家，谢谢你们对本论文提出的宝贵意见，让我受益良多。

同时，感谢我的父母与亲人，感谢你们多年来对我无私的爱和对学业的支持。

本工作得到了国家 973 项目：海洋工程装备材料腐蚀与防护关键技术基础研究（No.2014CB643300）和国家材料环境腐蚀平台的资助和支持，特此感谢。

摘要

针对南海高温高湿高盐雾的严酷海洋腐蚀环境,使用耐蚀钢筋是防止钢筋混凝土结构腐蚀失效的最后一道屏障。然而,不锈钢的价格相对较高,使用不锈钢钢筋会提高工程建设的成本,开发一种低成本高强耐蚀的低合金钢筋具有重要的现实意义。本文在 HRB400 钢筋的基础上,通过成分及工艺设计,自行轧制得到 3 种含 Cr 量分别为 1.5wt.%、3wt.%、5wt.% 的低合金耐蚀钢筋,通过电化学测试结合 XPS、AES、XRD 等分析手段研究了耐蚀钢筋钝化膜的耐蚀机理,并通过室内加速腐蚀试验方法的建立与南海湛江海水试验站浪溅区腐蚀 1 年的钢筋混凝土砂浆试样的标定,表明 5Cr 钢筋具有较高的临界氯离子浓度和较低的锈后腐蚀速率,可作为一种适合南海严酷海洋环境下服役的新型耐蚀低合金钢筋。主要结果如下:

(1) 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中, Cr 元素对钢筋钝化膜的初期形成速率具有阻碍作用,随着浸泡时间的延长,低合金耐蚀钢筋的开路电位正移,钢的开路电位稳定在 -250mV vs. SCE 左右。随着 Cr 元素含量的增加,钢的极化电阻增大,生成稳定的钝化膜至少需要 72h,耐蚀钢筋钝化膜的耐蚀性优于 HRB400 钢筋。

(2) 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中,耐蚀钢筋钝化膜主要由 Fe 的氧化物组成,3Cr 和 5Cr 钢筋的钝化膜中存在 Cr 的氧化物 CrO_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,钝化膜厚度约为 5~6nm,5Cr 钢筋具有最大的钝化膜厚度。钝化膜外层主要为 Fe 的氧化物, Cr 元素参与内层钝化膜的形成。

(3) 低合金耐蚀钢筋具有相对较好抵抗混凝土碳化的能力。钢筋钝化膜的稳定性随 pH 的降低而下降;氯离子导致耐蚀钢筋的点蚀电位的下降,钝化膜内缺陷增多,钝化膜耐蚀性降低;当模拟液的 pH 值越低,氯离子浓度增加对钢筋耐蚀性下降的影响越显著。在相同的测试条件下,钢筋耐蚀性由高到低的排序为: 5Cr > 3Cr > 1.5Cr > HRB400。

(4) 低合金耐蚀钢筋具有较高的临界氯离子浓度。在 25°C 时,5Cr 钢筋的临界氯离子浓度值约为 HRB400 钢筋的 6.2 倍。温度的升高降低了钢筋在模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度。采用低合金耐蚀钢筋可以不同程度的延长混凝土中钢筋腐蚀开始时间,其中 5Cr 钢筋的作用最为显著。

(5) 低合金耐蚀钢筋具有较差的抵抗钢筋径向腐蚀的能力和较好的抵抗顺筋腐蚀的能力,随着 Cr 元素含量的增加点蚀系数增大。当钢筋开始腐蚀后,采用耐蚀钢筋可以延长混凝土中钢筋锈蚀开裂的时间,使用 5Cr 钢筋效果最

为显著。

(6) 室内干湿交替加速实验结果表明, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋的极化电阻增大, 腐蚀电流密度降低; 钢筋的腐蚀产物均为 Fe 的氧化物或氢氧化物, 5Cr 钢筋中腐蚀产物以 α -FeOOH 居多, 从而降低了钢筋的腐蚀速率。

(7) 通过南海湛江海水试验站浪溅区腐蚀 1 年的钢筋混凝土砂浆样品分析表明, 裸钢筋中 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋出现了局部腐蚀, 5Cr 钢筋未见明显锈蚀, 说明 5Cr 钢筋具有较高的临界氯离子浓度和较好的耐蚀性, 室内预测的结果与室外投样的结果完全一致。裸钢筋中 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋的腐蚀产物均为 Fe 的氧化物或氢氧化物, 钢筋锈蚀产物的组成与室内加速腐蚀实验的结果完全一致。

关键词: 耐蚀钢筋, 腐蚀, 钝化膜, 临界氯离子浓度, 混凝土

Corrosion Behavior and Mechanism of High Strength and Corrosion Resistance Low Alloy Steel Rebars in Marine Environment

Abstract

Against severe corrosion of reinforced rebars in marine environment, the utilization of corrosion resistant rebars is the last bulwark of protection. However, high prices of stainless rebars raise the construction cost. Therefore, in this paper, three kinds of corrosion resistant low alloy rebars were obtained through adding Cr to HRB400 carbon steel. Electrochemical measurements combined with XPS, AES, and XRD were employed to investigate chemical composition of passive film and corrosion products, and indoor accelerated tests were carried out in comparison of marine field tests. The conclusions are listed as below:

(1) In saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, as immersion time elapses, open circuit potential of low alloy steel rebars shifts positively and gets stability at about -250mV (SCE). With Cr content increasing, polarization resistance magnifies. It takes at least 72h to form a stable passive film. In general, corrosion resistance of low alloy steel rebars is higher than that of HRB400 carbon steel.

(2) In simulated concrete pore solution, passive film of the corrosion resistant low alloy steel rebars are mainly composed of iron oxides. In 3Cr and 5Cr steel rebar, CrO_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ appears. The thickness of passive film is 5~6nm approximately, and increases slightly as Cr content goes up. Fe oxides are dominant in the outside layer of passive film, while Cr participates in the formation of the inner layer.

(3) Corrosion resistant low alloy steel rebars possess excellent corrosion resistance against carbonation of concrete. As pH declines, stability of passive film decreases. The involvement of Cl^- brings down pitting potential of steel rebars and results in the increases of defects and decreases of corrosion resistance of passive film. The increases of Cl^- plays a more significant role in the decreases of corrosion resistance at lower pH values. At an individual test condition, corrosion resistance of rebars in sequence from high to low is: $5\text{Cr} > 3\text{Cr} > 1.5\text{Cr} > \text{HRB400}$.

(4) Cr modified low alloy steel rebars exert higher critical chloride concentration. At 25°C , the critical chloride concentration of 5Cr steel is the highest and 6.2 times of that of HRB400 carbon steel. The rise in temperature decreases the critical chloride concentration of rebars in simulated concrete pore solution. The utilization of corrosion resistant rebars is capable of postponing

corrosion initiation time to some degree, 5Cr steel has the longest durability.

(5) Corrosion resistant rebars present low radial corrosion resistance and high circular corrosion resistance. Pitting factor increases as Cr content is elevated. The utilization of corrosion resistant rebars can prolong the corrosion crack of rebar in concrete.

(6) Indoor alternating wet-dry experiments show that polarization resistance increases and corrosion current density decreases with Cr content rising. 5Cr steel possesses the highest corrosion resistance. Fe oxides are predominant in corrosion products of rebars, in particular, α -FeOOH in 1.5Cr and 5Cr steel. In Cr containing rebars, Cr enrichment happens in the rust layer close to the metal base and thus lowers corrosion.

(7) One-year marine field tests in Zhanjiang seawater corrosion station reveal that the surface of ordinary and high-performance epoxy coating is intact without obvious corroded area. Among bare rebars, localized corrosion appears on HRB400 steel and 1.5Cr steel while there is no apparent rust on the surface of 5Cr steel, which proves 5Cr steel higher critical chloride concentration and more corrosion resistance. Corrosion products of HRB400 steel and 1.5Cr steel are mainly made up of Fe oxides, which coincides well with results of indoor accelerated tests.

Key Words: Corrosion resistance steel rebar, Corrosion, Passive film, Chloride threshold level, Concrete

目 录

致 谢.....	I
摘 要.....	III
Abstract.....	V
1 引言.....	1
2 文献综述.....	3
2.1 海洋环境下钢筋混凝土腐蚀特点.....	3
2.1.1 混凝土的碳化.....	3
2.1.2 海洋环境钢筋混凝土腐蚀环境分区.....	3
2.1.3 氯离子环境下钢筋锈蚀的机理.....	5
2.1.4 临界氯离子浓度.....	7
2.1.5 氯离子环境下混凝土结构寿命预测.....	8
2.2 耐蚀钢筋研究现状.....	14
2.2.1 环氧涂层钢筋.....	14
2.2.2 不锈钢钢筋.....	15
2.2.3 不锈钢包覆钢筋.....	15
2.2.4 MMFX 钢筋.....	15
2.2.5 热浸锌钢筋.....	16
2.2.6 复合涂层钢筋.....	16
2.2.7 低合金耐蚀钢筋.....	16
2.3 钢筋腐蚀的检测方法.....	18
2.3.1 物理方法.....	18
2.3.2 电化学方法.....	18
2.4 钢筋腐蚀性能试验研究方法.....	20
2.4.1 快速宏电池试验.....	20
2.4.2 极限点蚀电位测定.....	22
2.4.3 恒电位极化试验.....	22
2.4.4 盐雾加速腐蚀试验.....	23
2.4.5 干湿循环暴露试验.....	23
2.4.6 钢筋在混凝土中的氯离子试验方法.....	23
2.4.7 室外现场挂样.....	23
3 Cr 元素对低合金耐蚀钢筋钝化膜的耐蚀机理研究.....	25
3.1 引言.....	25

3.2 实验方法.....	25
3.2.1 实验材料及溶液.....	25
3.2.2 电化学测试.....	26
3.2.3 XPS 测试.....	26
3.2.4 AES 测试.....	27
3.3 实验结果与分析讨论.....	27
3.3.1 钢筋的轧制工艺、力学性能与组织.....	27
3.3.2 电化学测试.....	29
3.3.3 XPS 分析.....	37
3.3.4 AES 分析.....	39
3.4 本章小结.....	40
4 混凝土碳化对低合金耐蚀钢筋腐蚀行为与机理研究.....	42
4.1 引言.....	42
4.2 实验方法.....	42
4.2.1 实验材料及溶液.....	42
4.2.2 电化学测试.....	43
4.2.3 腐蚀失重.....	43
4.2.4 表面形貌观察.....	44
4.3 实验结果与讨论.....	44
4.3.1 循环伏安曲线.....	44
4.3.2 极化曲线.....	49
4.3.3 电化学阻抗谱.....	54
4.3.4 Mott-Schottky 曲线.....	63
4.3.5 腐蚀形貌分析.....	68
4.3.6 腐蚀速率分析.....	71
4.4 本章小结.....	76
5 低合金耐蚀钢筋临界氯离子浓度研究及腐蚀起始寿命预测.....	77
5.1 引言.....	77
5.2 实验方法.....	77
5.2.1 实验材料及溶液.....	77
5.2.2 电化学测试.....	78
5.3 实验结果与分析.....	78
5.3.1 临界氯离子浓度 (25℃)	78
5.3.2 临界氯离子浓度 (35℃)	83

5.3.3 临界氯离子浓度 (50°C)	86
5.4 耐蚀钢筋腐蚀起始寿命预测.....	90
5.4.1 确定法腐蚀起始寿命预测.....	90
5.4.2 基于可靠度的腐蚀起始寿命预测.....	96
5.5 本章小结.....	101
6 低合金耐蚀钢筋锈后腐蚀行为与机理研究.....	102
6.1 引言.....	102
6.2 实验方法.....	102
6.2.1 实验材料和溶液.....	102
6.2.2 径向腐蚀.....	103
6.2.3 顺筋腐蚀.....	104
6.2.4 点蚀系数.....	104
6.3 实验结果与讨论.....	105
6.3.1 径向腐蚀.....	105
6.3.2 顺筋腐蚀行为.....	115
6.3.3 点蚀系数.....	118
6.3.4 耐蚀钢筋锈后寿命预测.....	120
6.4 本章小结.....	122
7 低合金耐蚀钢筋室内加速腐蚀试验与实海投样分析.....	123
7.1 引言.....	123
7.2 实验方法.....	123
7.2.1 实验材料.....	123
7.2.2 快速宏电池试验.....	123
7.2.3 裸钢加速腐蚀实验.....	124
7.2.4 砂浆试块加速腐蚀试验.....	125
7.2.5 实海投样.....	125
7.3 实验结果与讨论.....	127
7.3.1 快速宏电池试验.....	127
7.3.2 裸钢筋加速实验.....	130
7.3.3 砂浆试块加速腐蚀试验.....	133
7.3.4 实海投样分析.....	138
7.4 本章小结.....	141
8 结论.....	142
参考文献.....	145

作者简历及在学研究成果.....	158
独创性说明.....	161
关于论文使用授权的说明.....	161
学位论文数据集.....	1

1 引言

海洋环境下由于氯离子侵蚀和混凝土的碳化导致钢筋混凝土结构过早失效的案例广泛存在,造成了巨大的经济损失^[1-3]。目前,随着我国南海的大力开发,南海高温高湿高盐雾的服役环境,对钢筋混凝土结构的耐久性也提出了更高的要求。为了提高钢筋混凝土结构的耐久性,学者们做了大量的研究工作^[4-8],提出了一些具体的防护措施包括:应用缓蚀剂,混凝土表面涂保护层,采用耐蚀钢筋,施加阴极保护等。

使用耐腐蚀钢筋是防止钢筋混凝土结构因钢筋腐蚀而过早失效的最后一道屏障。发达国家已在一些腐蚀环境异常恶劣的重要的和设计使用年限长的新建桥梁使用了不锈钢钢筋,防腐效果显著^[9-12]。而在我国,使用耐蚀钢筋的混凝土结构还很少,耐蚀钢筋的研究和生产应用与国外有很大差距。然而,不锈钢的价格相对较高,为一般碳钢价格的6-7倍,使用不锈钢钢筋会提高工程建设的成本,从而限制了它的广泛应用。

低合金耐蚀钢筋成为目前研究的热点,美国 Gareth^[10]博士研制了一种低碳的MMFX钢筋,该钢筋含有9~11wt.%的Cr元素,MMFX钢筋具有优异的耐蚀性能,它的耐蚀性约为碳钢钢筋的5倍,其耐蚀性能优于环氧涂层钢筋和镀锌钢筋。目前,我国对于耐蚀钢的研究处于起步阶段,对于钢筋母材本身耐蚀能力的研究还不多。在大气环境下,Cr、Cu、P元素的添加可以提高钢抗大气腐蚀的能力^[13-15],在碳钢中添加Cr、Al等合金元素可以提高碳钢抗海水腐蚀的能力^[16-21]。一些研究结果表明,含Cr的低合金钢相比碳钢展示出了极好的耐蚀性,在普通碳钢中添加3~4wt.%的Cr元素可以提高钢抗CO₂的腐蚀能力,钢表面形成了致密的保护锈层^[22]。目前关于低Cr钢的研究大部分都集中在酸性和中性环境中,在碱性环境中的研究报道并不多见。在混凝土高碱性的环境中,碳钢表面会形成一层钝化膜保护钢筋免遭锈蚀。目前碳钢仍然是钢筋混凝土结构的主导钢筋,在高温高湿高盐雾海洋环境下,碳钢的耐蚀性是非常有限的,在不大量增加成本的基础上,添加少量的合金元素Cr也许会提高钢筋在严酷海洋环境下的耐蚀性。开发一种经济耐海洋高温高湿高盐雾环境的耐蚀低合金钢筋有重大现实意义。

就目前对耐蚀钢筋的研究结果来看,开发耐蚀钢筋的评价方法单一,大部分研究者均以中性盐雾加速腐蚀试验来评价钢筋耐蚀性差异,研究结果只能做为一种相对耐蚀性的比较,并不能明确反映钢筋在混凝土中的真实服役情况。另外,广西盛隆冶金有限公司、钢铁研究总院等制定相关行业标准,推广其混凝土用耐腐蚀含镍铬钢筋。但是值得一提的是,该标准中评价钢筋耐蚀性的方法为采用酸性(模拟工业环境)或中性(模拟氯离子环境)溶液周浸腐蚀一段

时间后评价其耐蚀性差异，该方法中溶液的选择和混凝土的强碱性环境有很大的出入，并不能说明该钢筋是否在混凝土环境中也耐蚀。同时由于钢筋混凝土服役环境的特殊性，现场评价耗时费力。因此，建立一套具有较高室外相关性的实验室快速评价耐蚀钢筋腐蚀行为的方法是非常必要的。

随着我国南海建设的迅速展开，在南海高温、高湿、高盐雾的热带海洋环境下，钢筋混凝土结构服役结构环境更加恶劣，因此研究严酷海洋环境下耐蚀钢筋的腐蚀行为与机理，开发适合严酷海洋环境下服役的高强耐蚀低合金钢筋并建立一套快速评价钢筋耐蚀性的方法具有重大的科学价值和应用意义。

2 文献综述

2.1 海洋环境下钢筋混凝土腐蚀特点

2.1.1 混凝土的碳化

混凝土的主要成分有水泥、粗细骨料、水以及外加剂。水泥掺入混凝土的拌合中，水泥中主要成分是 CaO ，经水化作用后生成 Ca(OH)_2 ，混凝土的碳化，是指混凝土中的 Ca(OH)_2 与空气中的 CO_2 起化学反应，空气中 CO_2 气渗透到混凝土内，与其碱性物质起化学反应后生成碳酸盐和水，使混凝土碱度降低的过程称为混凝土碳化，又称作中性化，其化学反应为： $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，生成中性的碳酸盐 CaCO_3 ^[23-25]。未碳化的混凝土呈碱性，混凝土中钢筋保持钝化状态的最低（临界）碱度是 pH 值为 11.5，碳化后的混凝土 pH 值为 8.5~9.5，可见碳化使混凝土的碱度降低。

混凝土碳化作用一般不会直接引起其性能的劣化，对于素混凝土，碳化还有提高混凝土耐久性的效果。水泥在水化过程中生成大量的氢氧化钙，使混凝土空隙中充满了饱和氢氧化钙溶液，其碱性介质对钢筋有良好的保护作用，使钢筋表面生成难溶的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ，称为钝化膜。碳化后使混凝土的碱度降低，当碳化超过混凝土的保护层时，在水与空气存在的条件下，就会使混凝土失去对钢筋的保护作用，钢筋开始生锈^[26-28]。同时，增加混凝土孔溶液中氢离子数量，因而会使混凝土对钢筋的保护作用减弱。同时，增加混凝土孔溶液中氢离子数量，使混凝土对钢筋的保护作用减弱。当钢筋锈蚀后，锈蚀产生的体积比原来膨胀 2~4 倍，从而对周围混凝土产生膨胀应力，锈蚀越严重，铁锈越多，膨胀力越大，最后导致混凝土开裂形成顺筋裂缝。裂缝的产生使水和 CO_2 得以顺利的进入混凝土内，从而又加速了碳化和钢筋的锈蚀^[28]。

2.1.2 海洋环境钢筋混凝土腐蚀环境分区

海洋环境下，混凝土碳化十分有限，混凝土的碳化区以部分碳化区为主^[29]。处在浪溅区和潮汐区长期暴露的混凝土结构，混凝土表层发生碳化的深度不超过 12mm，虽然化学分析表明存在钙的溶出，但混凝土碳化和表层盐结晶堵塞了混凝土表面区域的毛细孔，使混凝土表层的孔隙率减小，对氯离子的侵入有阻碍作用。钢筋锈蚀是导致混凝土结构耐久性能下降的主要原因，而氯离子的侵入往往又是导致钢筋锈蚀的直接原因。氯离子的侵入破坏了钢筋的钝化膜，

诱发钢筋锈蚀，引起混凝土锈胀开裂和顺筋裂缝的开展，混凝土剥落，从而丧失结构性能和力学性能。我国海域辽阔，海岸线长，加之沿海地区经济发达，大规模基础建设大都集中于沿海地区。受海洋影响，这些地区空气中氯离子浓度颇高，这严重挑战着混凝土结构的耐久性能。据统计，我国89%的海港码头，在使用7~25年后就遭到不同程度腐蚀破坏，大量沿海地区的工业和民用建筑在使用10年左右就出现钢筋锈蚀、混凝土剥落的情况。

处于直接暴露环境的部分浸泡在海水中的钢筋混凝土结构，根据腐蚀程度的不同分为五个区域：海洋大气区；海水浪溅区；潮差区；海水全浸区；海水土壤区。浪溅区是腐蚀最严重的区域^[30,31]。处于海水区的结构表面常年浸润于海水中，氯离子主要通过扩散作用侵入混凝土，因此根据扩散作用的平衡条件可认定其表面氯离子浓度为海水中的氯离子浓度。但对于长年浸没于海水中或埋于海底泥土区中的钢筋混凝土，由于引起钢筋脱钝所需的氯离子临界浓度在饱水条件下较高，又因水中缺氧使锈蚀发展速度变得极其缓慢甚至停止，所以相对来说钢筋锈蚀的危害性不会太大。

在干湿交替条件下（如浪溅区与潮差区）的混凝土结构，氯离子的侵入主要依靠混凝土表层的毛细管吸附作用和深层的扩散作用。浪潮冲刷时风干的混凝土表层依靠毛细管吸附作用吸收海水直至饱和；环境干燥时表层水分向外蒸发，极大地提高了表面氯离子浓度，使氯离子因内外浓度差向内扩散。在不断的干湿循环下，混凝土表面氯离子浓度累积达到一个很高的值。因此处于潮差区和浪溅区的结构受由于干湿循环的影响，表面氯离子浓度往往很高。浪花浪溅区的供氧条件最为充分，锈蚀最为严重，由频繁干湿交替造成的混凝土盐结晶腐蚀在这一区域也最为严重。此外，南方炎热地区温度高，氯离子扩散系数增大，锈蚀发展速度也会加剧，所以在南方炎热地区的浪溅区混凝土构件中，钢筋遭受腐蚀的程度更大。

海洋和近海地区的大气中都含有氯离子。海洋大气区处于浪花浪溅区的上方，海浪拍击可产生大小为0.1~20 μm 的细小雾滴，较大的雾滴积聚于海面附近，而较小的雾滴可随风飘移到近海的陆上地区。海上桥梁的上部构件离浪花浪溅区很近时，受到严重的盐雾作用，在构件混凝土表层内积累的氯离子浓度可以很高，而且处于干湿交替的环境中，因此处于更加不利的状态。

然而，海洋大气区的混凝土表面氯离子浓度虽然可以积累到与浪花浪溅区相近，但浪花浪溅区的混凝土表面氯离子浓度可以认为从一开始就达到其最大值，而大气盐雾区则需要许多年才能逐渐累积到最大值；此外，浪花浪溅区的干湿交替程度也明显高于大气区，所以浪花浪溅区的环境是最为严酷的。

2.1.3 氯离子环境下钢筋锈蚀的机理

我国海域辽阔,海岸线很长,大规模的基本建设集中于沿海地区,海边的混凝土工程由于长期受到氯离子侵蚀,混凝土中的钢筋锈蚀现象非常严重,已建的海港码头等工程多数都达不到设计寿命的要求。海水、海风、海雾中的氯盐和不合理地使用海砂,是造成海洋环境下钢筋混凝土结构不能耐久的主要原因之一^[33,34]。氯盐进入混凝土有两种方式,一种是作为混凝土拌合物的带入,另一种是由外界渗入^[35,36]。氯化物的最大危害是诱发和加速混凝土中的钢筋锈蚀,同时对混凝土本身也有一定的破坏作用,在干湿循环条件下,氯盐的结晶会使混凝土产生大量裂缝而使之破坏。混凝土中水泥水化后在钢筋表面形成一层致密的钝化膜,故在正常情况下钢筋不会锈蚀,但钝化膜一旦遭到破坏,在有足够水和氧气的条件下会产生电化学腐蚀。由于钢筋锈蚀,一方面使钢筋有效截面减小,另一方面,锈蚀产物体积膨胀使混凝土保护层胀裂甚至脱落,钢筋与混凝土的粘结作用下降,破坏它们共同工作的基础,从而严重影响混凝土结构物的安全性和正常使用性能。氯离子对钢筋锈蚀的机理如下:

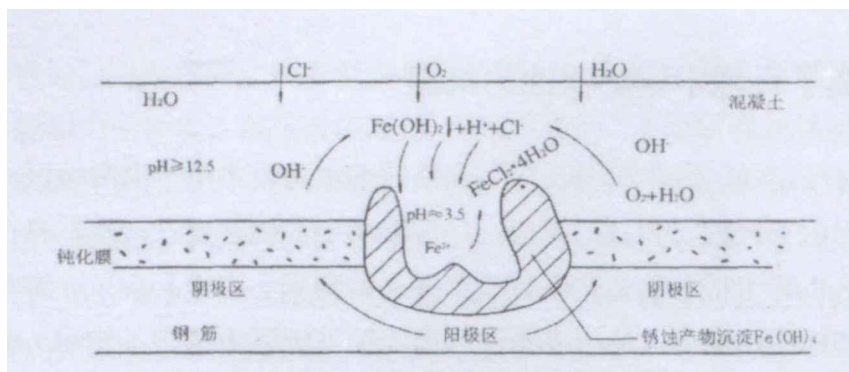
(1)破坏钝化膜

水泥水化的高碱性($\text{pH} \geq 12.6$),使其内钢筋表面产生一层致密的钝化膜。以往认为,该钝化膜由铁的氧化物构成,最新研究表明,该钝化膜中含有 Si-O 键,对钢筋有很强的保护能力,这正是混凝土中钢筋在正常情况下不受腐蚀的主要原因。然而,此钝化膜只有在高碱性环境中才是稳定的。研究与实践表明,当 $\text{pH} < 11.5$ 时,钝化膜就开始不稳定(临界值);当 $\text{pH} < 9.88$ 时,钝化膜生成困难或已经生成的钝化膜逐渐破坏。 Cl^- 进入混凝土中并到达钢筋表面,当它吸附于局部钝化膜处时,可使该处的 pH 值迅速降低。有微观测试试验表明, Cl^- 的局部酸化作用,可使钢筋表面 pH 值降低到 4 以下(酸性)。这就不难理解 Cl^- 对钢筋表面钝化膜的破坏作用了^[37-39]。

(2)形成“腐蚀电池”

Cl^- 对钢筋表面钝化膜的破坏首先发生在局部(点),使这些部位(点)露出了铁基体,与尚完好的钝化膜区域之间构成电位差(作为电解质,混凝土内一般有水或潮气存在)。铁基体作为阳极而受腐蚀,大面积的钝化膜区作为阴极(发生氧的还原反应)。腐蚀电池作用的结果,钢筋表面产生点蚀(坑蚀),由于大阴极(钝化膜区)对应于小阳极(钝化膜的破坏点),坑蚀发展十分迅速。

这就是 Cl^- 对钢筋表面产生“坑蚀”为主的原因所在^[40]。这种局部腐蚀称为点蚀或坑蚀,如图 2-1 所示。这是一个电化学过程。

图 2-1 氯离子引起钢筋点蚀示意图^[40]

(3) Cl⁻的阳极去极化作用

Cl⁻不仅促成了钢筋表面的腐蚀电池，而且加速电池作用的过程。阳极反应过程是 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，如果生成的 Fe^{2+} 不能及时搬运走而积累于阳极表面，则阳极反应就会因而受阻；相反，如果生成的 Fe^{2+} 能及时被搬运走，那么，阳极过程就会顺利进行乃至加速进行。Cl⁻与 Fe^{2+} 相遇会生成 FeCl_2 ，从而加速阳极过程。通常把使阳极过程受阻称作阳极极化作用，而加速阳极过程者，称作阳极去极化作用，Cl⁻正是发挥了阳极去极化作用的功能。应该说明的是，在氯盐存在的混凝土中，钢筋通常的锈蚀产物很难找到 FeCl_2 的存在，这是由于 FeCl_2 是可溶的，在向混凝土内扩散时遇到 OH^- ，立即生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的沉淀，又进一步氧化成铁的氧化物(通常的铁锈)。由此可见，Cl⁻只是起到了“搬运”作用，它不被“消耗”，也就是说，凡是进入混凝土中的 Cl⁻，会周而复始地起破坏作用的，这也是氯盐危害的特点之一^[41]。

(4) Cl⁻的导电作用

腐蚀电池的要素之一是要有离子通路。混凝土中 Cl⁻的存在，强化了离子通路，降低了阴、阳极之间的欧姆电阻，提高了腐蚀电池的效率，从而加速了电化学腐蚀过程。氯盐中的阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 等)，也降低阴、阳极之间的欧姆电阻，但不参与阴、阳极过程^[42]。氯盐对钢筋的腐蚀的强弱，与其达到钢筋表面的浓度有关。氯盐对混凝土也有一定破坏作用(如结晶膨胀和增加冻融破坏等)，但氯盐对钢筋锈蚀所引起的破坏，在通常情况下是起主导作用的。

(5) Cl⁻与水泥的作用及对钢筋锈蚀的影响

水泥中的铝酸三钙(C_3A)，在一定条件下可与氯盐作用生成不溶性“复盐”，降低了混凝土中自由 Cl⁻的存在，从这个角度讲，含 C_3A 高的水泥品种有利于抵御 Cl⁻ 的侵害。海洋环境中优先选用 C_3A 含量较高的普通硅酸盐水泥，道理就在于此。然而，应该注意的是，“复盐”只有在强碱性环境下才能生成和保持稳定，当混凝土的碱度降低时，“复盐”会发生分解，重新释放出 Cl⁻ 来。就此而言，保持混凝土的高碱性也是重要的。此外，在同时含有硫酸盐的情况下 Cl⁻

与 C_3A 生成“复盐”，有利于降低硫酸盐与 C_3A 作用而发生的“膨胀”破坏。即 Cl^- 在一定条件下可抑制硫酸盐对混凝土的破坏作用。条件是：必须保持混凝土的高碱度，并且氯盐、硫酸盐在混凝土中有较低的浓度。相反，若氯盐与硫酸盐的和浓度过高，将更加加速钢筋腐蚀和对混凝土的破坏。

氯离子环境下的钢筋锈蚀均是氯离子进入混凝土中并在钢筋表面达到腐蚀临界浓度时发生，混凝土结构使用寿命的关键是氯离子的渗透速度和使钢筋产生锈蚀的时间。研究混凝土的抗氯离子渗透性，氯离子的传输机理，对氯离子侵蚀环境中混凝土结构耐久性设计与施工，以及使用寿命的预测都有非常重要的意义。

2.1.4 临界氯离子浓度

钢筋腐蚀的倾向随着混凝土中氯化物含量的增加而增大，但不是混凝土含有氯化物，钢筋就会发生腐蚀，只有当混凝土孔隙液内的氯离子达到一定浓度，并且具备反应的其他必要条件（水和氧）时钢筋才会发生锈蚀，学术界比较统一的将一定条件下引起钢筋腐蚀的最低氯离子浓度称作引起钢筋锈蚀的“临界值”，简称 CTL^[43] (Chloride Threshold Level)。

目前，有两种较为常见的临界氯离子浓度定义^[43,44]：①、科学的定义是钢筋腐蚀起始（去钝化时）表面的氯离子含量；②、从工程应用的角度，CTL 通常被定义为：钢筋混凝土结构处在一个“可见的”或者“可接受的”恶化状态下，所允许的钢筋腐蚀程度对应的氯离子含量。需要说明的是，两种定义分别对应不同的腐蚀情况：破钝化临界值仅仅考虑了钢筋腐蚀的初始阶段，而第二种定义还包括了钢筋腐蚀的扩展阶段以及对混凝土结构造成的影响。因此，两种定义对应的临界氯离子浓度值不同。

由于受水泥类型、温度与湿度、掺合料含量等因素的影响，临界氯离子浓度的取值有很大的差异，其主要表示方法有三种：①、总氯离子浓度。总氯离子浓度一般是指氯离子含量占水泥用量的百分比，这种表示方法数据采集简单易行，同时考虑了结合氯离子可能导致钢筋腐蚀的风险，是最常用的一种表示方法，为保证混凝土结构耐久性，一些国内外的规范中也将限制总氯离子占水泥质量百分比作为重要举措；②、自由氯离子浓度。混凝土中有一部分氯离子会与水化产物结合，很难移动到钢筋表面，对钢筋腐蚀不起影响。这使人们认为用自由氯离子浓度表示临界氯离子浓度从理论上看是更好的选择^[45]。但是当孔隙液中的 pH 降低时，由于 $Ca(OH)_2$ 只能抵御一部分 pH 的降低，这时结合氯离子就会释放出来成为自由氯离子。③、氯离子浓度与氢氧根离子浓度之比： Cl^-/OH^- 。这种表示方法主要考虑了氯离子活性与孔隙液 pH 值之间的关系。各

出版物一般认为这种表示方法是由 Hausmann^[46]和 Gouda^[47]首先正式提出的，实际上使用 Cl^-/OH^- 表示临界氯离子浓度更早由 Venu 等人提出。而由 Hausmann 建议 Cl^-/OH^- 的比值设为一个常数，Gouda 则发现 $(Cl^-) / 0.83/OH^-$ 的比值为一个常数，这就意味着随着溶液 pH 的增加，氢氧根离子对氯离子的抑制作用越来越强。显然， Cl^-/OH^- 的比值在混凝土钢筋腐蚀的情况下并不是常数，不过这种表达方式还是被认为更准确的表述了临界氯离子浓度的作用。但是，Glass 和 Buenfeld^[48]以及 Page 和 Havdahl^[49]指出这种表示方法并不被实验数据所支撑。

2.1.5 氯离子环境下混凝土结构寿命预测

混凝土在海洋环境和除冰盐等恶劣条件下的耐久性参数设计一直是混凝土材料和结构专家关心的问题，氯离子扩散理论是迄今为止建立的唯一将混凝土指标与其使用寿命联系在一起的理论，它是实现混凝土耐久性设计的基础。为了定量地表征氯离子在混凝土中的扩散行为，并据此对混凝土使用寿命进行预测，发展出各种氯离子扩散的数学模型^[50,51]。

混凝土结构的使用寿命一般划分为 3 个阶段（图 2-2），混凝土结构的寿命公式为^[52,53]：

$$t = t_1 + t_2 + t_3 \quad (2-1)$$

其中， t 为混凝土结构的使用寿命； t_1 为诱导期，指暴露一侧混凝土内钢筋表面氯离子浓度达到临界氯离子浓度所需时间，或 Cl^- 侵入混凝土并聚于钢筋表面引起钢筋去钝时为止，国内结构寿命预测指诱导期寿命； t_2 为发展期，指钢筋表面钝化膜破坏到混凝土保护层发生开裂所需时间； t_3 为失效期，指从混凝土保护层开裂到混凝土结构失效所需要的时间。

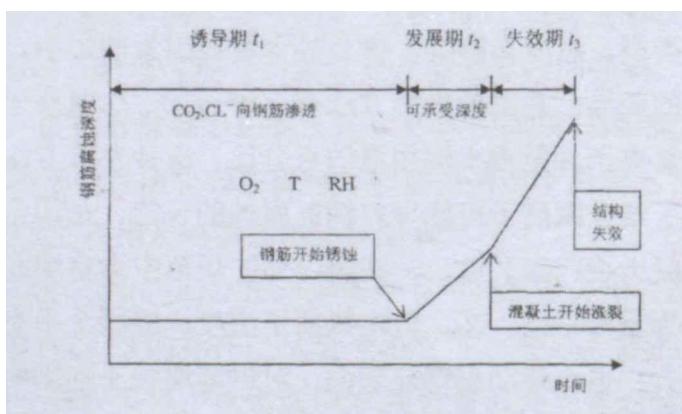


图 2-2 钢筋腐蚀模型^[52]

(1) 诱导期寿命预测模型

氯离子侵入混凝土的机理因环境而异,影响因素众多,国内外学者对混凝土在氯离子环境下的寿命预测也提出了多种寿命预测模型,这些模型多数预测混凝土的诱导期寿命,即暴露一侧混凝土内钢筋表面氯离子浓度达到临界氯离子浓度所需的时间。大多数模型建立在扩散的基础上,在参数选取、计算方法上各不相同。按侵入机制划分,可以分为水饱和状态氯离子扩散计算模型和非水饱和状态的氯离子扩散计算模型两大类,前者也称为标准扩散计算模型^[54-58]。通常,氯离子的侵蚀是渗透、扩散和毛细作用等几种侵入方式的组合,另外,还受到氯离子与混凝土材料之间的化学结合、物理粘结、吸附等作用的影响。而对于特定的条件,以其中的一种侵蚀方式为主。虽然氯离子在混凝土中的传输机理非常复杂,但在许多情况下,扩散仍然被认为是最主要的传输方式之一。

为了能够预测一定深度处氯离子浓度,为混凝土结构寿命预测提供参考,国内外学者提出了多种模型,目前应用最广泛的模型均基于Fick第二扩散定律而建立。Colleparidi^[59-61]等人首次采用Fick第二定律建立氯离子侵入模型:

$$C_x = C_s(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \quad (2-2)$$

式中, t 为时间; C_x 为 t 时刻距表面 x 深度处的氯离子浓度; C_s 为混凝土表面的氯离子浓度; x 为距离暴露面的深度; D 为氯离子的扩散系数。

上式是基于众多假设得到的:首先,扩散发生的材料具有可渗透性,且各向均质;其次,氯离子在渗透过程中不与混凝土中胶凝材料结合;第三,混凝土的扩散特征为其固有特性,不随时间、扩散物浓度改变。虽然以Fick第二定律拟合氯离子分布曲线存在一定缺陷,但经广泛工程验证,仍与实际工程有很高的相关性。针对其存在的问题,国内外学者进行了修正,得到可更好符合实际情况的模型:欧洲DuraCrete^[62]项目组的Mejlbro考虑氯离子扩散系数是时间的变量,并与养护条件、使用环境、胶凝材料有关,建立数学模型:

$$C_f = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{K_e K_c K_m D_0 t_0^m t^{1-m}}} \right) \quad (2-3)$$

式中, K_e 、 K_c 、 K_m 分别是使用环境、养护条件、胶凝材料对氯离子扩散系数的影响因子。

金伟良、张奕等^[63]从氯离子在混凝土孔隙扩散的载体—孔隙水的渗流模型入手,考虑氯离子浓度场对扩散的影响,将干湿循环情况下混凝土中氯离子扩散过程拆分,建立了氯离子渗透模型,对于渗入过程:

$$\frac{\partial(c/s)}{\partial t} = \text{div} \left[D_s \cdot s \cdot \text{grad}(c/s) + \frac{c}{\xi_s} D_{mw} \text{grad}s \right] \quad (2-4)$$

对于干燥过程:

$$\frac{\partial(c/s)}{\partial t} = \text{div} \left[D_s \cdot s \cdot \text{grad}(c/s) + \frac{c}{\xi_s} D_{md} \text{grad}s \right] \quad (2-5)$$

式中, s 为孔隙饱和度; D_{mw} 为渗入过程水分扩散系数; D_{md} 为干燥过程水分扩散系数。但是该模型没有考虑干湿循环机制下毛细吸附作用的影响。

吴相豪等^[64]基于Fick第二扩散定律, 综合考虑时间、混凝土与氯离子结合能力、水灰比和应力状态的影响, 建立扩散方程:

$$c_f = c_0 + (c_s - c_0) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\frac{\phi(w/c) f(\sigma) D_0 t_0^m \cdot t^{1-m}}{(1+R)(1-m)}}} \right) \right] \quad (2-6)$$

式中, D_0 为 t_0 时刻的氯离子扩散系数; R 为氯离子结合系数; $f(\sigma)$ 为应力影响系数; $\phi(w/c)$ 为水胶比影响系数。刘荣桂等^[65]从Fick第二扩散定律出发, 推导出综合考虑氯离子结合能力、氯离子扩散系数的时间依赖性、应力水平和环境温湿度等影响的氯离子扩散方程:

$$C C_f(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{k D_{Cl, t}^{1-m}}} \right) \right] \quad (2-7)$$

$$\text{式中, } k = \left[1 + A_{c(t)} \left[\frac{\sigma_{c(t)}}{f_{c(t)}} \right] \right]^2 \frac{T}{T_0} \exp \left[q \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \times \left[1 + \left(\frac{1-RH}{1-RH_c} \right)^4 \right]^{-1} / (1-m)$$

孙伟、余红发等^[66]基于Fick第二定律, 推导出综合考虑混凝土的氯离子结合能力、氯离子扩散系数的时间依赖性和混凝土结构微缺陷影响的新扩散方程为:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\frac{H \cdot D_{Cl, 0} \cdot t_0^n \cdot t^{1-n}}{(1+R) \cdot (1-n)}}} \right) \right] \quad (2-8)$$

式中, H 为混凝土氯离子扩散性能的劣化效应系数; R 为混凝土的氯离子结合能力; n 为氯离子扩散系数的时间依赖性常数 0, $n=0.64$ 。

(2) 混凝土保护层锈蚀开裂时间的预测

① 理论模型

混凝土中钢筋锈蚀后,其锈蚀产物是原钢材体积的 2-6 倍,铁锈体积膨胀使保护层受到拉应力,随着锈蚀的发展,当拉应力达到保护层混凝土的抗拉强度时,保护层开裂。混凝土保护层开裂后,有害介质沿着顺筋裂缝能够更快地到达钢筋表面,加速了钢筋锈蚀进程,最终导致结构安全性和适用性降低^[67-69]。混凝土保护层锈胀开裂时锈蚀量模型精确与否直接影响到混凝土结构耐久性评估结果的准确性。国内外学者对混凝土保护层锈胀开裂进行了大量的研究,包括理论分析、试验研究和有限元模拟,建立了保护层锈胀开裂时锈蚀量(或保护层开裂时间)的数学模型。

Bažant^[70]较早地研究了钢筋锈蚀引起保护层开裂问题,在假设混凝土为各向同性线弹性材料及钢筋为均匀锈蚀的前提下,综合考虑钢筋锈蚀速率、混凝土强度、保护层厚度、钢筋间距及钢筋直径等因素,提出了海洋环境混凝土结构中钢筋锈蚀的数学模型:

$$t_{cor} = \rho_{cor} \frac{D\Delta D}{sj_r} \quad (2-9)$$

式中, t_{cor} 为钢筋开始锈蚀到保护层开裂的时间; D 为钢筋直径; ΔD 为钢筋锈蚀后直径增量; s 为钢筋间距; j_r 为锈蚀产物生成的速率。

Liu 和 Weyers^[71]首次将混凝土保护层锈胀开裂全过程分为四个阶段:第一阶段为钢筋开始锈蚀阶段;第二阶段为锈蚀产物自由膨胀阶段,即锈蚀产物首先填充钢筋-混凝土界面的孔隙,该阶段锈蚀产物对保护层不产生膨胀力;第三阶段为产生应力阶段,该阶段随着锈蚀产物的积累,锈蚀产物对保护层开始产生膨胀力;第四阶段为保护层开裂阶段,随着锈胀力的增大,最终保护层开裂。

Liu 和 Weyers 考虑钢筋锈蚀产物填充钢筋-混凝土界面的孔隙,基于弹性力学理论建立了保护层胀裂时单位长度锈蚀产物量的公式:

$$W_{crit} = \rho_{rust} \left(\pi \left[\frac{Cj_r}{E_{ef}} \left(\frac{a^2 + b^2}{b^2 - a^2} + \nu_c \right) + d_0 \right] D + \frac{W_{st}}{\rho_{st}} \right) \quad (2-10)$$

式中, C 为保护层厚度; D 为钢筋直径; d_0 为钢筋-混凝土界面孔隙区厚度; ρ_{rust} 为锈蚀产物密度; E_{ef} 为有效弹性模量; $a = (D + 2d_0)$; $b = C + (D + 2d_0)/2 = C + (D + 2d_0)/2$; W_{st} 为保护层胀裂时单位长度钢筋锈蚀量, $W_{st} = \alpha W_{crit}$ 。根据锈蚀产物生成的速率与已生成铁锈重量成反比原理, Liu 和 Weyers 建立了氯离子侵蚀环境下钢筋混凝土结构锈胀开裂时间模型:

$$t_{cr} = \frac{W_{crit}^2}{2k_p} \quad (2-11)$$

式中, $k_p = 0.098(1/\alpha)\pi D i_{corr}$; α 为铁与锈蚀产物分子量之比。

Pantazopoulou 建立了一种新的模型^[72], 该模型较考虑了保护层受拉开裂后的软化, 并且考虑渗入保护层的径向裂缝部分锈蚀产物, 建立了钢筋锈蚀导致混凝土保护层开裂时间的模型。但该模型仍基于钢筋均匀锈蚀的假设模拟钢筋锈蚀导致保护层的开裂过程。

以上理论模型是基于钢筋均匀锈蚀的假设, 和实际混凝土中钢筋表面锈蚀特征不相符。自然环境下, 钢筋并不是均匀锈蚀, 而是混凝土表面一侧钢筋锈蚀严重, 在有氯离子存在的环境, 混凝土中钢筋一般为局部锈蚀, 这些模型难以准确模拟自然环境下钢筋的锈蚀真实情况。其次, Bažant 模型和 Liu-Weyers 模型认为当锈蚀产物产生的锈胀力达到保护层抗拉强度时保护层开裂。实际上, 在应力达到混凝土抗拉强度后, 还有应力减小而应变增大的软化阶段, Bažant 模型和 Liu-Weyers 模型均未考虑软化阶段, 使得预测结果偏小。同时, Bažant 模型未考虑锈蚀产物向钢筋-混凝土界面孔隙的自由扩钢筋锈蚀后, 产生的铁锈体积比发生锈蚀的铁体积要大数倍, 通常把生成的铁锈体积与发生锈蚀钢铁的体积之比称为铁锈的体积膨胀率。

② 经验模型

日本学者 Morinaga^[73]用空心圆柱体的内径模拟钢筋直径, 用壁厚模拟保护层厚度, 通过给空心圆柱内壁施加油压进行了锈蚀产物的膨胀压力试验, 分析了钢筋直径、混凝土抗拉强度及保护层厚度对混凝土破坏时最大压力的影响。同时应用厚壁柱理论分析了混凝土表面的拉应变, 并进行了保护层开裂锈蚀量的通电快速锈蚀试验研究, 综合这些试验结果与分析给出了混凝土保护层胀裂时的钢筋锈蚀量计算公式。

$$W_{cr} = 0.602 \left(1 + \frac{2c}{d} \right)^{0.85} d \times 10^{-3} \quad (2-12)$$

式中, W_{cr} 是单位长度钢筋锈蚀质量损失; c 为混凝土保护层厚度; d 为钢筋直径。

西班牙学者 Rodriguez^[74]通过电化学快速试验和长期暴露试验研究了混凝土保护层锈胀开裂时的钢筋锈蚀深度, 给出了如下的计算公式:

$$\delta_{cr} = (83.8 + 7.4c/d - 22.6f_t) \times 10^{-3} \quad (2-13)$$

式中, δ_{cr} 是混凝土保护层开裂时的锈蚀深度; f_t 为混凝土的劈裂抗拉强度。

andrés^[75]等通过电化学快速锈蚀试验, 建立了局部锈蚀导致保护层开裂时钢筋锈蚀深度计算公式:

$$x_{CRIT} = 0.011 \left(\frac{C}{\phi} \right) \left(\frac{C}{L} + 1 \right)^2 \quad (2-14)$$

其中, x_{CRIT} 为保护层开裂时锈蚀深度, C 为保护层厚度, ϕ 为钢筋直径, L 为局部锈蚀阳极长度。从该公式可以看出保护层厚度与钢筋直径比值 C/ϕ 也是局部锈蚀引起保护层开裂时锈蚀量的重要参数, 同时局部锈蚀引起保护层开裂时锈蚀量与保护层厚度与阳极长度比值 C/L 有关, 当保护层厚度相同时, 阳极长度越小, 开裂时锈蚀量越大。但对于实际混凝土中钢筋局部锈蚀, 其阳极长度 L 较难确定。

③ 有限元模型

张伟平^[76]在分析弹性力学方法与外加荷载有限元模拟方法基础上, 应用温度膨胀环模拟锈蚀膨胀, 用有限元方法分析了钢筋锈胀开裂的影响因素, 认为孔边混凝土的最大主拉应力达到混凝土的抗拉强度时, 混凝土保护层胀裂, 根据此时膨胀环的厚度(即钢筋锈损部分)给出了开裂时钢筋锈蚀量的计算公式:

$$\eta_{CT} = 2.04k_1k_2 \left(\frac{c}{d}\right)^{0.287} \left(1 + (E_c \times 10^{-4} - 2.57)^2\right) f_{cu}^{0.656} \quad (2-15)$$

式中, η_{CT} 为锈胀开裂时的钢筋锈蚀截面损失率; f_{cu} 混凝土立方体抗压强度标准值; k_1 为钢筋位置影响系数, 角区取 1.0, 一般边取 1.04(保护层厚度与钢筋直径相等时); k_2 为相邻钢筋影响系数, 钢筋净距为 2d、3d、4d 时依次取 0.65、0.76、0.81, 钢筋净距大于 10d 时取 1.0。

淡丹辉^[77]基于断裂力学虚拟裂缝模型的非线性有限元方法, 分析了服役钢筋混凝土构件锈蚀开裂行为的全过程, 得出钢筋混凝土构件开裂时锈蚀量的计算公式为:

$$\eta_{CT} = (9.380 + 0.503c)0.0823R^{0.287} f_{cu}^{0.24} \quad (2-16)$$

式中, η_{CT} 为锈胀开裂时的钢筋锈蚀截面损失率; c 为保护层厚度; R 为钢筋半径; f_{cu} 混凝土立方体抗压强度标准值。

国内外学者多采用有限元模拟均匀锈蚀导致保护层开裂, 对非均匀锈蚀研究相对较少。同时有限元模拟保护层开裂存在一个很大的缺点, 就是较难模拟锈蚀产物向钢筋-混凝土界面孔隙的扩散, 一般在分析时忽略该部分锈蚀量, 导致模拟结果偏小。其次, 不同研究者选用不同的锈蚀产物径向位移对模拟结果影响较大。

另外, 钢筋锈蚀产物不同的膨胀率对混凝土开裂有很大的影响, KarinLundgren^[78]总结了文献中 Fe_3O_4 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3 \cdot 3H_2O$ 的体积膨胀系数近似值, 如表 2-1 所示。

浙江大学赵羽习等^[79]通过 X 衍射分析方法和热分析技术, 得出在 8 种不同环境下形成的锈样主要成分, 确定了锈样中氧化物与羟基氧化物两大类氧化产

物的含量；根据计算出的单一化合物体积膨胀率及其在样品中的体积百分比，平均加权得到该样品的体积膨胀率，在此基础上，分析了不同程度的环境影响因素下铁锈体积膨胀率取值，为实际工程应用提出了铁锈的体积膨胀率值，建立了环境影响、铁锈成分、体积膨胀率三者之间的联系（表 2-2）。

表 2-1 文献中常见的铁锈产物膨胀率值

锈蚀产物	体积膨胀率
Fe_3O_4	2.2
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	3.8
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4.2
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.4

表 2-2 环境类型对应试验样品的编号及体积膨胀率

环境类型	湿度（水）			
	高	中	低	
供氧	高	3.3	3.1	2.9
	中	3.2	3.0	2.8
	低	3.1	2.9	2.6

2.2 耐蚀钢筋研究现状

提高混凝土中钢筋腐蚀性能的途径主要有两个：一个是在碳钢钢筋上涂覆有机或者无机涂层；二是通过合金化或不同的加工制造工艺获得耐腐蚀性能优异的钢筋材料。耐蚀性来源于钢筋自身的耐蚀钢筋有两种：不锈钢钢筋和低合金耐蚀钢筋。不锈钢钢筋在国内外都有应用，欧美、日本等发达国家是生产和使用不锈钢钢筋的主体，而国内生产和应用不锈钢钢筋的比较少。

迄今为止，开发研制的耐腐蚀钢筋主要有：环氧涂层钢筋、不锈钢钢筋、不锈钢包覆钢筋、热浸锌涂层钢筋、MMFX 钢筋和复合涂层钢筋^[10]。

2.2.1 环氧涂层钢筋

环氧涂层钢筋是在 20 世纪 70 年代美国联邦公路管理局和美国国家标准局为了防止除冰盐对钢筋的腐蚀，开发研制出了一种钢筋防腐蚀涂层，即静电喷涂环氧粉末涂层。这种钢筋称为熔粘黏环氧钢筋，通常称为环氧涂层钢筋^[80]。环氧涂层钢筋在我国的使用自 20 世纪 90 年代才开始起步，但是发展较快，目

前制定的标准有中华人民共和国建筑工业行业标准 环氧树脂涂层钢筋 JG 3042-1997- 2009-7-8, 该标准是参考美国 ASTM A775M-95a、ASTM A934M-95、英国 BS7295: 1992 及国际标准化组织 ISO-14654 等标准有关内容的基础上, 结合我国国情编制的。另外, 中科院金属所自行研制了比普通环氧涂层具有更好附着力的高性能的环氧涂层钢筋, 混凝土的耐久性可以提升至 100 年以上, 并制定了《混凝土用高性能环氧涂层钢筋技术规范》的相关标准。

2.2.2 不锈钢钢筋

目前, 在几种类型的不锈钢中, 马氏体不锈钢和沉淀硬化型不锈钢没有被用于耐腐蚀钢筋, 铁素体不锈钢用于耐腐蚀钢筋较少, 奥氏体型不锈钢用于耐腐蚀钢筋较多, 双相钢也逐渐被用于耐腐蚀钢筋, 特别是在高氯化物和高湿度环境下。近年来, 芬兰奥托昆普工厂生产了一种新型双相不锈钢 2101, 其 Cr 含量很高, 为 21.5%, Ni 含量很低, 为 1.5%, Mo 含量也很低, 为 0.3%, 低 Ni 低 Mo 对降低钢筋造价起了很大的作用。

2.2.3 不锈钢包覆钢筋

不锈钢钢筋具有优异的耐腐蚀性能, 但是造价非常高。为了是钢筋同时具有不锈钢的高耐腐蚀性能和相对较低的价格, 国外研制开发了不锈钢包覆钢筋, 即在碳钢钢芯外包裹一层不锈钢。

目前, 不锈钢包覆钢筋有两种加工工艺。一种是将不锈钢条焊接成管状, 然后在压力作用下将碳钢颗粒填充在不锈钢管子中形成碳钢芯, 形成两端有褶皱的人造棒材, 然后将其加工轧制成钢筋。另一种是在碳钢铸件上喷涂一层不锈钢合金包覆层, 然后将其加热轧制成钢筋。

不锈钢包覆钢筋的优点主要有: ①钢筋表面具有一层耐腐蚀层; ②比不锈钢钢筋便宜; ③材料性能良好时寿命预期值高。不锈钢包覆钢筋的缺点以及可能出现的问题主要有: ①与碳钢相比, 造价相对较高; ②包覆层厚度不均匀; ③包覆层与碳钢芯之间脱开; ④包覆层缺陷会造成应力集中; ⑤端头处理不好, 将会使碳钢钢芯发生腐蚀; ⑥钢筋的屈服强度小于需要的屈服强度值; ⑦目前还不能生产小直径的钢筋; ⑧生产厂家较少。

2.2.4 MMFX 钢筋

MMFX 钢筋由美国 MMFX 钢铁公司生产, 是 20 世纪 90 年代末期美国加利福尼亚大学伯克利分校的 Gareth Thomas^[21]博士发明的一种含有 9wt.%Cr 的

低碳钢，具有独特的微观结构，是一项专利产品。

美国加利福尼亚大学伯克利分校的技术报告认为，与碳钢钢筋相比，MMFX 钢筋具有较高的耐腐蚀性能，力学性能也有所改善，如强度、延展性、焊接性能和可成形性。由于 MMFX 是一项相对较新的技术，还没有长期试验的性能资料，预测使用 MMFX 钢筋的钢筋混凝土使用寿命为 55 年到 100 年以上。

2.2.5 热浸锌钢筋

热浸锌钢筋时将已经除锈的碳钢钢筋热浸于盛有熔融锌（越 450℃）的槽中，使钢和锌之间发生一个冶金反应，钢筋表面产生一层由锌-铁合金和纯锌构成的多层次的冶金结合的覆盖层^[8]。

热浸锌具有将钢筋与腐蚀介质隔离使其免遭腐蚀，以及为碳钢芯提供阴极保护的双重功能。

(1) 隔离层作用 热浸锌作为坚固的、与碳钢芯之间具有冶金结合的覆盖层完全覆盖在碳钢芯表面，将钢筋与腐蚀介质隔离，使钢筋免遭腐蚀。

(2) 阴极保护作用 锌是一种比碳钢更加活泼的金属，在电解质溶液中，锌可以为牺牲阳极为碳钢提供阴极保护。因此，如果热浸锌钢筋表面存在缺陷使得碳钢芯裸露在外，那么热浸锌层将会作为牺牲阳极不断溶解消耗，为碳钢芯提供阴极保护作用，使其免遭腐蚀。

2.2.6 复合涂层钢筋

复合涂层钢筋就是在钢筋表面施了多种涂层。Zn/EC 钢筋就是在碳钢钢筋表面电弧喷涂锌后再涂覆环氧涂层的一种复合涂层钢筋。如果环氧涂层在施工过程中遭到破坏，锌涂层则会为钢筋提供阴极保护作用。

2.2.7 低合金耐蚀钢筋

低合金耐蚀钢筋是适合当今节能环保大趋势的发展方向，其研究还正在进行中，国内国外都很少有厂家生产。发达国家先后投巨资设立课题，研究开发钢筋混凝土结构抗各种环境腐蚀的新材料。其中各种低合金高性能的耐候钢筋，其中包括耐氯离子腐蚀钢筋等的研发，在上世纪 60 年代至今持续不断。我国目前还没有耐蚀钢筋的品种生产。板材品种的耐候钢、耐蚀钢的强度，一般在 300MPa 级水平，还没有达到 400MPa 水平。对冰盐、海盐、盐碱地等的“盐害”，还是重视不够、认识不深、措施不力。

美国 1933 年研究成功耐候钢“Corten”钢，并投入了市场进行销售；自

1936年开始研制耐海水腐蚀钢,到1951年研制成功了“Mariner”钢,并于1964年投入了市场进行销售。这两个钢号分别是世界上第一个低合金耐大气腐蚀钢和第一个低合金耐海水腐蚀钢的名牌钢号。以后,世界各国才根据自己国情、需要,相继开发了各种系列,各种使用范围和用途的众多耐大气和海水腐蚀钢号,并投入了市场销售和推广使用。2005年,David等开发的低合金钢 ASTM A706 钢筋,有较低的 C (0.23%), Mn (0.93%), P, Ni (0.18%), Cr (0.18%) 和较高的 Cu (0.41%)。

对于钢筋母材本身耐腐蚀能力的研究还不多,研究者大多在实验室条件下,模拟使用场所的条件,研究了混凝土中钢筋的腐蚀情况,钢筋的腐蚀对其力学性能的影响和对钢筋混凝土质量的影响等。也有少数研究者采用 Cu、Cr、Mo、Ni 等耐腐蚀元素对钢筋进行微合金化,获得了良好的耐腐蚀性能,但未能得到推广利用。沙特的 Maskhuddi^[82]等人研究了热轧钢筋冷却工艺对其耐蚀性能的影响,表明水淬工艺可在钢筋外层形成马氏体组织,从而提高其耐蚀性能。尽管国外尚没有成功批量生产耐腐蚀钢筋的先例,但耐腐蚀钢筋的研究已引起关注。

我国从1965年起开始研制耐海水腐蚀钢,但是通过鉴定和在鉴定后投入生产和在市场上销售的钢号和数量并不多,到目前为止只有 10MnPNbRE 钢在1969年纳入了冶金部颁布标准,而且产量较大,主要用于钢板桩,其余鉴定转产的钢号(其中 09MnCuPTi 钢主要是耐大气腐蚀钢),除了少数用户因某项工程需要进行订货外,尚未推广开来。应用少,产量也少。此外,就这些钢号的应用情况来看,多用在钢板桩、海水冷凝器、输海水管线、管桩、船坞闸门、水鼓等方面,虽然也制造了一些驳船、浮码头等,但尚未涉及大型的固定式和移动式的海洋结构物。对于耐蚀钢筋的开发,基本上没有进行。

山东大学王钧等^[83]研究了耐腐蚀钢筋的成分优化及耐蚀机理,并提出了在低合金钢基础上进行耐蚀钢筋的成分优化设计思路。研究表明耐腐蚀钢筋的较优成分控制范围为: 0.40%~0.70%Cr 和 0.30%~0.50%Ni 组合的耐腐蚀钢筋性能较好。他们的研究结果还进一步表明,在氯盐腐蚀环境下,钢筋中 Cr 对耐腐蚀性的影响确实远大于 Ni 和 V,而 Mo 对耐氯盐腐蚀性的影响不大。钢筋的表面状态对钢筋的腐蚀特征有重要影响。具有原始氧化层的钢筋的耐蚀性能明显好于同类别裸表面的钢筋。2010年,在优化元素配比的基础上,郭湛等^[84]加入了稀土元素,对 20MnSiNbRe, 20MnSiVNRe 两种牌号的耐蚀钢筋进行了研究。

目前广西盛隆冶金有限公司、钢铁研究总院、防城港市质量技术监督局正在制定相关的标准,推广其混凝土用耐腐蚀含镍铬钢筋,钢中主要含有微量的

铬和镍元素，该类元素的存在在一定程度上会提高其耐腐蚀性能。

2.3 钢筋腐蚀的检测方法

2.3.1 物理方法

钢筋锈蚀会引起钢筋的一些物理特性变化，钢筋腐蚀的物理检测方法是通过对测试不同物理状态变化来判断钢筋的腐蚀情况。根据测定的物理特性不同，物理方法主要包括电阻探头、电阻探针法、声发射、涡流与磁通减量、膨胀应变探头、红外热相法等^[85]。但是由于物理法对测试仪器的精度要求较高，而且测试的结果受多种因素的干扰，目前大部分方法仍旧停留在实验室阶段。

2.3.2 电化学方法

(1) 半电池电位法

钢筋半电池电位法是目前无损检测钢筋腐蚀状态的一种常用方法。混凝土中钢筋腐蚀状态的判别标准，一直沿用美国材料试验协会依据对盐污染钢筋混凝土桥面板上检测，调查得到的统计结果，制订的 ASTM C876/混凝土中无涂层钢筋的半电池电位标准试验方法^[86-88]。钢筋的电位不仅与腐蚀状态有关，还受到混凝土性质和环境等多种因素的影响。不同的使用环境应有不同的电位判别标准，同时可根据钢筋混凝土构件中钢筋半电池电位的大小，定性地判别混凝土中钢筋的腐蚀状态。

表 2-3 钢筋半电池电位 (mV) 的解释^[86]

相对于饱和 Cu/CuSO ₄ 电极	相对于饱和甘 汞电极	相对于 Ag/AgCl 电极	腐蚀的几率
>-200	>-126	>-119	不腐蚀>90%
-200~-350	-126~-276	-119~-269	不确定
<-350	<-276	<-269	腐蚀>90%

(2) 线性极化法

线性极化法以过电位很小时 (<10mV) 过电位与极化电流呈线性关系作为理论依据。通过向测量区域施加一个小电流，测量该电流引起的电位变化，电位变化量与电流之比称为极化电阻，极化电阻与锈蚀电流成反比。因此测定出极化电阻可以求得极化电流，根据法拉第定律可以将极化电流转换为钢筋的损失

量。该方法测量方便快捷、测试精度较高^[89]。缺点是：现场构件的计算系数不容易准确测定；线性极化测量是建立在已知测量范围的基础上，由于测量时输入信号会发生侧向扩散，很难准确界定测量范围的大小；仪器精度要求很高。表 2-4 给出了线性极化法测定值与腐蚀状态的关系。

表 2-4 基于线性极化法的钢筋腐蚀速率特征

极化电阻 /(MΩ·cm ²)	腐蚀电流密度 /(μA/cm ²)	钢筋损失率 /(mm/a)	腐蚀速度
2.5~0.25	10~100	0.1~1	很高
25~2.5	1~10	0.01~0.1	高
250~25	0.1~1	0.001~0.01	中等、低
>250	<0.1	<0.001	不腐蚀

(3) 恒电量实验方法

恒电量方法测定的结果都是瞬时的腐蚀速度,代表钢筋腐蚀电极在给定条件下的瞬时腐蚀速度"如果测量连续进行,则可测定钢筋表面腐蚀状况的连续变化,所以容易制成联机在线测量。自动数据处理和自动报警的便携式的钢筋腐蚀速率仪"混凝土表面电阻率法 钢筋锈蚀发生时,会产生电子的迁移,从而在混凝土表面发生电子分布差异,通过测量混凝土表面的电阻率分布情况判断钢筋的锈蚀可能性。该方法受混凝土表面水分含量和化学成分的影响。

(4) 交流阻抗谱法

交流阻抗谱法(EIS)是将频率不同、振幅较小的交流电(小于10mV)通入钢筋,从而确定交流阻抗谱与频率之间的相关关系,是一种定量评价钢筋腐蚀的方法^[90]。

(5) 混凝土比电阻的测定

混凝土比电阻的测定方法同样采用四极法。在 2 个电极间施加电压,然后测定产生的电流,其比值为电阻(Ω)。基于比电阻的钢筋腐蚀特征如表 2-5 所示^[91-93]。

表 2-5 基于电阻率的钢筋腐蚀速率特征^[91]

电阻率/(Ω·cm)	腐蚀速度
<5000	非常大
5000~10000	大
10000~20000	小

2.4 钢筋腐蚀性能试验研究方法

由于钢筋在混凝土环境中腐蚀的特殊性,若采用现场试验来评价钢筋的耐久性需要的时间较长,工作量巨大。为了快速评价不同耐蚀钢筋在混凝土环境中的耐蚀性差异,目前发展了一些实验室加速评价方法,可以缩短实验室评价的周期,而且一定程度上反应出钢筋耐蚀性的差异,得出钢筋开始腐蚀时间、钢筋腐蚀速度和钢筋氯化物极限浓度,对钢筋的腐蚀性能进行评判,预估其使用年限。可以在相对较短的时间内(一般小于2年)对材料的耐腐蚀能做出评价。加速腐蚀一般需要具有良好的相关性。相关性主要是指自然环境暴露试验与相应采用的室内模拟加速试验之间的关系^[94]。相关性也可以说,在某个室内条件下加速试验多少小时,相当于某个环境暴露试验多少年。相关性有一个显著特点,即不确定性。不同的方法、装置有不同的相关性,相同方法不同材料也有不同的相关性。能否真实再现试样在实际环境条件下的腐蚀失效规律,看似简单,但实际上非常困难。尽管如此,各工业发达国家都致力于相关性研究,目前相关性的研究是环境试验领域研究热点之一,随着试验条件、试验装置的不不断提升,相关性技术也取得了一些突破和发展。

迄今为止,开发的腐蚀性能试验研究方法主要有:快速宏电池试验、动电位扫描试验、恒电位极化试验、盐雾腐蚀试验、干湿循环暴露试验、ASTM G109试验等。

2.4.1 快速宏电池试验

快速宏电池加速腐蚀试验是美国堪萨斯州大学的 Martinez 等^[95]在 1990 年发明的,测试装置如图 2-3 所示,由阳极和阴极组成,阴极由 2 根钢筋和混凝土模拟液组成,1L 的孔隙液由 974.8g 蒸馏水,18.81g 的 KOH,17.87g 的 NaOH 组成;混凝土阳极由 1 根钢筋和含 15%NaCl 的混凝土空隙液组成,1L 孔隙液加入 172.1g 的 NaCl,以得到含 15%NaCl 的混凝土孔隙液。每 5 周更换一次溶液。测试温度为室温约为 20-24°C,测试 15 周。

在阳极,容器中含氯化钠的模拟混凝土孔隙液的高度为 75mm,钢筋放置在容器底部正中心,钢筋顶部上顶部穿过塑料盖,塑料盖位于液面以上。铜导线一端连接到钢筋试样上,一端接在接线盒的黑色接线柱上。另一个容器用不含氯化钠的钢筋模拟液填充,液面高度 75mm,两段钢筋放在容器中作为阴极,用塑料盖固定两根钢筋,用两根导线各自接在两根钢筋的端部,两导线连接在

第三条导线上，第三条导线的另一端接在接线盒的黑色接线柱上面。阴极区通入经空气洗涤器处理后的空气，以排出溶解在混凝土模拟液中的 CO_2 ，用盐桥连接阴极区和阳极区。

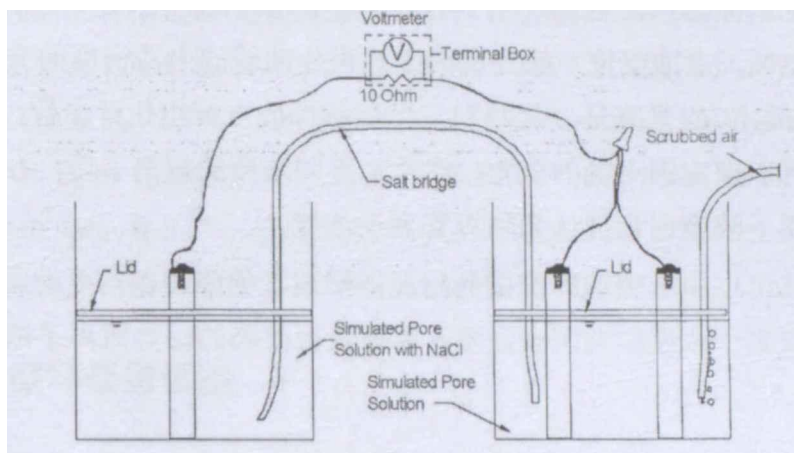


图 2-3 快速宏电池测试示意图^[95]

电压降测量的端点接在接线盒的黑色接线柱和红色接线柱的两端，也就是 10 欧姆电阻的两端。电压表负极接在黑色接线柱，正极接在红色接线柱。在电压降被测量以后，断开接线盒的阳极。断开 2 个小时后，应当用饱和甘汞电极测阳极和阴极的腐蚀电位，饱和甘汞电极接在电压表正极接线柱上，阳极钢筋或阴极钢筋接在电压表负极接线柱上，测试开始后，第一个星期，每隔一天记录一次读数，此后，每隔一个星期记录一次读数。

应用以下公式将电压降转换成腐蚀速率 ($\mu\text{m/a}$)：

$$\text{腐蚀速率} = 11.6 \cdot i_c = 11600 \cdot V / (A \cdot R) \quad (2-17)$$

式中：

i_c ：腐蚀电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)；

V ：10 欧姆电阻上的电压降 (mV)；

R ：电阻 (Ω)；

A ：阳极钢筋裸露的面积 (cm^2)。

该方法最早用于研究不同除冰盐对砂浆中钢筋腐蚀的影响。之后用于评价不同种类钢筋的耐腐蚀性能以及各种防腐系统的防腐蚀效果。美国材料测试协会也采用该方法评价不锈钢钢筋的腐蚀性能。该方法需要成本较低，耗时也较短，但是试验过程较为复杂，可很好的评价无涂层钢筋、水灰比对钢筋腐蚀行为的影响，也可用于化学添加剂对钢筋腐蚀行为的影响。但是不推荐用于对钢筋涂层种类腐蚀性能的评价，对钢筋涂层破损的评价也仅限于环氧涂层。

2.4.2 极限点蚀电位测定

动电位扫面试验是将试样浸泡在试验介质中，对其进行正向和反向动电位扫描，测定试样的点蚀电位。图 2-4 为典型金属钝化的阳极极化曲线，图中 E_b 点为点蚀电位，点蚀电位一般定义为阳极极化曲线的电流密度的突变点时的电位值，点蚀电位 E_b 是表征金属材料点蚀敏感性的重要电化学参数。通过点蚀电位的测量可以评定钢点蚀的能力，在添加不同浓度的氯离子后，点蚀电位突然下降的氯离子浓度通常被认为临界氯离子浓度^[96]。

该方法可以用于快速评价钢筋耐氯离子点蚀的能力，需要的成本也较低，但是临界氯离子浓度影响因素众多，要想获得准确的临界氯离子浓度还是较为困难。

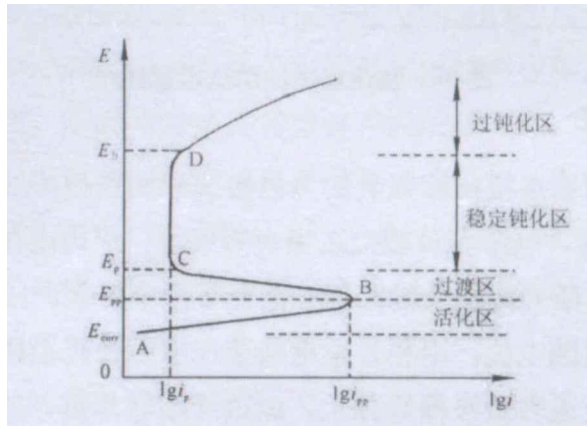


图 2-4 典型金属钝化的阳极极化曲线^[96]

2.4.3 恒电位极化试验

恒电位极化是将试样持续浸泡在试验介质中，对其进行恒电位阳极极化，根据测量的电流密计算试样的电流密度。规定当电流密度达到某一数值时，即表示开始腐蚀，此时的氯化物的总量即为氯化物的极限浓度^[97]。

一些研究者采用饱和氢氧化钙的模拟混凝土孔隙液，极化电位为-200、0 和 200mV (SCE)，每隔 24 小时添加一定量的 NaCl。也有一些学者采用极化电位为 200mV (SCE)。氯化物添加采用逐步添加和氯离子浓度不变两种方法，规定试样的电流密度达到 1-2 μ A/cm² 时的氯化物浓度即为氯化物极限浓度。然而 Scully 等^[10]认为，实验室测定氯化物极限浓度最好的方法是氯化物浓度不变的恒电位试验，极化电位为+100mV (SCE) 或+200mV (SCE)。但是目前一些研究结果表明，恒电位极化后钢筋表面形成的钝化膜与钢筋自然形成钝化膜的组成是不同的^[98]。该方法在一定程度上该方法可以快速的评价出钢筋耐蚀性的差异。

2.4.4 盐雾加速腐蚀试验

盐雾加速腐蚀试验是将钢筋暴露在人造盐雾气氛中进行加速腐蚀试验,通过对钢筋腐蚀后的样品进行失重和形貌分析,评价钢筋的耐腐蚀性能。目前国内外的标准主要有 GB/T10125-1997 GB/T 10125-1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》, ASTM B117-2009“Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”和国际化组织标准 ISO 9227-2006“Corrosion tests in artificial atmosphere-Salt spray tests”。盐雾腐蚀试验的环境与混凝土环境差异较大,而且条件非常苛刻,一般只用于不同钢筋腐蚀性能之间的比较。

2.4.5 干湿循环暴露试验

Hartt 等^[99]采用了干湿循环暴露试验研究了 MMFX-II 钢筋、不锈钢钢筋和 316 钢筋包覆钢筋的耐蚀性能。将裸露的钢筋在模拟液中浸泡 1.75h 后,在空气中干燥 4.25h,循环 84d。模拟溶液采用 0.30mol/L KOH+0.05mol/L (pH≈13.40),在第一个 28d 添加 3wt.%的 NaCl,在第 2 个 28d 添加 9wt.%的 NaCl,在第 3 个 28d 添加 15wt.%的 NaCl。试样在浸泡期间,定期测定极化电阻。我国学者侯保荣等^[100]也采用类似的方法研究了碳钢钢筋在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的临界氯离子浓度。关于钢筋耐蚀性能的评定,我国于 2014 年发布了 YB/T4367-2014《钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法》和 YB/T 4368-2014《钢筋在工业大气环境中腐蚀试验方法》等标准。

2.4.6 钢筋在混凝土中的氯离子试验方法

美国材料测试协会标准 ASTM G109 最初是用于研究化学添加剂对钢筋腐蚀性能影响的试验标准,近 20 年多来被广泛的应用于耐腐蚀钢筋性能的评价^[101]。试验的周期需要 1-2 年,模拟腐蚀环境相当恶劣,可以模拟桥梁暴露 30-40 年。我国近期发布的 YBT 4369-2014《钢筋在混凝土中耐氯离子腐蚀性测试方法》也采用 ASTM G109 中的试验方法来评价钢筋在混凝土中耐氯离子腐蚀的性能。该方法具有广泛的适用性,可以用于评价无涂层钢筋腐蚀性能、水灰比的影响、化学添加剂的影响、钢筋涂层种类、钢筋涂层破损的影响。但是该方法成本较高,需要的时间周期也较长。

2.4.7 室外现场挂样

室内评价可以相对快速和低成本的评价钢筋耐蚀性差异,在实海投样可

以真实的模拟钢筋混凝土现场服役的情况。李震等^[102]在海南八所港浪溅区长达 14 年的暴露试验, 研究发现降低混凝土水灰比、掺加粉煤灰、矿渣后能大大延长混凝土中钢筋开始腐蚀的时间, 提高钢筋混凝土的耐久性。在选定的海洋暴露实验场投样, 每个实验场按照每种钢筋投样 (分别布置于海水全浸区、海洋浪溅区、海洋大气区); 在每个设定的暴露时间点分别取试件运回实验室进行强度等检测试验。同时也可检验经水环境腐蚀后经 X 龄期的钢筋混凝土试件中钢筋腐蚀电位和腐蚀速率, 以评定混凝土中钢筋锈蚀程度。

3 Cr 元素对低合金耐蚀钢筋钝化膜的耐蚀机理研究

3.1 引言

碳钢钢筋在混凝土中具有耐蚀性是因为混凝土的高碱性,通常混凝土的 pH 约为 12~13 之间,钢筋在高碱性的环境中表面会形成了一层钝化膜,阻止了钢筋的腐蚀。一般认为碳钢钢筋在混凝土中形成的钝化膜具有双层结构,内层以氧化不充分的混合氧化物 Fe_3O_4 为主,外层为氧化程度较高的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[99,103]。不锈钢钢筋表面钝化后可形成富 Cr 双层钝化膜:Cr 氧化物内层和铁氧化物外层^[104-106]。Mancio 等^[107]研究了 9wt.%Cr 含量的 MMFX 钢筋,发现 MMFX 钢筋也可能形成含 Cr 双层结构钝化膜,表面增强拉曼光谱分析结果发现耐蚀钢筋钝化膜内层含有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,外层主要为 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 作为 MMFX 钢筋钝化膜不同于普通低碳钢筋钝化膜的关键成分,使得钢筋耐蚀性显著提升。

钝化时间对钢筋钝化膜的组成及耐蚀效果有很大影响。在碱性环境下,钢筋钝化膜的形成和溶解作用过程同时进行^[108]。Poursaeed 等^[109,110]认为在常温下钢筋在混凝土模拟孔溶液中钝化需要 3 天,而在砂浆中形成稳定的钝化膜则需要 7 天。低合金耐蚀钢筋中由于添加了合金元素,其钝化行为可能有其特殊性,钝化膜的形成过程中伴随着 Fe 和 Cr 元素的溶解过程,钢筋钝化膜的组成会有所差异,钢筋充分钝化时间也许与碳钢钢筋有所不同。然而,目前关于不同钝化时间下耐蚀钢筋钝化效果表征及评估的研究较少,不同钝化时间下耐蚀钢筋钝化膜组成、结构及电化学性能的变化过程也未知。

本章以 HRB400 碳钢钢筋为基材,通过合金化设计了 3 种不同 Cr 含量的低合金耐蚀钢筋,采用电化学分析手段研究了其在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中不同时间的钝化行为,并应用 XPS、AES 等表面分析手段研究了耐蚀钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中钝化膜的组成,初步确立了低合金耐蚀钢筋钝化膜的耐蚀机理。

3.2 实验方法

3.2.1 实验材料及溶液

实验材料为南京钢铁股份有限公司生产的 HRB400 普通碳钢钢筋,其化学组成如表 3-1 所示。通过成分设计在 HRB400 钢种添加不同质量分数的 Cr 元素

设计了不同 3 种不同 Cr 元素含量的钢筋, Cr 元素含量分别为 1.5、3、5wt.%, 通过真空熔炼获得了 3 种不同 Cr 元素含量的耐蚀钢筋。分别称为 1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋。

表 3-1 HRB400 钢筋化学组成

实验材料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
HRB400	0.196	0.57	1.57	0.024	0.57	0.08	余量

实验用溶液为饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液^[111,112], 将过量的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解去离子水中, 待溶液静止后取上清液为实验溶液, 溶液的 pH 约为 12.6。

3.2.2 电化学测试

电化学测试选用标准的三电极体系, 4 种钢筋试样为工作电极, 铂片电极为对电极, 参比电极为饱和甘汞参比电极 (SCE)。工作电极线切割为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的方块, 用环氧树脂封样保留 1cm^2 的工作面积。实验前, 样品用水砂纸逐级打磨至 2000#, 并用酒精和去离子水清洗、吹干待用。

动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 测试均采用 PARSTAT 2273 电化学工作站。待置于模拟液中的试样开路电位 (OCP) 稳定后, 采用动电位扫描方法进行极化曲线测试。动电位扫描范围从阴极相对于开路电位 -250mV 扫描到阳极方向, 扫描速率为 1mV/s , 当阳极电流密度为 1mA 时停止扫描。电化学阻抗谱的测量在开路电位下进行, 测试的频率范围为 $100\text{kHz} \sim 10\text{mHz}$, 阻抗测量信号幅值为 10mV 正弦波。测定结果利用 ZsimpWin 软件进行解析。电化学测试的温度为室温约为 25°C 。

3.2.3 XPS 测试

采用 X 射线光能谱仪 (XPS) 对 4 种钢筋电极进行钝化膜组成分析。XPS 试验采用 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析钝化膜的组成: 单色器为 Al K_α , 灵敏度为 100kcps , 能谱扫描范围为 $0 \sim 1350\text{eV}$, 宽幅扫描间距为 1eV , 窄幅扫描间距为 0.1eV , 能谱采用 C1s (285.0eV) 进行校正。通过和元素标准谱图对比来分析元素组成及其含量, 标准数据来自 Perkin-Elmer 公司的 XPS 数据手册以及 XPS International Inc. 网站。通过表面

钝化膜成分的变化,进一步研究不同钢筋在模拟混凝土孔隙液中表面钝化膜的成分和结构。采用 Xpspeak4.1 软件采用高斯-牛顿拟合法分析数据。

3.2.4 AES 测试

采用俄歇电子能谱(AES)对4种钢筋电极进行钝化膜组成深度剖析。AES试验采用日本ULVAC-PHI公司生产纳米扫描俄歇系统,型号PHI-700。检测依据为GB/T 26533-2011 俄歇电子能谱分析方法通则。采用同轴电子枪和CMA能量分析器,电子枪高压为5KV,能量分辨率为1‰。入射角为30°,分析室真空度优于为 $3.9 \times 10^{-9} T_{orr}$ 。溅射条件为扫描型Ar⁺枪,标样为热氧化SiO₂/Si。

3.3 实验结果与分析讨论

3.3.1 钢筋的轧制工艺、力学性能与组织

(1) 耐蚀钢筋的轧制工艺

按设计成分配比后,真空熔炼、浇注试验钢锭,钢锭经锻造开坯,制备断面尺寸为100mm×100mm的轧制坯料,加热温度1200℃。

将坯料热轧为12mm厚的钢板:加热温度1200℃,开轧温度1080℃,终轧温度830℃,轧后水冷至650℃,然后空冷。

(2) 耐蚀钢筋的力学性能

根据GB/T 228.1-2010《金属材料拉伸试验第1部分:室温试验方法》对钢筋进行取样测试,如图3-1所示。

表3-2为试制耐蚀钢筋的力学性能参数,其中Rel-屈服强度;Rm-抗拉强度;A%-断后延伸率;Agt%-最大作用力下的总延伸率。从表中的数据可以看出,试制钢筋的各项力学性能均满足设计要求。

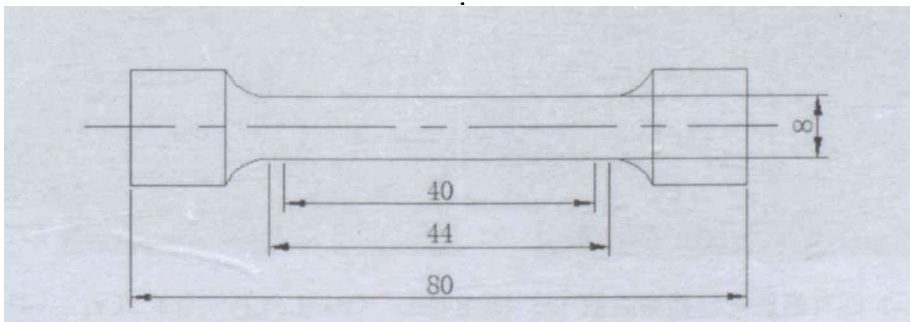


图 3-1 拉伸试样示意图

表 3-2 钢筋的力学性能

实验钢种 标准	R _{e1} /MPa ≥ 400	R _m /MPa ≥ 540	A% ≥ 16	Agt% ≥ 7.5
HRB400	490	878	18.5	10.5
1.5Cr	450	583	28	12.5
3Cr	420	718	18	10
5Cr	418	563	23	8

(3) 耐蚀钢筋的组织

采用光学显微分析方法,观察了4种钢筋材料的显微组织。试样经过打磨、抛光和侵蚀,然后在光学显微镜下进行观察。四种材料的组织分别如图3-2所示。由图可知,HRB400钢筋材料的显微组织为F(铁素体)+P(珠光体)+少量GB(粒状贝氏体)。1.5Cr钢筋材料的显微组织为F+B(贝氏体)+GB。3Cr钢材料的显微组织为铁素体+粒状贝氏体+少量珠光体。5Cr钢筋材料的显微组织为F+GB。

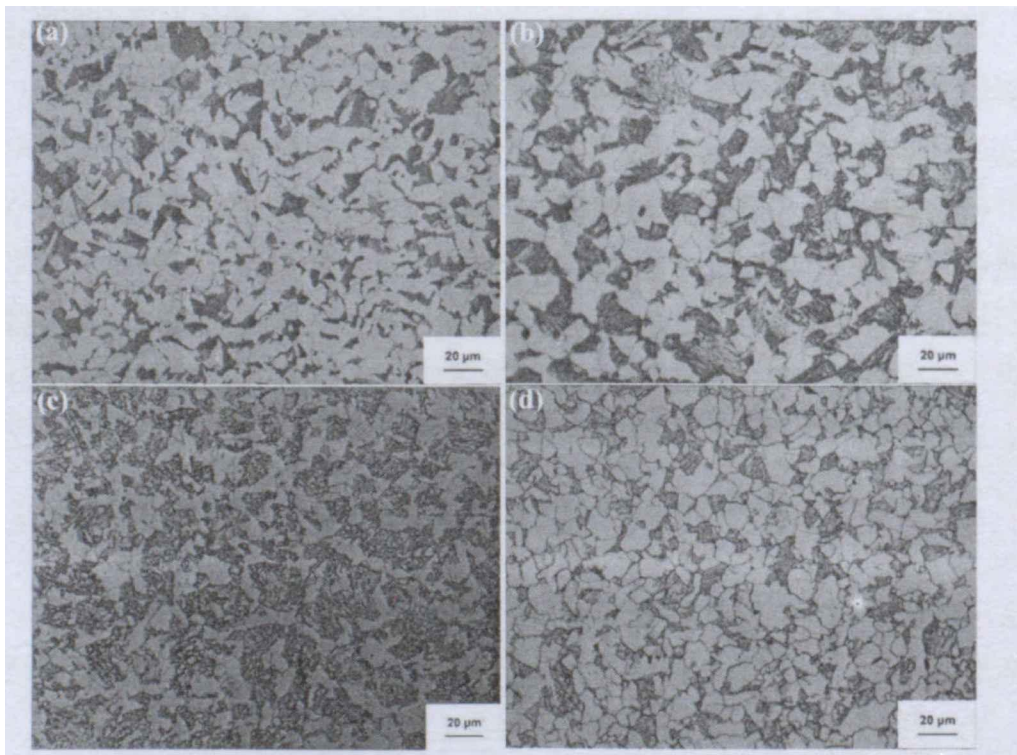


图 3-2 四种钢筋光学显微组织 (a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

3.3.2 电化学测试

(1) 开路电位

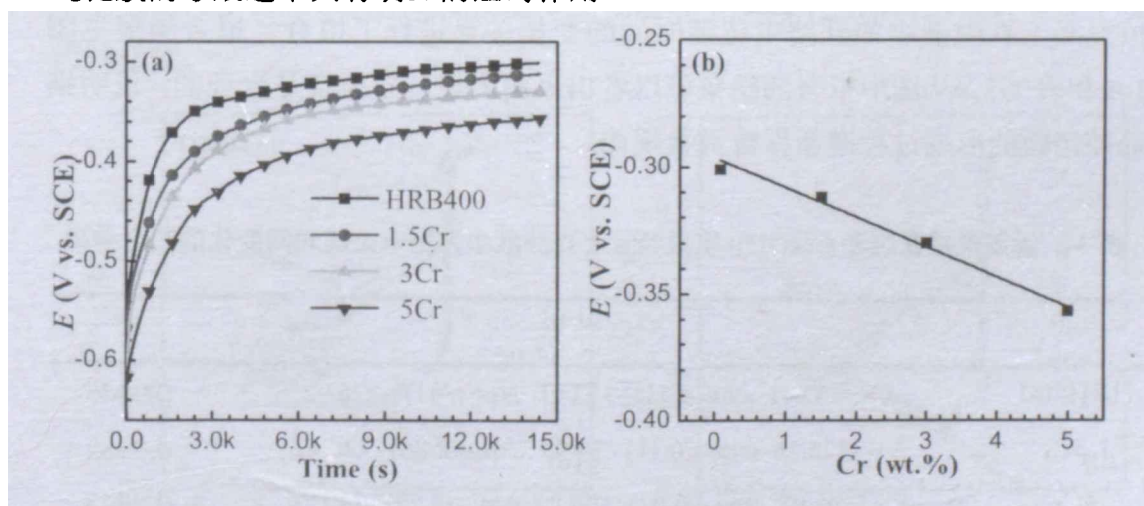
Halecm 等^[112]研究发现, 早期碳钢在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中钝化膜的形成速率可以采用开路电位随时间的变化来表征。图 3-3 (a) 为耐蚀钢筋测试初始 4h 的开路电位随时间的变化关系。从开路电位测定的结果可以初步判断钢中 Cr 元素的添加减缓了钢筋在混凝土模拟液中钝化膜的形成速率。图 3-3 (b) 4h 时的不同 Cr 含量钢筋的开路电位值, 可见开路电位随着 Cr 含量的增加而降低, 并很好的符合线性关系。关于钢筋早期钝化膜的形成速率, Halecm 等采用下列公式求解:

$$E = \text{const.} + 2.303 \delta^- / A \log t \quad (3-1)$$

其中 δ^- 为钝化膜在 $\log t$ 时的生长速率, A 为常数, A 可以通过如下公式计算^[113]:

$$A = \frac{nF}{RT} \alpha \delta' \quad (3-2)$$

式中, α 为电荷传递系数^[112,113], ($0 < \alpha < 1$), δ' 为电荷传递时的能累宽度, 假设碳钢在混凝土模拟液中钝化膜的厚度的增加是通过 Fe^{2+} 扩散到 Fe 与氧的界面^[114], 所以 n 值为 2, 带入公式 (3-2) 计算出 A 为 39nm/V 。图 3-3 (c) 为 4h 的开路电位 E 随着 $\log t$ 的变化曲线, 可以看出存在明显线性关系。采用公式 (3-1) 计算了不同 Cr 含量钢筋早期钝化膜的生长速率 δ^- , 图 3-3 (d) 为计算的不同 Cr 含量与钢筋早期钝化膜形成速率的关系, 可见很好的符合线性关系, 斜率约为 $-0.074\text{nm}/\log t$, Cr 元素对钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中早期钝化膜的形成速率具有明显的阻碍作用。



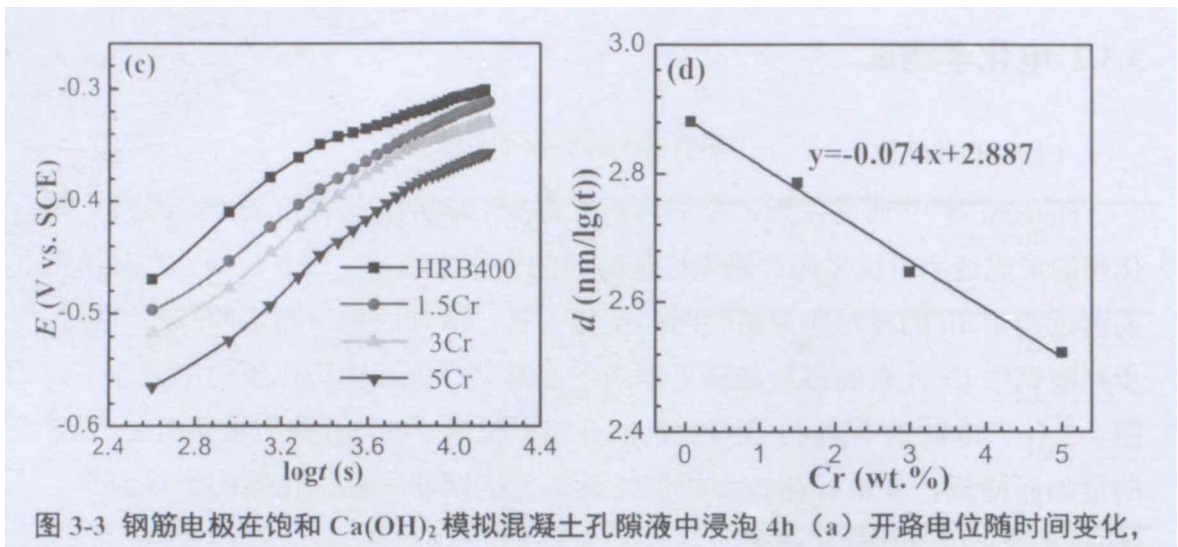


图 3-3 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 4h (a) 开路电位随时间变化, (b) 4h 时的开路电位值, (c) 开路电位与 $\log t$, (d) 早期钝化膜形成速率

为了研究钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中钝化膜的形成过程, 测量钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 7 天开路电位 (OCP) 随时间的变化关系如图 3-4 所示。HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋在浸泡 1 天后开路电位达到了 -250mV 左右, 3Cr 和 5Cr 钢筋的开路电位在浸泡 3 天后达到了 -250mV , 在随后的浸泡时间内, 钢筋开路电位 OCP 相对稳定, 都在 -250mV 左右波动。

根据 Sanchez 等^[114]的研究结果, 碳钢在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+0.2\text{M NaOH}$ 的模拟混凝土孔隙液中开路电位随时间的变化遵循如下函数关系:

$$E = A \cdot \exp(-t/a) + B \cdot \exp(-t/b) + C \quad (3-3)$$

式中, A 、 B 、 C 、 a 、 b 均为常数。采用上述公式对 4 种钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的开路电位随时间的变化关系进行了拟合, 拟合结果见图 3-4 和表 3-3, 从图中拟合的结果可以看出采用上述公式拟合是合理的, 说明钢筋钝化膜的形成过程遵循指数函数规律。

表 3-3 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中开路电位随时间变化的拟合结果

钢种	拟合结果	R^2
HRB400	$E = -153.41 \cdot \exp(-t/0.11) - 153.41 \cdot \exp(-t/0.11) - 225.02$	0.9945
1.5Cr	$E = -275.36 \cdot \exp(-t/0.11) - 24.99 \cdot \exp(-t/2.86) - 220.12$	0.9982
3Cr	$E = -203.97 \cdot \exp(-t/0.07) - 106.29 \cdot \exp(-t/0.72) - 230.86$	0.9948
5Cr	$E = -178.13 \cdot \exp(-t/0.09) - 115.98 \cdot \exp(-t/1.21) - 226.80$	0.9993

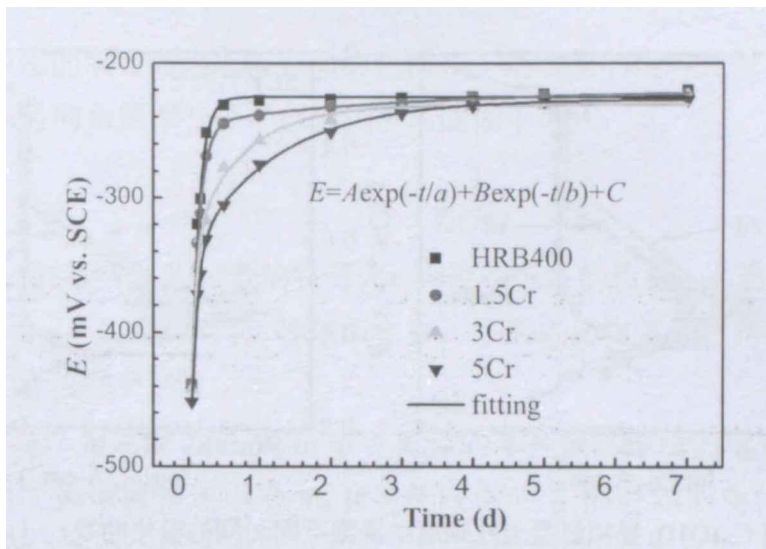
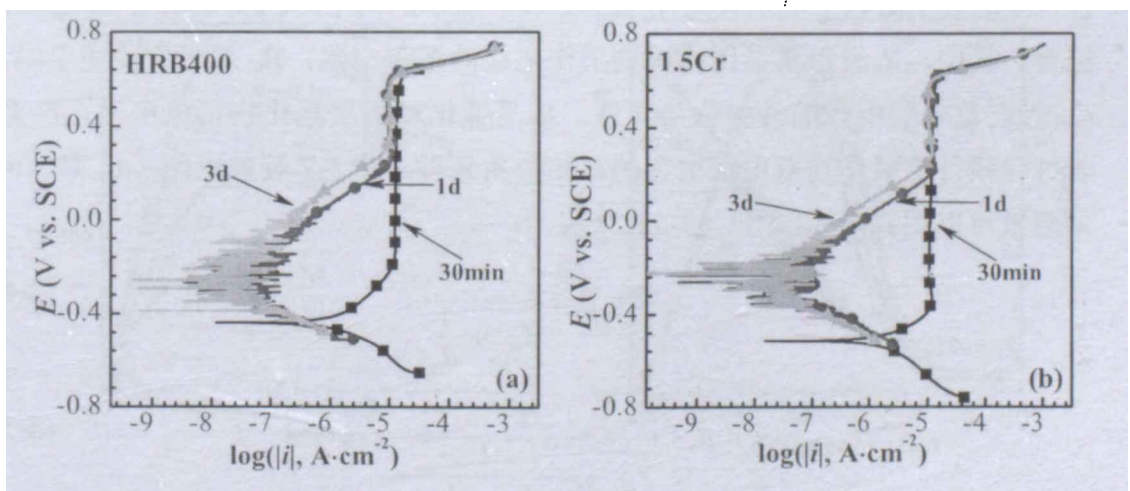


图 3-4 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中开路电位随时间的变化关系

(2) 极化曲线

图 3-5 为钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间后测试的极化曲线。从图中可以看出，4 种钢筋电极的极化曲线均表现为典型的金属钝化极化曲线特征。4 种钢筋电极在浸泡 30min 后测试的极化曲线形状相似，且均具有较宽的钝化区间，钢筋的阳极极化曲线直接进入钝化区，没有表现出明显的活化-钝化过渡转变特征。浸泡 1 天后，4 种钢筋的极化曲线形状也较为相似，极化曲线整体左上方移动，自然腐蚀电位 E_{corr} 正移，维钝电流密度显著减小。随着浸泡时间的延长，钢筋的自腐蚀电流密度 i_{corr} 减小，即钢筋的腐蚀速率降低。浸泡 1 天后，4 种钢筋自然腐蚀电流密度均小于 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，说明耐蚀钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 1 天后可形成具有保护性的钝化膜。



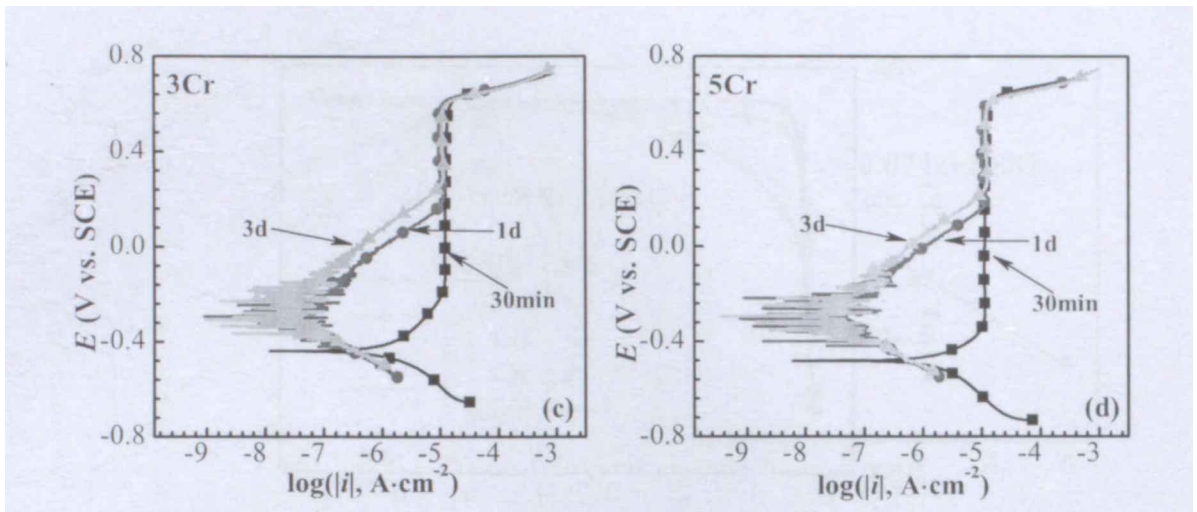


图 3-5 钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的极化曲线：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

(3) 电化学阻抗谱

为了进一步研究耐蚀钢筋电极钝化膜耐蚀性的差异及形成过程，测量了不同浸泡时间钢筋电极饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱。图 3-6 为 4 种钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图，左侧为 Nyquist 图，右侧为相应的 Bode 图。从图中可以看出，随着浸泡时间的延长，钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的容抗弧半径逐渐增大，说明钢筋电极表面的钝化膜的耐蚀性增强。浸泡 30min 的 Bode 图的相位角为一个时间常数的容抗弧；浸泡 6h 后的相位角变的宽大，说明至少存在两个时间常数的叠加。

采用图 3-7 所示的等效电路来拟合图 3-6 中电化学阻抗谱的相关电化学参数^[114]。浸泡 30min 的试样采用图 3-7 (a) 所示的一个时间常数的等效电路拟合，浸泡 6 小时以上的试样采用图 3-7 (b) 所示的两个时间常数的等效电路来拟合。其中， R_s 表示从参比电极到工作电极的溶液电阻， R_{ct} 是电荷传递电阻， Q_{dl} 代表双电层电容的常相位角元件， R_f 是钝化膜外层氧化物形成电阻， Q_f 代表钝化膜外层氧化物双电层电容的常相位角元件。图 3-7 等效电路 (a) 和 (b) 的阻抗可以用式 (3-4) 和 (3-5) 来表示：

$$Z = R_s + \frac{1}{Z_{Q_{dl}} + \frac{1}{R_{ct}}} \quad (3-4)$$

$$Z = R_s + \frac{1}{Z_{Q_{dl}} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{1}{Z_{Q_f} + \frac{1}{R_f}}}} \quad (3-5)$$

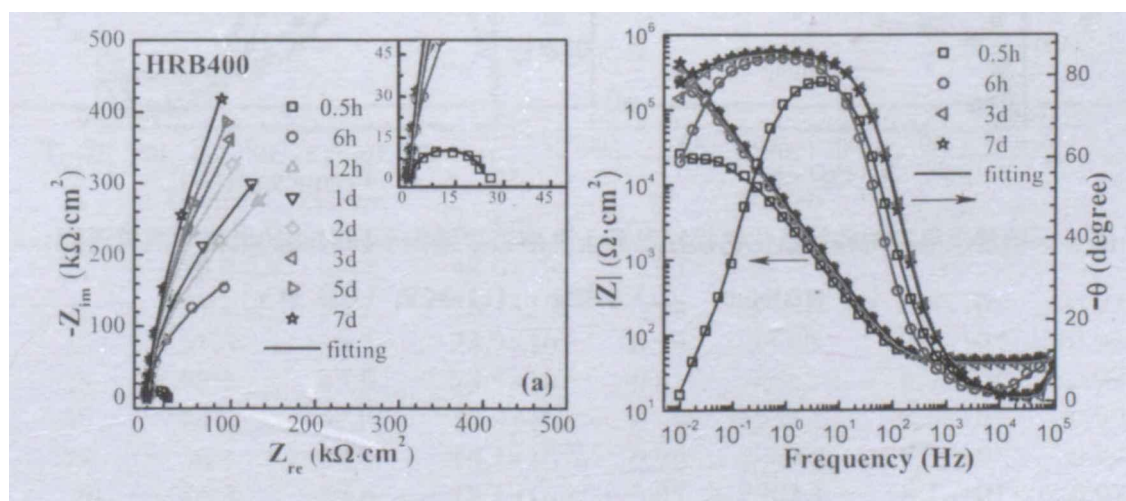
通常，双电层的电容因为电极表面的粗糙并不是理想的电容元件，双电层的阻抗与激励信号的角频率有关，该阻抗可写成如下形式：

$$Z_{Q_{dl}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3-6)$$

式中， ω 为角频率， j 为虚数的符号， n 为恒相元件的指数。 n 通常在 0.5~1 范围变化。当 $n=1$ ，常相元件等效于电容，外层氧化物常相位角原件 Q_r 和 Q_{dl} 具有相似的含义^[98,105,114]。

表 3-4~3-7 为采用 ZsimpWin 软件拟合的 4 种钢筋电极的电化学阻抗谱参数值。图 3-7 为电荷传递电阻 R_{ct} 和钝化膜电阻 R_f 随时间的变化关系。从表 3-4~3-7 和图 3-7 拟合的结果可以看出，在浸泡 30min 时，低 Cr 耐蚀钢筋具有较大的电荷传递电阻 (R_{ct})，随着浸泡时间的延长，钢筋的电荷传递电阻 R_{ct} 增加幅度不大，说明采用 3-7 (b) 所示的等效电路来拟合是合理的。从图 3-8

(b) R_f 随时间的变化关系可以看出，在浸泡初期外层氧化物的电阻 R_f 随着浸泡时间延长迅速增大，说明钢筋电极表面快速形成了具有保护性的钝化膜。值得注意的是，HRB400 钢筋钝化膜电阻 R_f 在浸泡前 3 天大于耐蚀钢筋，这说明在钝化膜形成初期 HRB400 钢筋成膜速率快于耐蚀钢筋；浸泡 3 后钢筋钝化膜形成速率逐渐减缓，耐蚀钢筋的钝化膜电阻 R_f 大于 HRB400 钢筋，5Cr 钢筋的钝化膜电阻 R_f 最大。这说明浸泡后期低 Cr 钢中的 Cr 元素参与形成了更加具有保护性的钝化膜。造成这种现象的原因可能是因为 Cr 元素在钝化膜中的迁移速率较慢^[88]，在钝化膜形成初期，钝化膜主要为 Fe 的氧化物，Cr 元素抑制了钝化膜中 Fe 的溶解速率，因而 Cr 合金化钢筋电极早期钝化膜电阻较小，后期钝化膜中 Cr 元素也参与形成了 Fe-Cr 的氧化物^[89]，钝化膜电阻 R_f 增大，这与图 3-3 (d) 中的研究结果是一致的。



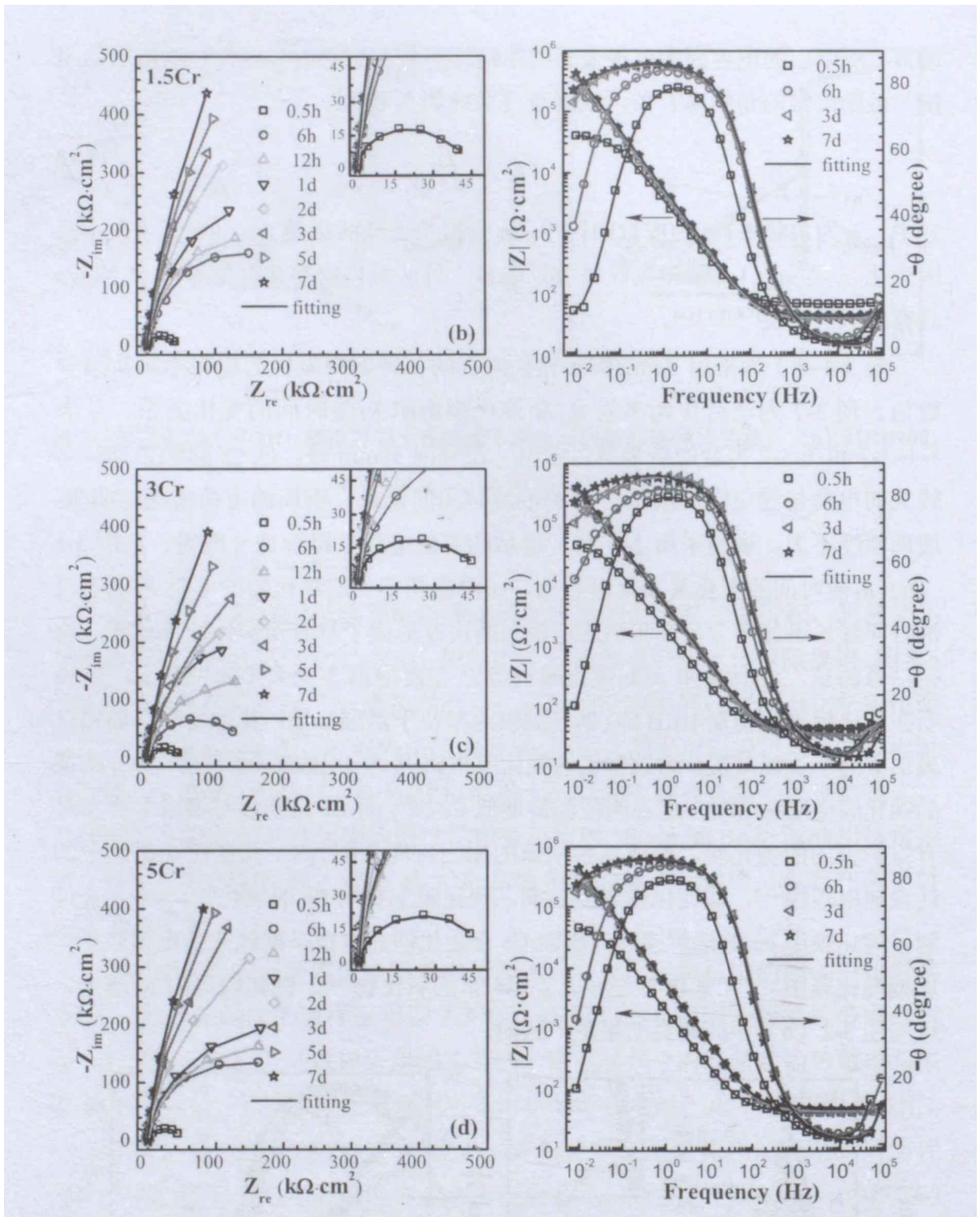


图 3-6 钢筋电极在饱和氢氧化钙模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图：

(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

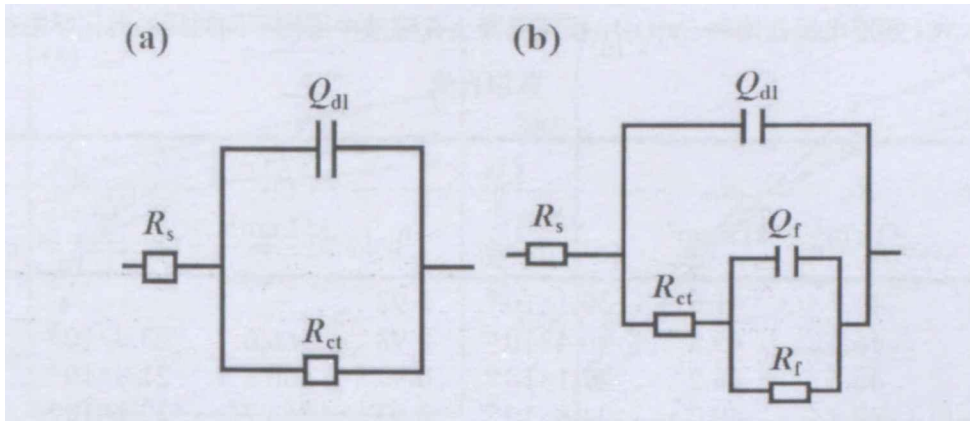


图 3-7 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱等效电路 (a) 浸泡 0.5h, (b) 浸泡 6h 以后

表 3-4 HRB400 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱参数拟合值

Time, h	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_f , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f ,	
			Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
0.5	46.1	24.3	55.7×10^{-6}	0.92	—	—	—
6	47.1	30.4	23.5×10^{-6}	0.93	429.2	12.7×10^{-6}	0.98
12	47.3	37.9	23.1×10^{-6}	0.98	1004.1	12.3×10^{-6}	0.97
24	47.8	43.2	22.1×10^{-6}	0.96	1160.2	11.7×10^{-6}	0.96
48	49.8	47.6	16.2×10^{-6}	0.98	1711.2	10.1×10^{-6}	0.90
72	50.3	52.3	15.9×10^{-6}	0.95	2261.5	9.7×10^{-6}	0.98
120	50.6	53.5	15.1×10^{-6}	0.97	2767.4	9.1×10^{-6}	0.98
168	52.3	55.7	14.0×10^{-6}	0.98	3034.9	8.8×10^{-6}	0.90

表 3-5 1.5Cr 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱参数拟合值

Time, h	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_f , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f ,	
			Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
0.5	50.3	33.7	48.0×10^{-6}	0.94	—	—	—
6	51.1	36.7	36.1×10^{-6}	0.94	595.2	9.6×10^{-6}	0.97
12	51.6	39.3	24.2×10^{-6}	0.99	830.0	9.2×10^{-6}	0.98
24	52.3	45.5	23.5×10^{-6}	0.91	929.3	8.9×10^{-6}	0.99
48	54.2	52.0	22.9×10^{-6}	0.96	1531.1	8.6×10^{-6}	0.99
72	56.7	54.6	18.1×10^{-6}	0.96	2049.8	8.3×10^{-6}	0.97
120	56.3	57.6	17.1×10^{-6}	0.95	2902.1	8.1×10^{-6}	0.97
168	57.1	60.4	16.5×10^{-6}	0.97	3190.7	7.5×10^{-6}	0.95

表 3-6 3Cr 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱参数拟合值

Time, h	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl}		R_f , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f	
			Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
0.5	45.7	41.6	50.4×10^{-6}	0.92	—	—	—
6	46.3	45.8	36.4×10^{-6}	0.98	586.6	23.9×10^{-6}	0.94
12	46.5	46.2	27.1×10^{-6}	0.97	600.8	21.8×10^{-6}	0.93
24	47.8	49.7	24.8×10^{-6}	0.93	756.7	22.1×10^{-6}	0.96
48	48.3	55.6	16.5×10^{-6}	0.95	1436.9	16.1×10^{-6}	0.96
72	49.7	57.3	15.7×10^{-6}	0.97	2220.8	15.7×10^{-6}	0.99
120	50.4	60.8	13.9×10^{-6}	0.96	3043.3	15.6×10^{-6}	0.92
168	51.8	65.3	12.3×10^{-6}	0.99	3368.7	15.1×10^{-6}	0.94

表 3-7 5Cr 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱参数拟合值

Time, h	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl}		R_f , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f	
			Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
0.5	44.8	49.3	54.5×10^{-6}	0.92	—	—	—
6	45.2	50.1	32.9×10^{-6}	0.94	369.7	23.7×10^{-6}	0.82
12	45.4	52.3	31.8×10^{-6}	0.95	432.6	21.0×10^{-6}	0.93
24	45.8	56.2	31.1×10^{-6}	0.93	757.7	19.8×10^{-6}	0.98
48	46.3	57.9	29.2×10^{-6}	0.99	1595.7	12.7×10^{-6}	0.93
72	46.7	60.4	28.3×10^{-6}	0.98	2147.3	12.2×10^{-6}	0.92
120	47.1	64.5	17.9×10^{-6}	0.98	3218.8	11.5×10^{-6}	0.93
168	47.8	68.3	16.2×10^{-6}	0.97	3474.7	9.8×10^{-6}	0.96

根据电化学阻抗谱理论,常采用 $R_p=R_{ct}+R_f$ 来计算钢筋在模拟混凝土孔隙液的极化电阻值^[105,114]。可以看出,耐蚀钢筋在的极化电阻值随着浸泡时间的延长而增大,浸泡 7 天后达到了 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的数量级,且随着 Cr 元素含量的增加而增大,说明耐蚀钢筋可以在模拟混凝土孔隙液中形成稳定致密的钝化膜。

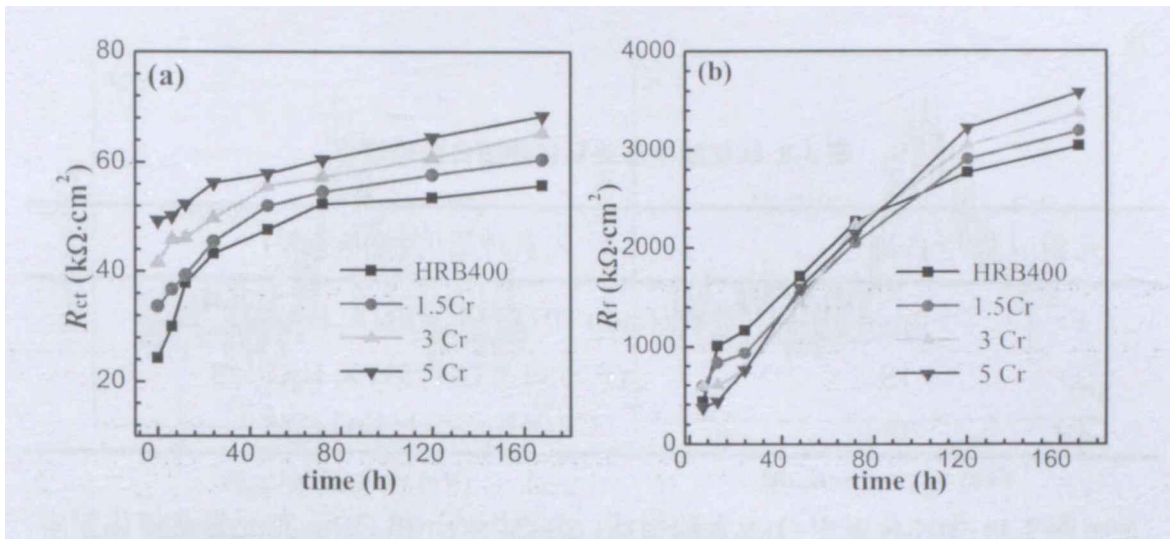


图 3-8 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中 R_{ct} (a) 与 R_r (b) 随时间的变化

3.3.3 XPS 分析

图 3-9~图 3-11 为 4 种钢筋试样在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中在开路电位下浸泡 7 天后钢筋的钝化膜的 XPS 各元素组成。HRB400 钢筋、1.5Cr 钢筋表面钝化膜的主要由 Fe、O 元素组成，3Cr 钢筋和 5Cr 钢筋表面钝化膜主要由 Fe、O、Cr 等元素组成。表 3-8 为各种氧化物结合能的的峰值^[105]。

图 3-9 为钝化膜中 Fe 的氧化物组成，从 XPS 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的峰值大小可以判断出 HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋试样在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中钝化膜的组成主要为 Fe^{3+} 的氧化物或氢氧化物。耐蚀钢筋和 HRB400 钢筋的钝化膜中可以检测到 Fe^0 ，说明钝化膜的厚度应该在几个 nm 左右^[115,116]。 Fe^{2+} 主要参与形成 Fe^{2+} 的氧化物或者形成了 Fe_3O_4 。HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋的 $(\text{Fe}^{2+}) / (\text{Fe-氧化物总量})$ 的值分别为 0.32、0.34、0.41 和 0.45。一般认为，碳钢在模拟混凝土孔隙液中钝化膜为两层，内层由 Fe_3O_4 组成，外层为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$ 的结构组成。在钝化膜与基体的交界处为 Fe^{2+} 的氧化物组成，这也是钢筋在混凝土中具有较好耐蚀性的原因所在，因为碳钢钢筋钝化膜中 Fe^{2+} 的氧化物具有较好的耐蚀性，阻碍了钢筋腐蚀的发生。从 XPS 测试的结果定量分析可以看出，Cr 元素的含量的增加抑制了 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的氧化过程，从而提高了钢筋钝化膜的耐蚀性。

图 3-10 为钝化膜中 Cr 的氧化物组成，可能是由于 1.5Cr 钢筋中 Cr 元素含量较少，只有 3Cr 和 5Cr 钢筋的钝化膜中可以观察到 Cr 的氧化物，Cr 的氧化物主要表现为两个峰： $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (577.1 eV) 和 CrO_3 (578.2 eV)。当 Cr 元素含量增加， CrO_3 峰的强度降低， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 峰的强度增加。 Cr^{3+} 的存在是不锈钢钝化膜自修复和维持稳定性的关键所在^[116,117]，因此，5Cr 钢筋的钝化膜具有更高的稳定

性。

表 3-8 钝化膜中主要氧化物结合能的峰值

元素	Peak	元素种类/结合能 (eV)
Fe	2p _{3/2}	Fe(met)/707.7; FeO/709.4; FeOOH/711.8
O	1S	O ²⁻ /530.2; OH ⁻ /531.8; H ₂ O/533
Cr	2p _{3/2}	Cr(OH) ₃ /577.1; CrO ₃ /578.2

图 3-11 为钝化膜中 O 元素的组成, 主要为 O²⁻ 和 OH⁻。氧元素在钝化膜中主要起结合金属离子的作用。O 元素在钝化膜中的组成由三种组成: O²⁻(530.2 eV), OH⁻(531.8 eV) 和 H₂O (533 eV)。从图中可以看出钝化膜中含有较多的 OH⁻, 这和钝化膜中含有 Cr(OH)₃ 和 FeOOH 是一致的, 钝化膜中的 O²⁻主要形成 FeO。

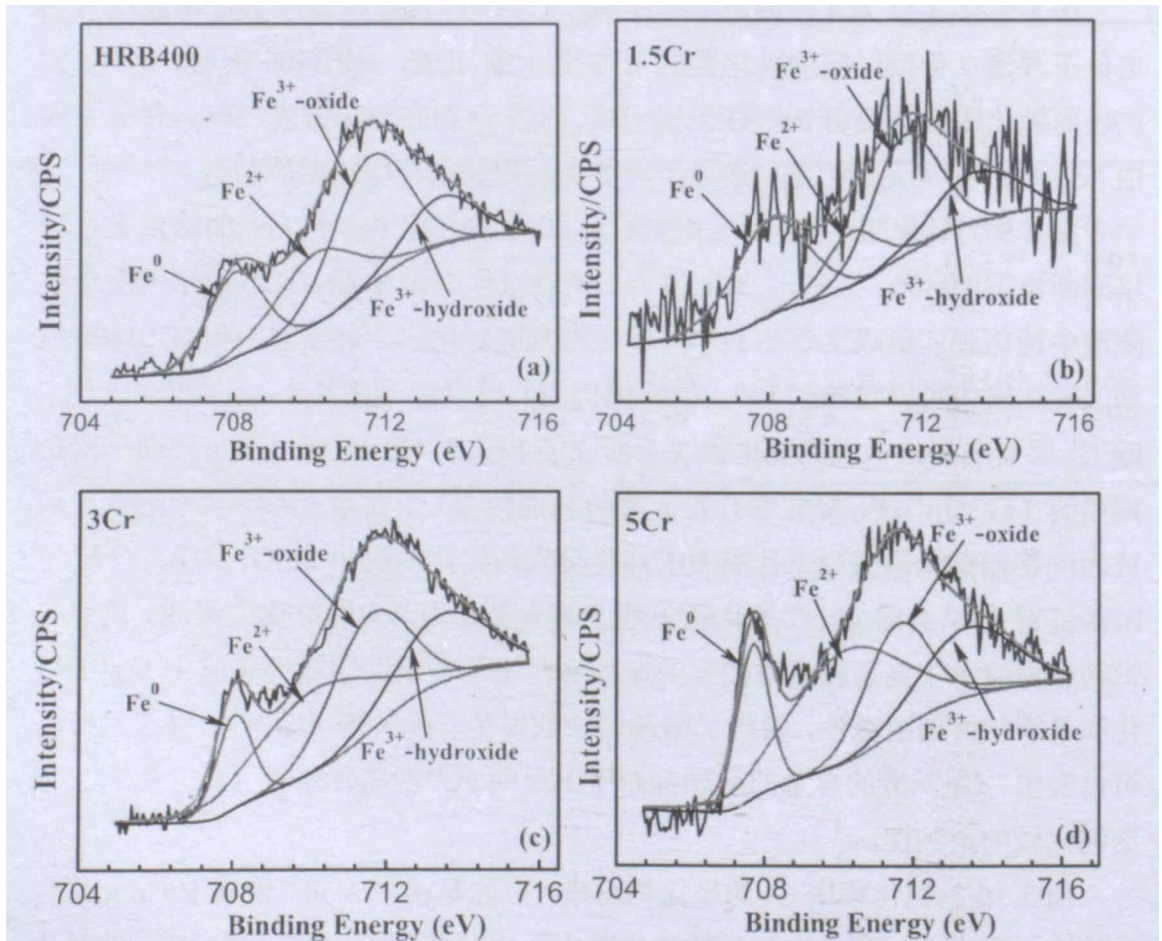


图 3-9 钢筋电极在饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 7 天后 Fe_{2p3/2} 的 XPS 谱图

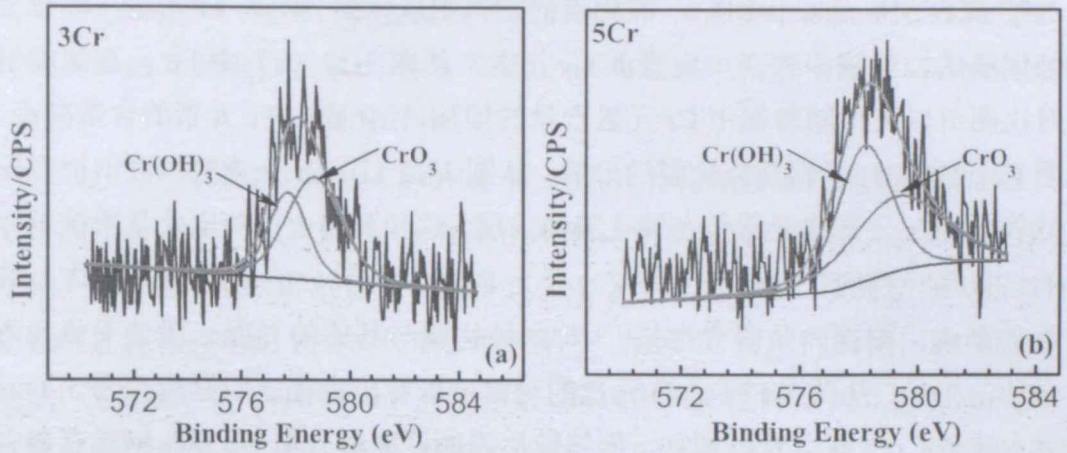


图 3-10 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 7 天后 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图

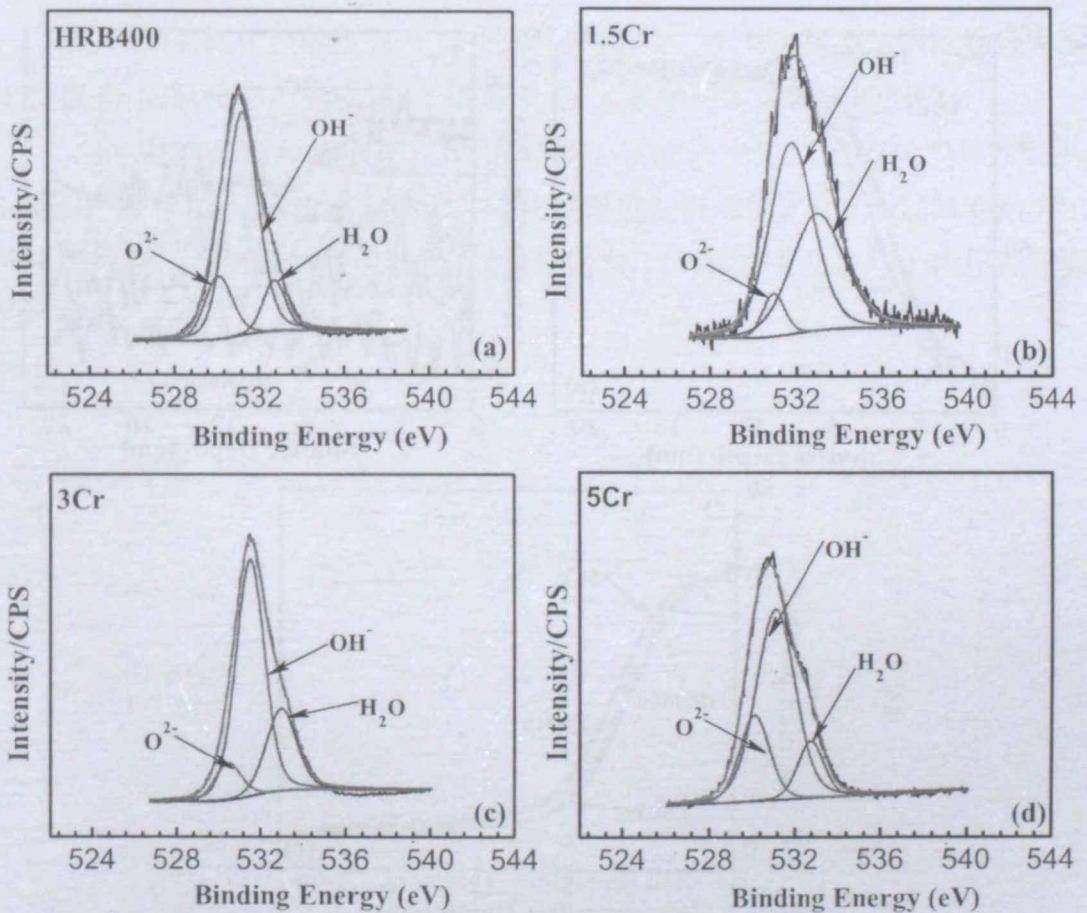


图 3-11 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 7 天后 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱图

3.3.4 AES 分析

图 3-12 为 4 种钢筋试样在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中在开路电位下浸泡 7 天后钝化膜的深度剖析的 AES 各元素对比图。从图可以看出，4 种钢筋

的 XPS 深度剖析的形状相似, 钝化膜的基本组成元素为 Fe、O 元素, 低合金耐蚀钢筋的钝化膜中存在一定量的 Cr 元素。从图 3-12 (a) 中 Fe 元素深度剖析对比图可以看出随着钢中 Cr 元素含量的增加, 钝化膜中 Fe 元素的含量减小, 说明 Cr 元素参与了钢筋钝化膜的形成。从图 3-12 (b) Cr 元素的深度剖析对比可以看出, Cr 元素主要富集在钝化膜的内层, 这和开路电位和电化学阻抗谱分析的结果是一致的, 钝化膜的外层主要为 Fe 的氧化物, Cr 元素参与了内层钝化膜的形成。根据一些研究结果^[115,118], 钝化膜与基体的界面一般处于氧元素含量的一半处, 从图 3-12 (c) O 元素的对比可以看出钝化膜的厚度约为 5~6nm 左右, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋钝化膜的厚度略有增加, 5Cr 钢具有最大的钝化膜厚度约为 5.5nm。耐蚀钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液可以形成致密稳定的钝化膜。

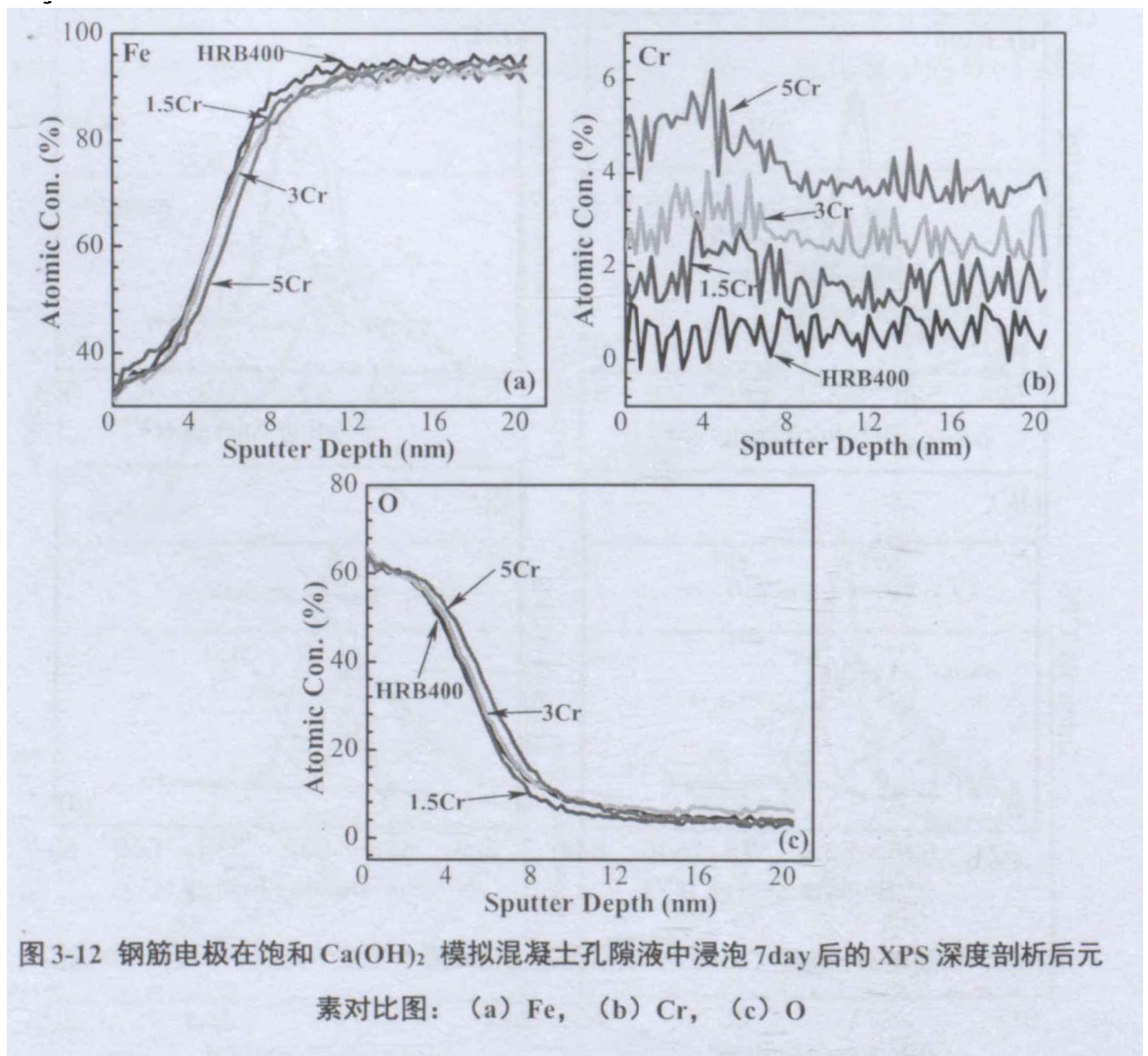


图 3-12 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 7day 后的 XPS 深度剖析后元素对比图: (a) Fe, (b) Cr, (c) O

3.4 本章小结

(1) Cr 元素含量的增加减缓了钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙

液中钝化膜生长的速率,随着浸泡时间的延长,低合金耐蚀钢筋在模拟混凝土孔隙液中的开路电位正移,浸泡 72 后,钢的开路电位都稳定在 $-250\text{mV}(\text{SCE})$ 左右。

(2) 耐蚀钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡初期的 EIS 为 1 个时间常数的容抗弧,随着 Cr 含量的增加,钢的极化电阻增大,腐蚀电流密度减小;随着浸泡时间的延长,钢筋的极化电阻值均增大,浸泡初期 (6h~72h) 耐蚀钢筋钝化膜电阻 R_f 小于 HRB400 钢筋;浸泡 72 后,钢的钝化膜电阻趋于稳定,最终稳定在 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的数量级,腐蚀电流密度降低到 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下,低合金耐蚀钢筋中 Cr 元素参与形成了具有更好保护性的钝化膜,钝化膜电阻 R_f 大于 HRB400 钢筋,5Cr 钢筋具有最大值。在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中 Cr 系低合金钢筋可以形成稳定的钝化膜。

(3) 钢筋钝化膜的主要由 Fe 的氧化物组成,在 3Cr 和 5Cr 钢筋的钝化膜中存在 Cr 的氧化物,说明低 Cr 钢筋中 Cr 元素参与了钝化膜的组成。

(4) 钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中形成的钝化膜厚度约为 5~6nm,随着 Cr 元素含量的增大,钝化膜厚度略有增加,5Cr 钢筋具有最大的钝化膜厚度。钝化膜外层主要为 Fe 的氧化物,Cr 元素主要参与了内层钝化膜的形成。

4 混凝土碳化对低合金耐蚀钢筋腐蚀行为与机理研究

4.1 引言

第3章研究了低合金耐蚀钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中钝化膜的耐蚀性及钝化膜层的组成。众所周知,混凝土的碳化和氯离子的侵蚀是导致钢筋混凝土结构失效的主要原因。混凝土孔隙液的 pH 值与钢筋表面钝化膜的稳定性密切相关。相关研究表明^[117], pH 的降低使得碳钢钢筋表面钝化膜的稳定性降低,钢筋表面形成的钝化膜只有在较高的 pH 条件下才能稳定存在。另一方面, pH 的降低使得碳钢钢筋的临界氯离子浓度降低。然而,由于不锈钢钢筋钝化膜中存在 Cr、Ni 等元素, Cr 的氧化物在较低的 pH 条件下也可以稳定存在,因而不锈钢的钝化膜了更具保护性,在碳化和含氯的环境下不锈钢钢筋均表现出较好的耐蚀性^[119-121]。Freire 等^[119]发现,即使在含 10wt.%NaCl 的 pH=9 的碳化模拟混凝土孔隙液中,316 不锈钢钝化膜中 Cr 元素的比例增大,富含 Cr 的钝化膜使得不锈钢在碳化较为严重的条件下也免遭腐蚀。

在我国沿海地区,采用海砂建屋的现象非常普遍,海砂屋是高危险建筑物,海砂含有大量氯离子,会使钢筋发生电化学反应致锈蚀损坏,给建筑工程带来严重的安全隐患。混凝土结构又不可避免存在碳化,在碳化和氯离子的综合作用下更进一步的加剧了建筑物失效的速度。因此,本章采用不同 pH 的混凝土模拟液来模拟混凝土结构碳化的环境,并添加不同质量分数的氯离子来研究混凝土碳化和氯离子综合作用下耐蚀钢筋与 HRB400 钢筋的腐蚀行为的差异。

4.2 实验方法

4.2.1 实验材料及溶液

实验材料为南京钢铁股份有限公司生产的 HRB400 钢筋、1.5Cr、3Cr、5Cr 钢筋,其化学组成见表 3-1。采用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来模拟未碳化的混凝土孔隙液,采用不同摩尔浓度 NaOH、KOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaHCO_3 获得了 3 种模拟碳化的混凝土模拟液^[122],并在不同 pH 值得模拟液中并添加不同质量分数的 NaCl,来模拟混凝土中碳化含氯的腐蚀环境。

表 4-1 给出了不同 pH 的混凝土模拟液的配制方法,所有腐蚀溶液均采用去离子水及分析纯化学试剂配制,所配溶液均静置 24h 并校准 pH 值后使用。

表 4-1 不同 pH 值的模拟混凝土孔隙液的配制方法^[22]

pH	NaOH (mol/L)	KOH (mol/L)	Ca(OH) ₂ (mol/L)	NaHCO ₃ (mol/L)
12.6	0	0	过量饱和	0
11.6	0.6	0.2	0.001	0.84
10.6	0.6	0.2	0.001	1.16
9.6	0.6	0.2	0.001	4.39

4.2.2 电化学测试

电化学测试均采用 PARSTAT 2273 电化学工作站。选用标准的三电极体系，4 种钢试样为工作电极，铂片电极为对电极，参比电极为饱和甘汞参比电极（SCE）。工作电极线切割为 10mm × 10mm × 5mm 的方块，用环氧树脂封样保留 1cm²的工作面积。实验前，样品用水砂纸打磨至 2000#，并用酒精和去离子水清洗、吹干待用。

循环伏安曲线的测试由初始的 -1.5V (SCE) 正向扫描到至 1.0V (SCE) 后再回扫至初始电位，共进行 5 个扫描循环，扫描速率为 50mV/s。动电位扫描范围从阴极相对于开路电位 -250 mV 扫描到阳极方向，扫描速率为 1 mV/s，当阳极电流密度为 1mA/cm² 时停止扫描。电化学阻抗谱的测量在开路电位下进行，测试的频率范围为 100 kHz ~ 10 mHz，阻抗测量信号幅值为 10 mV 正弦波。测定结果利用 ZsimpWin 软件进行解析。Mott-Schottky 测试频率为 1000 Hz，扫描速率为 50 mV/s，扫描电位区间为 -1.0 V ~ +1.0 V (SCE)。实验温度为室温 (25±1°C)。

4.2.3 腐蚀失重

失重实验采用 50 mm × 25 mm × 3~4 mm 的挂片试样，每组平行样为 3 个，将加工好的试样用 150~800 号水砂纸逐级打磨，测量尺寸并称重。实验溶液为 pH=9.6 的混凝土模拟液+不同质量分数的 NaCl，实验时间为 120h，环境温度为 50°C，采用恒温水浴锅控制。采用失重法计算均匀腐蚀速率。

金属的腐蚀速率按照式 (4-1) 进行计算：

$$v = \frac{8.76 \times 10^4 \times W}{S \times t \times \rho} \quad (4-1)$$

式中， v 为腐蚀速率 (mm/a)， W 为失重 (g)， S 为样品表面积 (cm²)， ρ 为金属的密度 (g/cm³)， t 为试验时间 (h)。

腐蚀产物的去除按照《GBT16545-1996 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》的标准进行。用洗液(500ml HCl+500ml H₂O+3~10g 六次甲基四胺)超声波清洗3min 去除腐蚀产物、去离子水超声波清洗,再用丙酮清洗除水,吹干后观察,以排除残留溶液及腐蚀产物的影响。采用 D/max-rA 转靶多晶体 X 射线衍射仪(XRD) 分析锈蚀产物。实验仪器选用 Ultimal VX 射线衍射仪,测试选用 Cu 靶,管电压 40KV,管电流 40MA。扫描范围为 10°~100°,扫描速率设为 4°/min。通过机械法刮下钢筋表面的腐蚀产物,研磨成粉末状,粒度小于 10μm,以达到晶粒细小、无择优取向的条件。XRD 实验前将腐蚀产物粉末填充至玻璃板中,滴入丙酮,固定粉末。

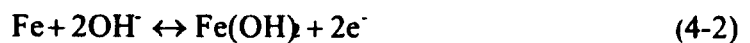
4.2.4 表面形貌观察

采用数码相机对样品进行宏观腐蚀形貌观察。取下小块具有代表性的试样,采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250)进行微观腐蚀形貌观察。采用 SEM 附带的能谱仪(EDS)分析腐蚀产物成分。

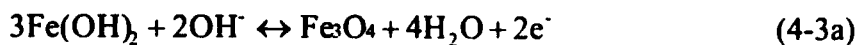
4.3 实验结果与讨论

4.3.1 循环伏安曲线

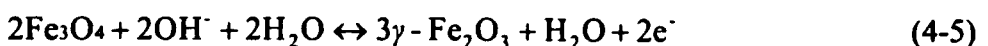
图 4-1 为钢筋电极在 pH=12.6 模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线,从图中可以看出随着循环次数的增大各种峰的强度均有所增强,但是峰的形状保持稳定,钢的循环伏安曲线存在 3 个氧化峰 A₁、A₂、A₃ 和三个还原峰 C₁、C₂、C₃。从 -1.5V 扫描到 -1.1V 时出现第一个氧化峰 A₁,对应的反应为^[98,122,124]:



当扫描到 -0.6V 时出现了明显的氧化峰 A₂,该峰表明钝化膜开始生成,反映了 Fe²⁺与不溶性的 Fe³⁺之间的转换^[98,123-125]:



在 -0.25-0.5V 之间存在一个宽大的钝化区间,此时内部致密的钝化膜与外部的钝化膜之间发生了 Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原反应^[122-124]:



在钝化区间内钢筋表面的钝化膜变得更加致密^[123]。从图中可以看出,随着

Cr元素含量的增加,钢的钝化区间增大。当电位正于0.6V时阳极电流密度剧增,进入析氧(oxygen evolution)过程控制。

负向扫描出现了三个还原峰,其中在 C_1 处的还原峰可能与形成含钙层有关[67]。第二个还原峰 C_2 与氧化峰 A_2 是相互对应的。 C_3 还原峰可能与 Fe_3O_4 转换为 $Fe(OH)_2$ 相关。电位继续负移,体系进入析氢(hydrogen evolution)过程控制阶段。

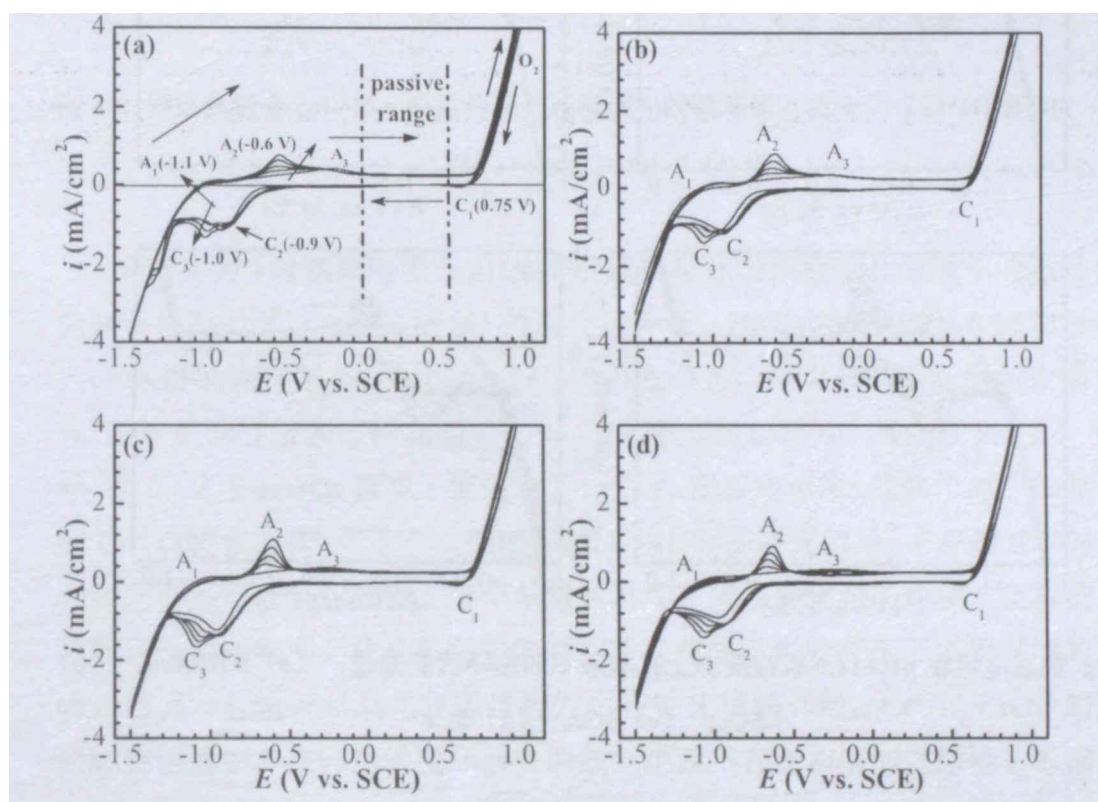


图 4-1 钢筋电极在 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线: (a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

图 4-2 为 4 种钢筋电极在 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线,氧化还原峰的位置和 pH=12.6 的混凝土模拟液中的循环伏安曲线基本一致,但是由于模拟液的碱度降低,溶液中 OH^- 离子含量减少, A_2 峰的强度明显降低,钝化膜中生成的 Fe_3O_4 的含量减少。 $-0.3V$ 处的 A_3 峰的强度则明显增高, A_3 峰的增强可能与内部形成致密的钝化膜中 Fe_3O_4 的有关[123,126]。电位为 0V 时的电流密度 i_{0V} 是钝化膜耐蚀性能的指标, i_{0V} 越大,对应的钝化膜的耐蚀性越差,钢筋腐蚀的概率也越大[127]。随着 pH 的降低, i_{0V} 增大,钝化膜形成的稳定电位区间正移并减小,在 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液中钢筋形成致密稳定钝化膜的可能性减小,钢筋的耐蚀性下降。

阴极的回扫曲线只出现了 C_1 和 C_2 两个峰,在 $-0.8V \sim -1.2V$ 的电位区间存在

阴极电流密度平台，这是因为受到溶液中氧还原反应的强烈影响，水中溶解氧的还原反应电流在-0.6V的时候已经达到极限电流，强烈的电流覆盖掉了 $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe$ 的电化学还原过程的信号。

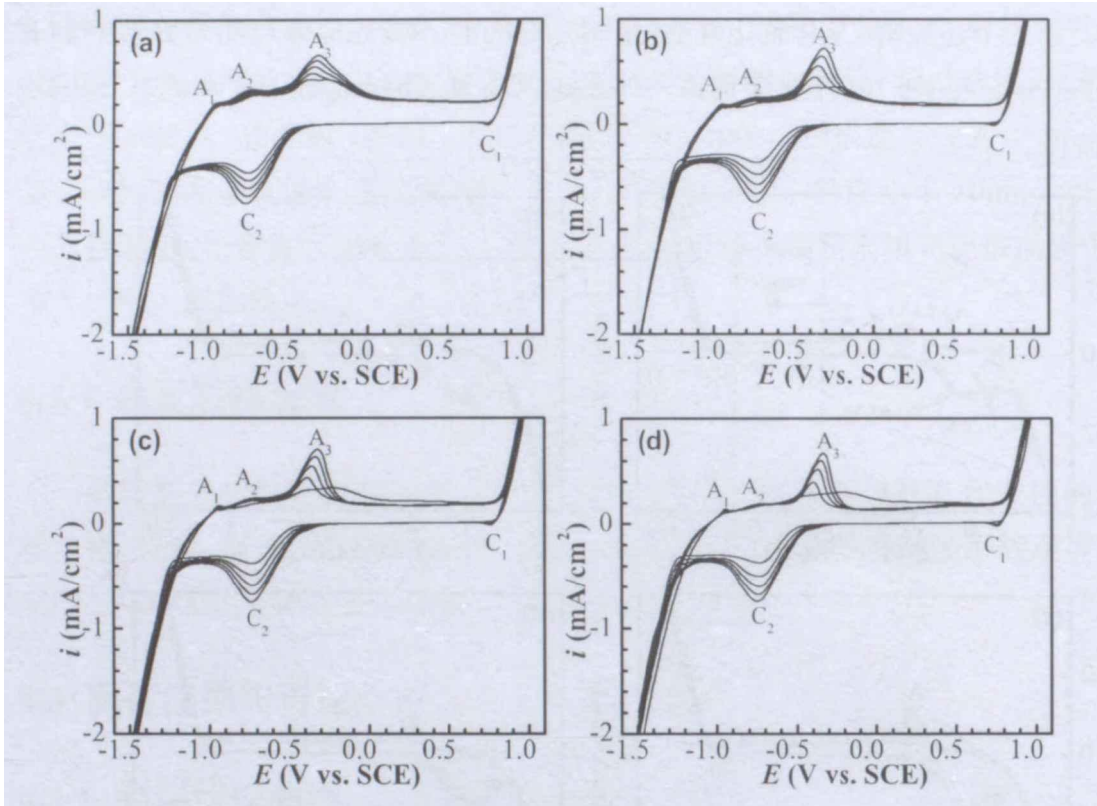
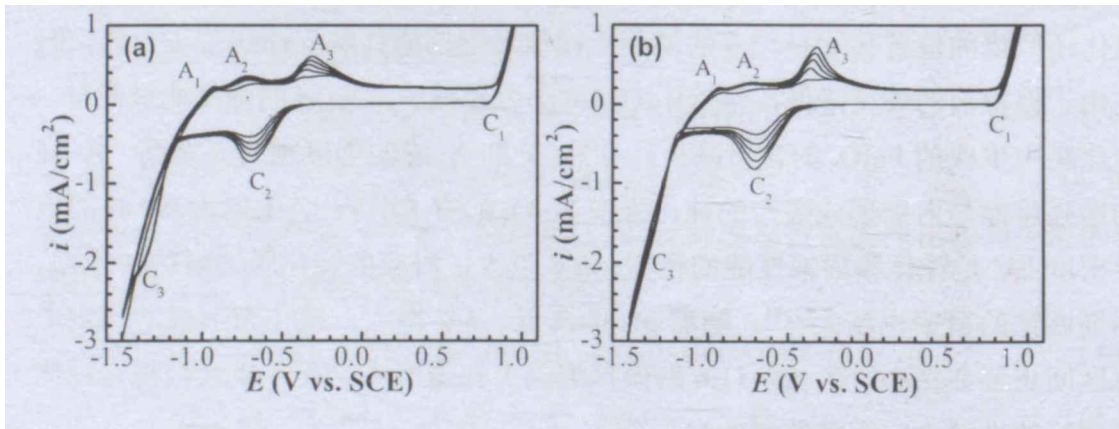


图 4-2 钢筋电极在 pH=11.6 模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

图4-3为4种钢筋电极在 pH=10.6 的模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线，氧化还原峰的位置和 pH=11.6 的模拟液中的循环伏安曲线一致，但是 A₃ 峰与 C₂ 峰的强度相比 pH=11.6 的略有降低。在 pH=10.6 的混凝土模拟液中钢筋钝化膜稳定性降低。



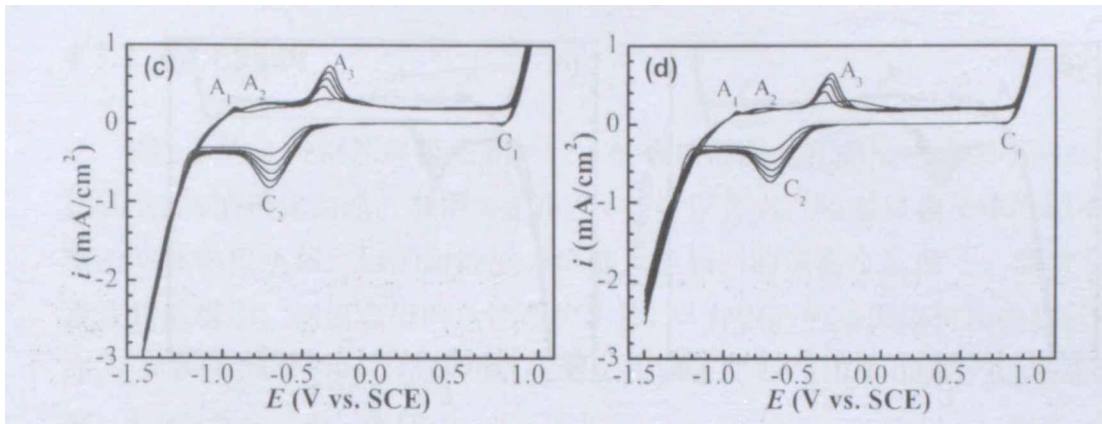
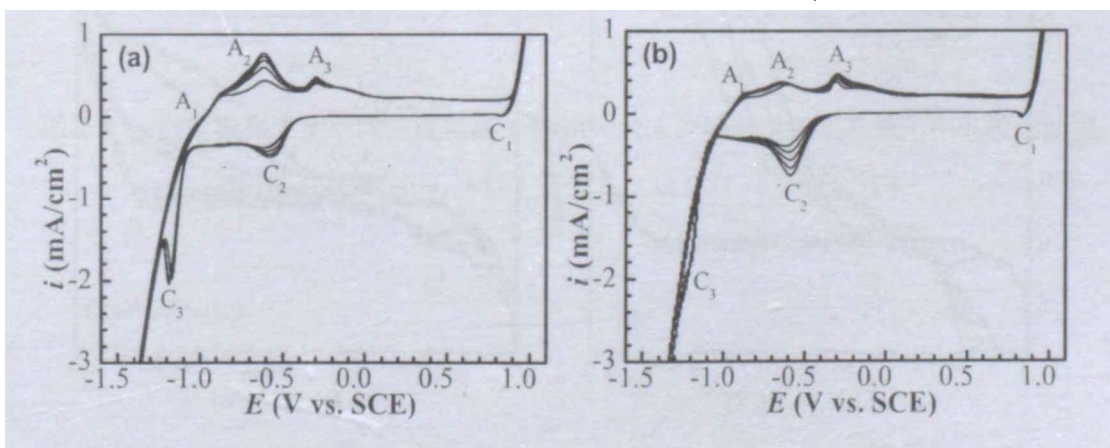


图 4-3 钢筋电极在 pH=10.6 模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

图 4-4 为 4 种钢筋电极在 pH=9.6 的模拟碳化的混凝土孔隙液中的循环伏安曲线。从图中可以看出，随 pH 的进一步降低，HRB400 钢筋的 A₂ 峰的强度增大，A₃ 峰的强度减小，阴极峰位 C₃ 的强度增大，说明 HRB400 钢筋表面主要存在 Fe 的活性溶解过程。随着钢中 Cr 元素含量的增加，A₂ 峰的强度小于 A₃ 峰，在 0.6V 左右 3Cr 和 5Cr 钢出现了一个 A₄ 阳极电流峰，此峰位对应的是 Cr³⁺ 到 Cr⁶⁺ 的转变过程^[116,128-130]。根据文献^[128-130]的研究结果，Cr³⁺ 到 Cr⁶⁺ 的转变存在两个不同的氧化过程：一个是氧化过程发生在钝化膜的内层，生成的 Cr⁶⁺ 会保留在钝化膜中，并且在回扫的循环伏安曲线上也会存在于之相对应的还原峰；而另一种情况是氧化还原过程发生在钝化膜的外层，Cr⁶⁺ 以 CrO₄²⁻ 的形式溶解到溶液中，在回扫的循环伏安曲线上也就不存在相应的还原峰。根据以上分析，图 4-4 中的 A₄ 峰应为 Cr³⁺ 氧化为 CrO₄²⁻ 的转变。Cr³⁺ 是不锈钢钝化膜自修复和稳定性的关键因素，所以上述转变过程是不利于钝化膜稳定的，这也说明在 pH=9.6 的混凝土模拟中钢筋电极已经很难形成具有保护性的钝化膜。



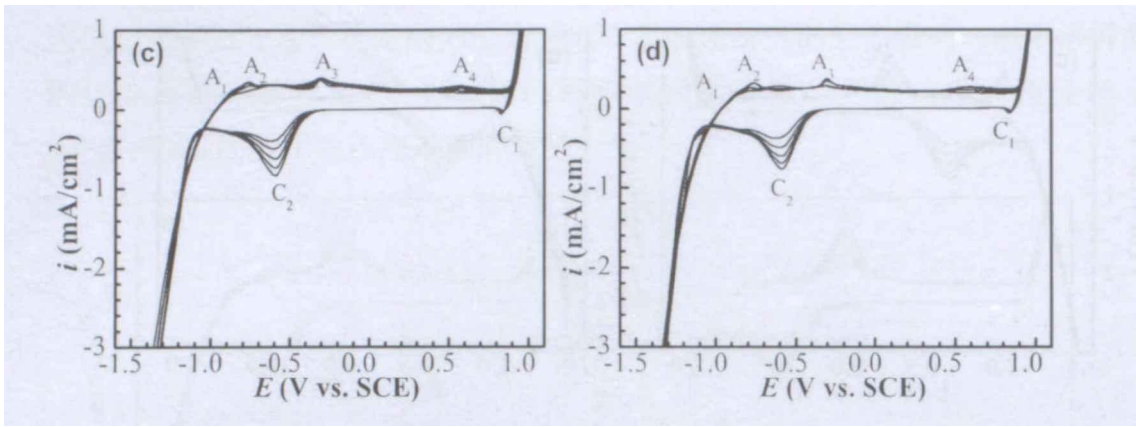


图 4-4 钢筋电极在 pH 9.6 模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

图 4-5 为添加一定量的氯离子后的钢筋在 pH=12.6 模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线。从图 4-5 (a) 可以看出, 5Cr 钢筋在添加 0.1wt.%NaCl 后循环伏安曲线和图 4-1 中不含氯离子的曲线没有显著差异, 当氯离子浓度为 0.5wt.% 时, 循环伏安曲线钝化区间减小, 阳极电流极大增大, 循环伏安曲线的形状发生了明显改变, 氧化还原峰已不存在, 当氯离子浓度增大到 1wt.%, 电流密度进一步增大, 说明氯离子浓度的增大破坏了钝化膜的形成过程。从图 4-5 (b) 中可以看出, 当氯离子浓度恒定在 0.1wt.% 时, 3Cr 和 5Cr 钢筋的循环伏安曲线的形状与不含氯离子的没有明显区别, 随着钢筋中 Cr 元素含量的降低, 钢筋的循环伏安曲线中阳极扫描曲线左移并且电流密度显著增大, 这说明 Cr 元素的添加可以提高钢筋抗氯离子侵蚀的能力和促进钢筋钝化膜的稳定。在碳化的混凝土模拟液中 Cr 元素也具有相似的结果, 这里没有给出, 后面将会更加详细的阐述氯离子对钢筋钝化膜的影响机制。

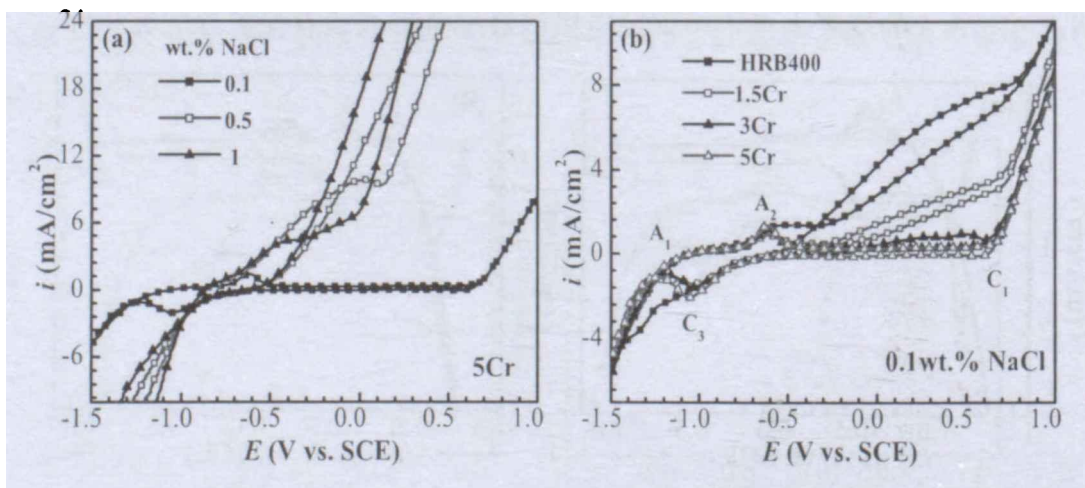


图 4-5 钢筋电极在含氯的 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中的循环伏安曲线：(a) 5Cr, (b) 0.1wt.% NaCl

4.3.2 极化曲线

图 4-6 为 4 种钢筋电极在 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中添加不同质量分数的 NaCl 的极化曲线。从图 4-6 和表 4-2 可以看出, 随着氯离子浓度的增加, 钢的点蚀电位负移, 钢的耐蚀能力降低。在相同的氯离子浓度下, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋电极的点蚀电位正移, 4 种钢筋的点蚀电位由高到低的顺序为 5Cr> 3Cr> 1.5Cr> HRB400, 说明在相同条件下, HRB400 的点蚀敏感性最高, 1.5Cr 次之, 5Cr 最低。

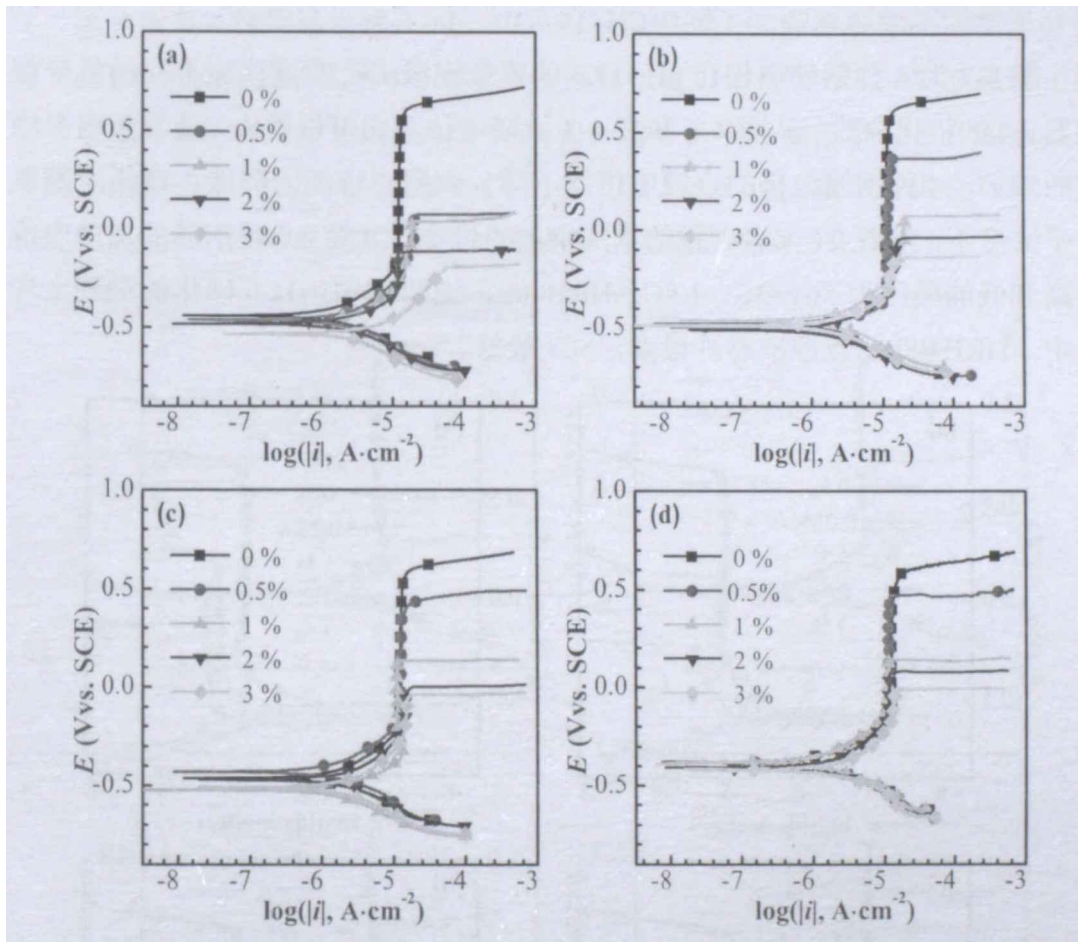


图 4-6 钢筋电极在添加不同浓度氯离子的 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中的极化曲线:
(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 4-2 钢筋电极在 pH=12.6+不同氯离子模拟混凝土孔隙液中的电化学参数

NaCl (wt.%)	点蚀电位 E_b (mV _{SCE})			
	HRB400	1.5Cr	3Cr	5Cr
0	606	606	606	605
0.5	59	357	426	467
1	35	49	114	138
2	-139	-3	-1	84
3	-195	-159	-42	-6

图 4-7 为 4 种钢筋电极在 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液添加不同质量分数的 NaCl 的极化曲线。从图 4-7 和表 4-3 点蚀电位对比可以看出，随着氯离子浓度的增加，4 种钢筋电极的点蚀电位均下降，钢耐点蚀能力降低。在相同的氯离子浓度下，随着 Cr 元素含量的增加钢的点蚀电位正移，4 种钢筋的点蚀电位由高到低的顺序为 5Cr>3Cr>1.5Cr>HRB400，说明在 pH=11.6 碳化的混凝土环境中，HRB400 的点蚀敏感性最高，5Cr 最低。

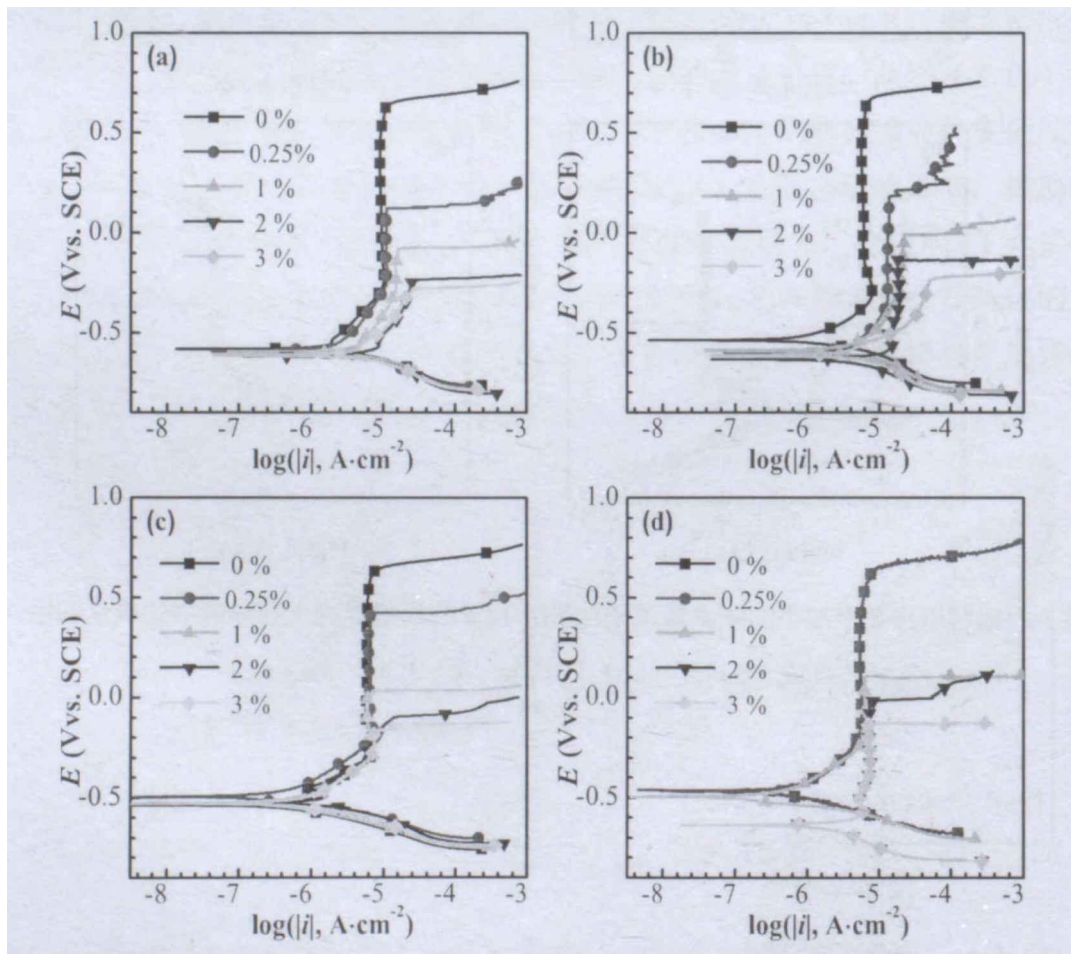


图 4-7 钢筋电极在添加不同浓度氯离子的 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液中的极化曲线：

(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 4-3 钢筋电极在 pH=11.6+不同氯离子浓度模拟混凝土孔隙液中的点蚀电位

NaCl (wt.%)	点蚀电位 E_b (mV _{SCE})			
	HRB400	1.5Cr	3Cr	5Cr
0	645	655	655	655
0.25	115	190	413	654
0.5	-79	-11	31	109
1	-248	-170	-111	-38
2	-284	-233	-145	-121

图 4-8 为 4 种钢筋电极在 pH=10.6 的模拟混凝土孔隙液添加不同质量分数的 NaCl 的极化曲线。从图 4-8 和表 4-4 点蚀电位对比可以看出，随着氯离子浓度的增加，4 种钢的点蚀电位均下降较 pH=12.6 未碳化模拟混凝土孔隙液显著下降，钢耐点蚀能力降低。当 NaCl 的浓度为 1wt.% 时，除 5Cr 钢筋存在一定的钝化区间，HRB400 钢筋、1.5Cr 和 3Cr 钢筋均表现为活化腐蚀。

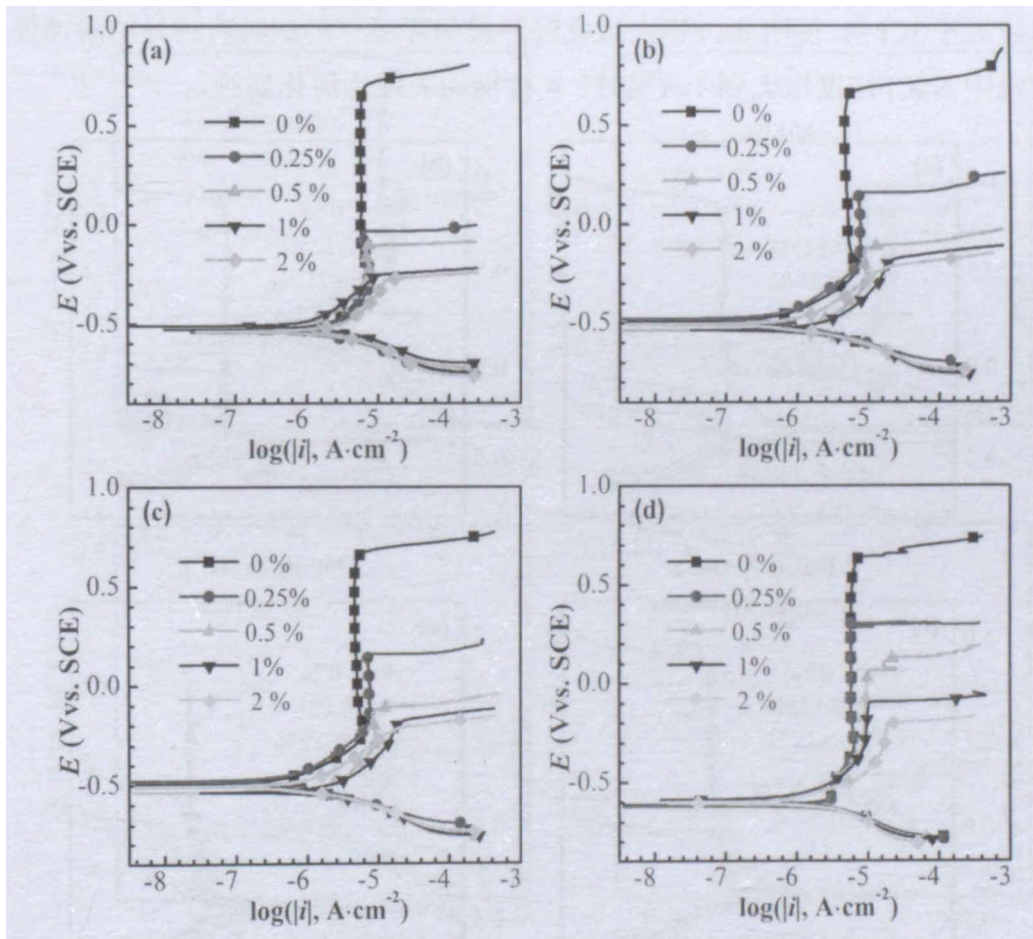


图 4-8 钢筋电极在添加不同浓度氯离子的 pH=10.6 的模拟混凝土孔隙液中的极化曲线：

(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 4-4 钢筋电极在 pH=10.6+不同氯离子浓度模拟混凝土孔隙液中的点蚀电位

NaCl (wt.%)	点蚀电位 E_b (mV _{SCE})			
	HRB400	1.5Cr	3Cr	5Cr
0	709	634	665	626
0.25	-32	154	170	254
0.5	-121	-120	-116	101
1	活化	活化	活化	-86
2	活化	活化	活化	活化

图 4-9 为 4 种钢筋电极在 pH=9.6 的模拟混凝土孔隙液添加不同质量分数的 NaCl 的极化曲线。从图 4-9 和表 4-5 中可以看出, 钢筋电极的极化曲线均存在活化钝化过度区。随着氯离子浓度的增大, 极化曲线向右下方移动, 说明钢耐蚀性显著降低。当溶液中 NaCl 浓度增大到 0.5wt.% 时, HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋表现为活化腐蚀状态, 3Cr 和 5Cr 钢存在一定的钝化区间, 且 5Cr 钢的点蚀电位高于 3Cr 钢, 说明 5Cr 钢在碳化较严重的环境下仍然具有较好的耐蚀性。当溶液中 NaCl 浓度增大到 1wt.% 时, 4 种钢均表现为活化腐蚀。

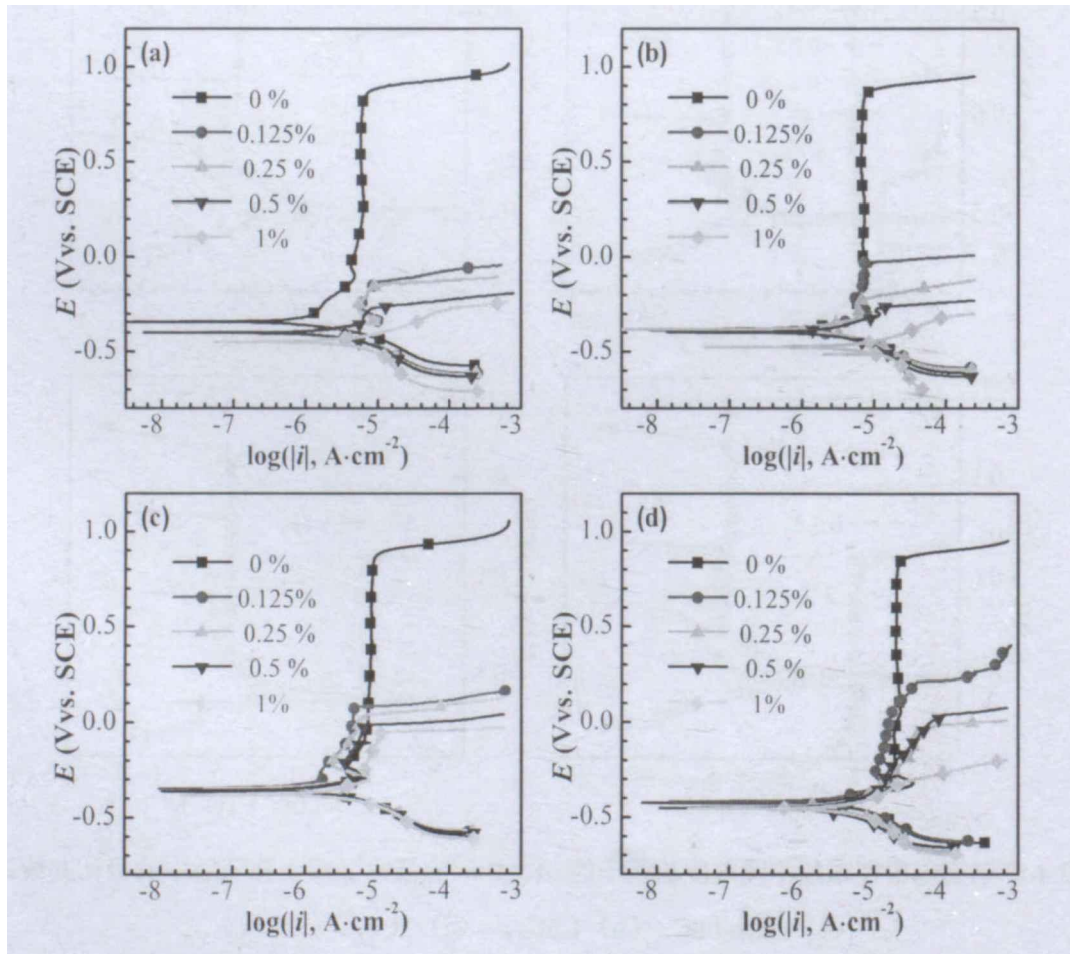


图 4-9 钢筋电极在添加不同浓度氯离子的 pH=9.6 的模拟混凝土孔隙液中的极化曲线:(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 4-5 钢筋电极在 pH=9.6+不同氯离子浓度模拟混凝土孔隙液中的点蚀电位

NaCl (wt.%)	点蚀电位 E_p (mV _{SCE})			
	HRB400	1.5Cr	3Cr	5Cr
0	870	870	870	870
0.125	活化	-37	67	216
0.25	活化	-226	19	44
0.5	活化	活化	-31	-21
1	活化	活化	活化	活化

为了对比在不同碳化 pH 条件下 4 种钢筋电极腐蚀行为的差异, 图 4-10 给出了当氯离子浓度为 1wt.%NaCl 时钢筋在测量的 pH 下的极化曲线对比图, 从图中可以看出随着 pH 的降低, 钢筋电极的点蚀电位降低, 说明钢筋抵抗点蚀的能力下降, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋电极的点蚀电位不同程度的正移, 5Cr 钢筋作用最为显著。

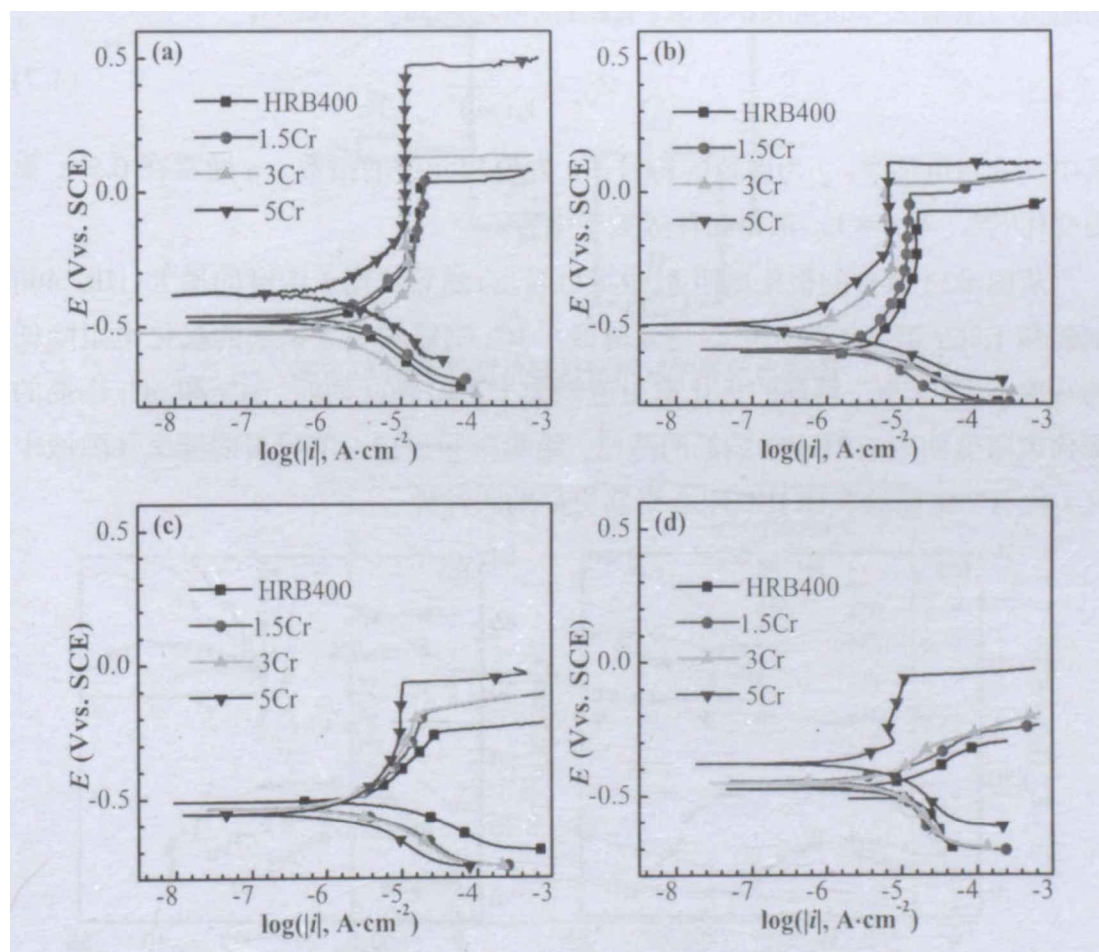


图 4-10 钢筋电极在模拟混凝土孔隙液中添加 1wt.% NaCl 的极化曲线: (a) pH=12.6, (b) pH=11.6, (c) pH=10.6, (d) pH=9.6

4.3.3 电化学阻抗谱

图 4-11 为钢筋电极在含不同浓度 NaCl 的 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱的 Nyquist 图。可以看出，随着模拟溶液中氯离子浓度的增大，容抗弧半径减小，这说明钢筋的耐蚀性降低。采用图 4-12 所示的等效电路拟合了在不同氯离子浓度下 4 种钢筋的极化电阻 R_p ^[131,132]，图中 R_s 为溶液电阻， R_p 为极化电阻， R_p 包括电荷传递电阻 R_{ct} 和钝化膜电阻 R_f ^[131,132]。 Q_{dl} 为常相元件。图 4-12 的总阻抗 Z 可写为：

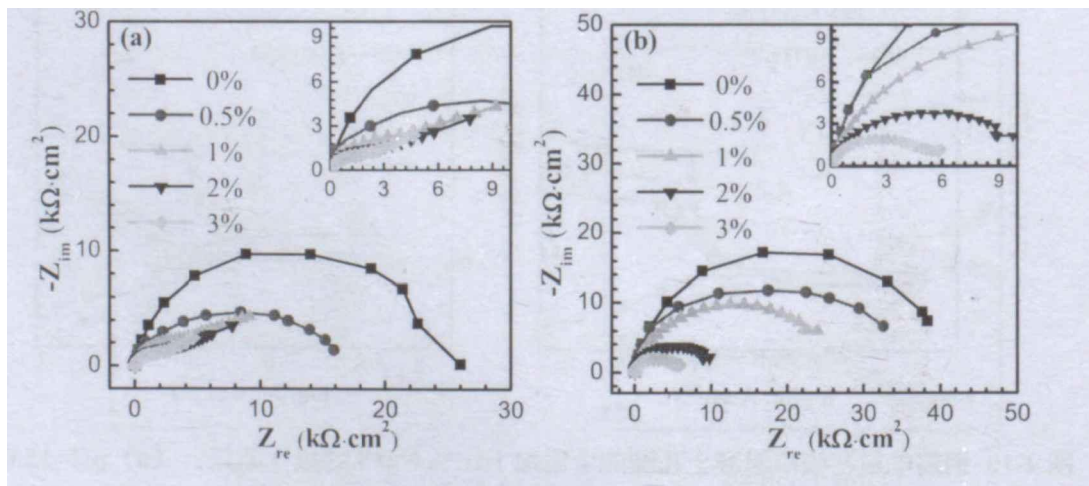
$$Z = R_s + \frac{1}{Z_{Q_{dl}} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{1}{Z_{Q_r} + \frac{1}{R_f}}}} \quad (4-6)$$

通常，双电层的电容因为电极表面的粗糙并不是理想的电容元件，双电层的阻抗与激励信号的角频率有关，该阻抗可写成如下形式^[133]：

$$Z_{Q_a} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4-7)$$

其中， ω 为角频率， j 为虚数的符号， n 为恒相元件的指数。 n 通常在 0.5~1 范围变化^[134]。当 $n = 1$ ，常相元件等效于电容。

从图 4-13 拟合的极化电阻 R_p 中可以看出，随着氯离子浓度的增大，HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋的极化电阻逐渐降低，3Cr 钢筋和 5Cr 钢筋的极化电阻降低的幅度不大。1.5Cr 钢筋的极化电阻值略大于 HRB400 钢筋，3Cr 和 5Cr 钢筋的极化电阻值约为 HRB400 钢筋的两倍，说明在 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中 3Cr 和 5Cr 钢筋具有比 HRB400 钢筋更好的耐蚀性。



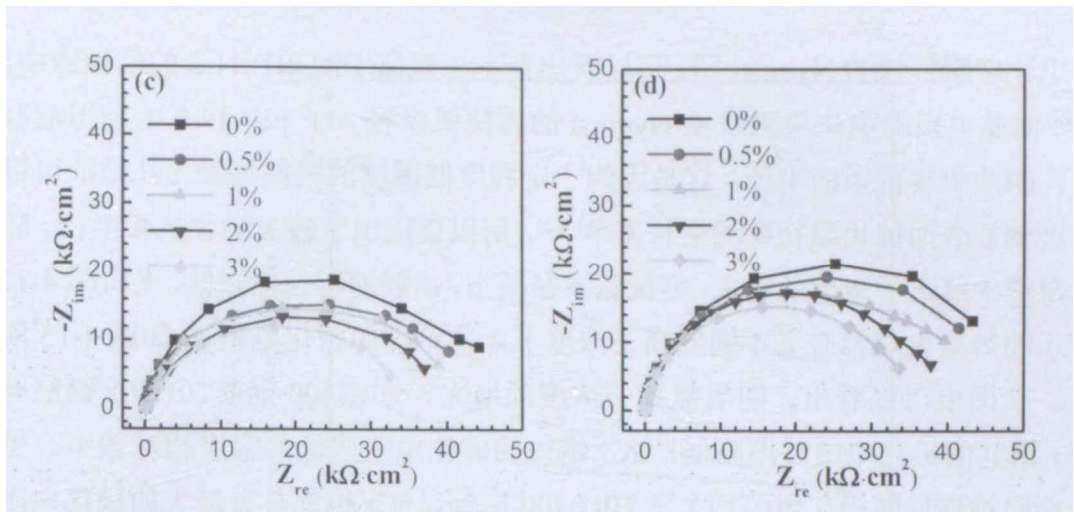


图 4-11 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH =12.6 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱 Nyquist 图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

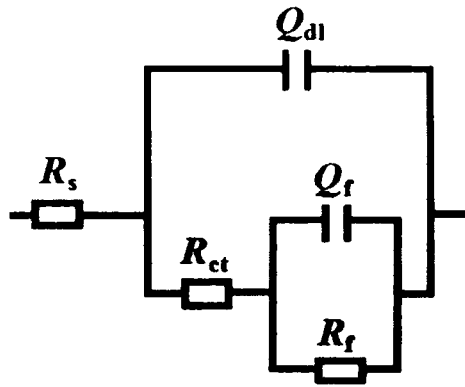


图 4-12 电化学阻抗谱拟合采用的等效电路图

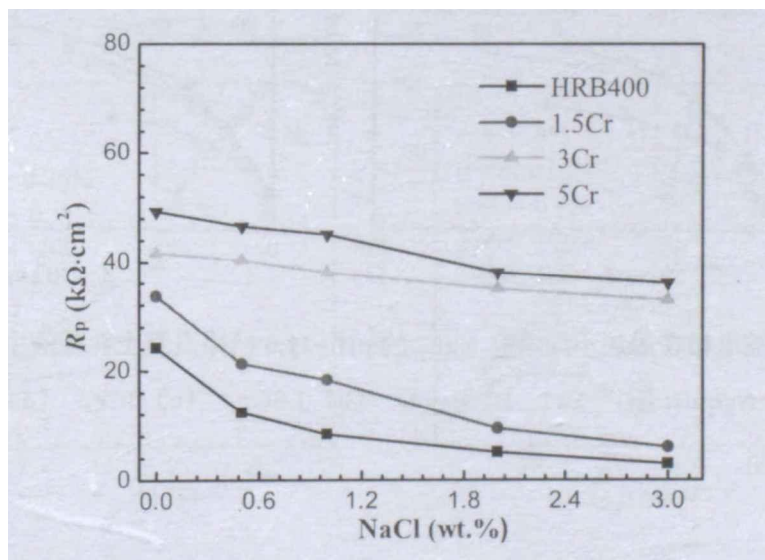


图 4-13 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH =12.6 模拟混凝土孔隙液中的 R_p 值

图 4-14 为钢筋电极在含不同浓度的 NaCl 的 pH=11.6 模拟混凝土孔隙液中

的电化学阻抗谱的 Nyquist 图。可以看出在不含氯离子的 pH=11.6 的模拟液中，4 种钢筋电极的电化学阻抗谱 Nyquist 的容抗弧半径大于 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中容抗弧的半径，这是因为一定程度低碱度的模拟混凝土孔隙液可以促进钢筋表面钝化膜初期的生长速率^[112]，所以表现出了较大的容抗弧半径。随着溶液中氯离子浓度的增大，容抗弧半径减小，钢筋的耐蚀性降低。采用图 4-12 所示的等效电路拟合了不同氯离子浓度下 4 种钢筋的极化电阻 R_p 如图 4-15 所示，从图中可以看出，随着氯离子浓度的增大，HRB400 钢筋、1.5Cr 钢筋和 3Cr 钢筋的极化电阻逐渐降低，5Cr 钢筋的极化电阻降低的幅度相对较小。低合金耐蚀钢筋的极化电阻均大于 HRB400 钢筋，5Cr 钢筋具有最大的极化电阻值，5Cr 钢筋在碳化的 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液中也具有优异的耐蚀性。

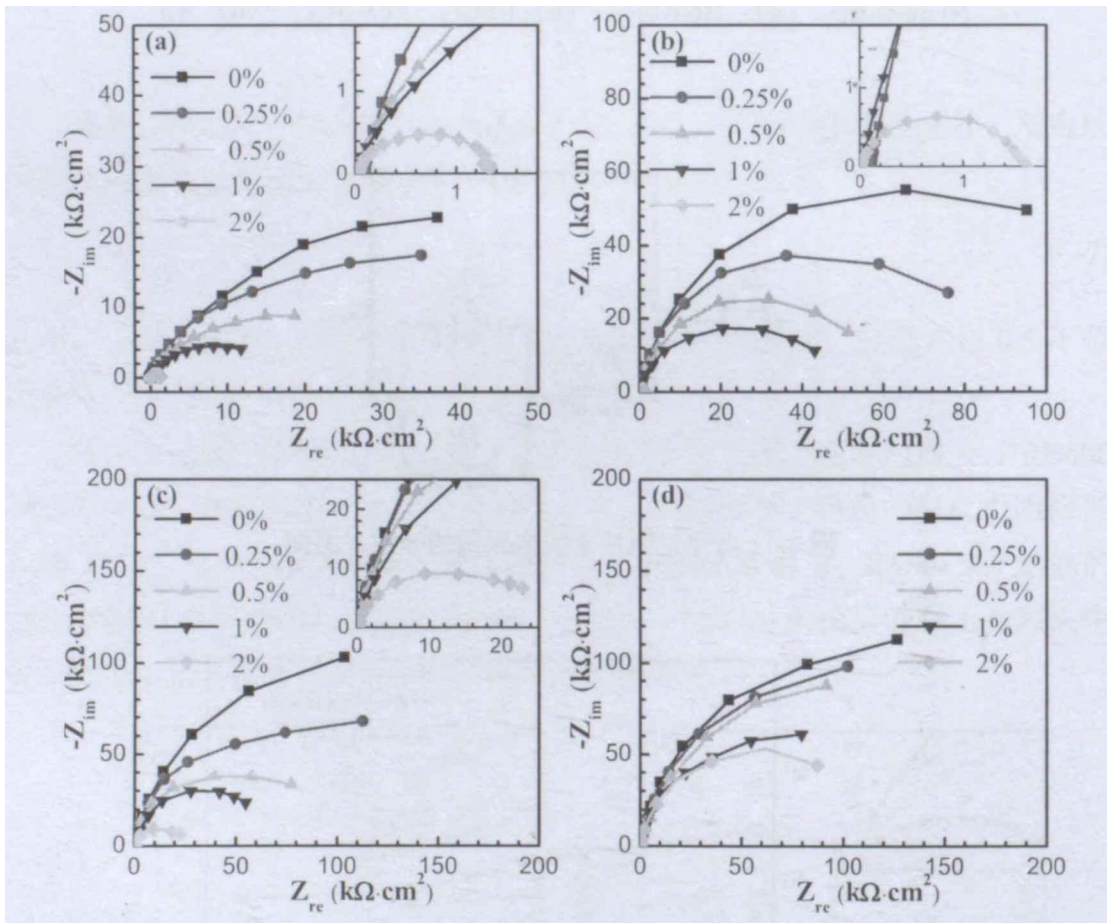


图 4-15 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH=11.6 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱 Nyquist 图：(a) HRB400，(b) 1.5Cr，(c) 3Cr，(d) 5Cr

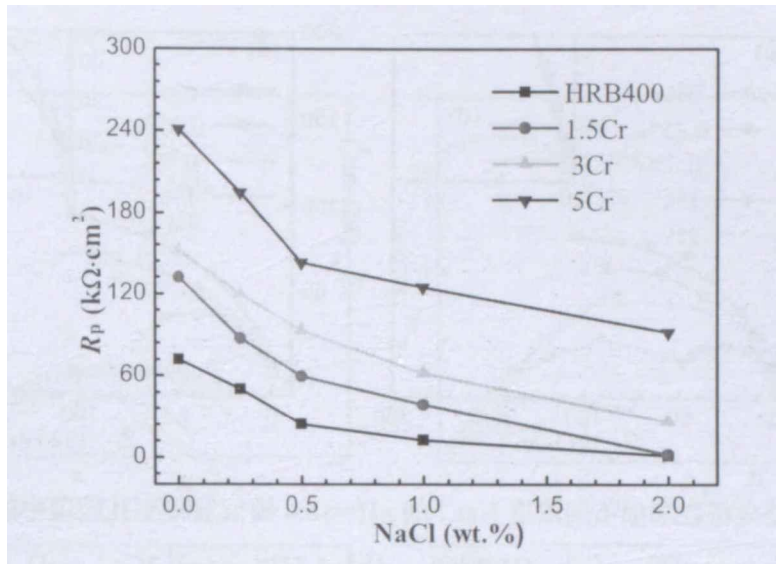
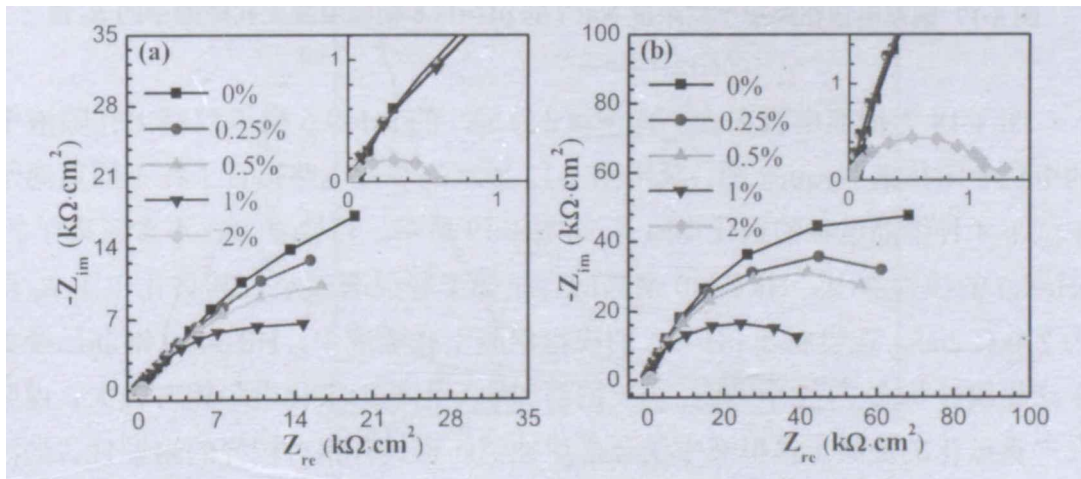


图 4-15 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH=11.6 模拟混凝土孔隙液中的 R_p 值

图 4-16 为钢筋电极在含不同浓度的 NaCl 的 pH=10.6 模拟碳化混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱的 Nyquist 图。可以看出在不含氯离子的 pH=10.6 的模拟液中，4 种钢筋的电化学阻抗谱 Nyquist 图的容抗弧半径也大于 pH=12.6 模拟混凝土孔隙液中容抗弧的半径，这与 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液中的结果类似，一定程度低碱度的混凝土模拟液可以促进钢筋表面钝化膜的生长速率，所以表现出了较大的容抗弧半径。随着溶液中氯离子浓度的增大，容抗弧半径减小，钢筋的耐蚀性降低。采用图 4-12 所示的等效电路拟合了在不同氯离子浓度下 4 种钢筋的极化电阻 R_p 如图 4-17 所示，从图中可以看出，随着氯离子浓度的增大，钢筋的极化电阻 R_p 减小，低合金耐蚀钢筋的极化电阻值均大于 HRB400 钢筋，5Cr 钢筋具有最大的 R_p 值。



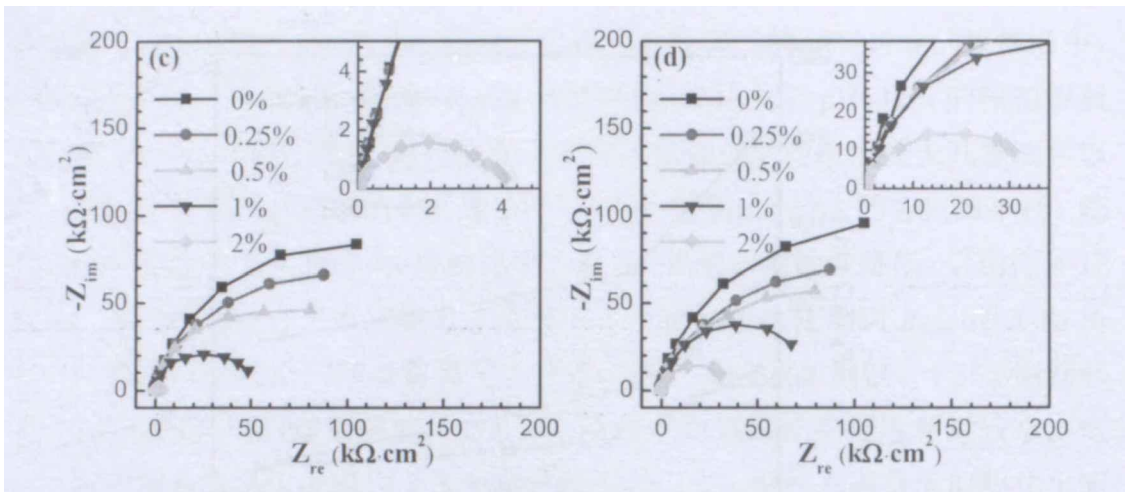


图 4-16 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH=10.6 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱 Nyquist 图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

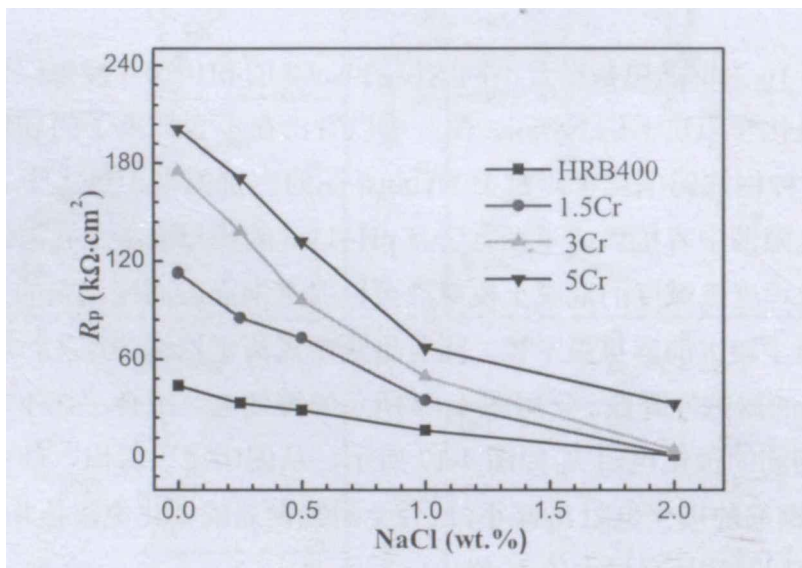


图 4-17 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH=11.6 模拟混凝土孔隙液中的 R_p 值

图 4-18 为钢筋电极在含不同浓度的 NaCl 的 pH=9.6 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱 Nyquist 图。采用图 4-12 所示的等效电路拟合了在不同氯离子浓度下 4 种钢筋电极的极化电阻 R_p 如图 4-19 所示。可以看出在不含氯离子的 pH=9.6 的模拟液中，HRB400 钢筋的容抗弧半径显著减小，其极化电阻 R_p 仅为 $2.4\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，这说明在 pH=9.6 的模拟混凝土孔隙液中，HRB400 钢筋已经处于活化腐蚀状态，1.5Cr 钢筋、3Cr 钢筋和 5Cr 钢筋的极化电阻相对较大，说明在严重碳化的混凝土模拟液中低合金耐蚀钢筋也具有相对较好的耐蚀性。当溶液中添加氯离子后，HRB400 钢筋的容抗弧半径变化不大，低合金耐蚀钢筋的极化电阻随着溶液中氯离子含量的增加而显著降低，当溶液中氯离子浓度达到 1wt.%NaCl 时，4 种钢筋的 R_p 降低到了同一数量级，均表现为活化腐蚀，这和

极化曲线的测量结果是一致的。

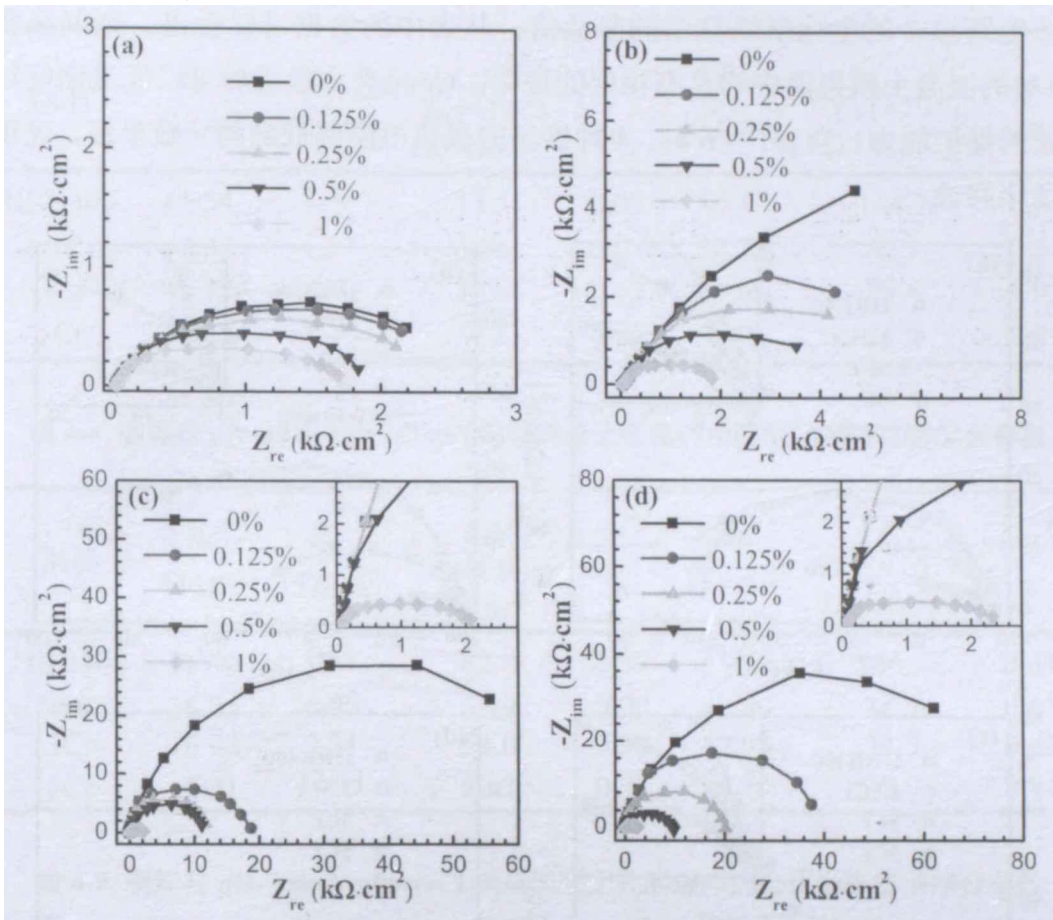


图 4-18 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH=9.6 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱的 Nyquist 图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

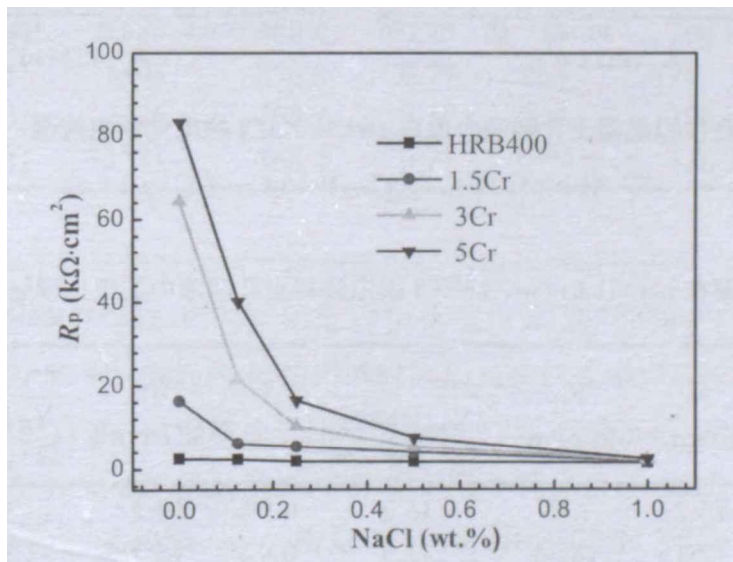


图 4-19 钢筋电极在添加不同浓度 NaCl 的 pH=9.6 模拟混凝土孔隙液中的 R_p 值

图 4-20 为 4 种钢筋电极在测量的 4 个 pH 下在含 1wt.% NaCl 的模拟混凝

土孔隙液中的电化学阻抗谱的 Nyquist 对比图。表 4-6~表 4-9 为采用图 4-12 的等效电路拟合的电化学阻抗谱的参数值。从表中的数据可以看出，钢筋在含 1wt.% 的混凝土模拟液中均具有相似的规律，Cr 元素含量增加可以促进钢筋钝化膜的保护能力。当 pH=9.6 时，4 种钢筋的极化电阻降低到同一数量级，表现为活化腐蚀。

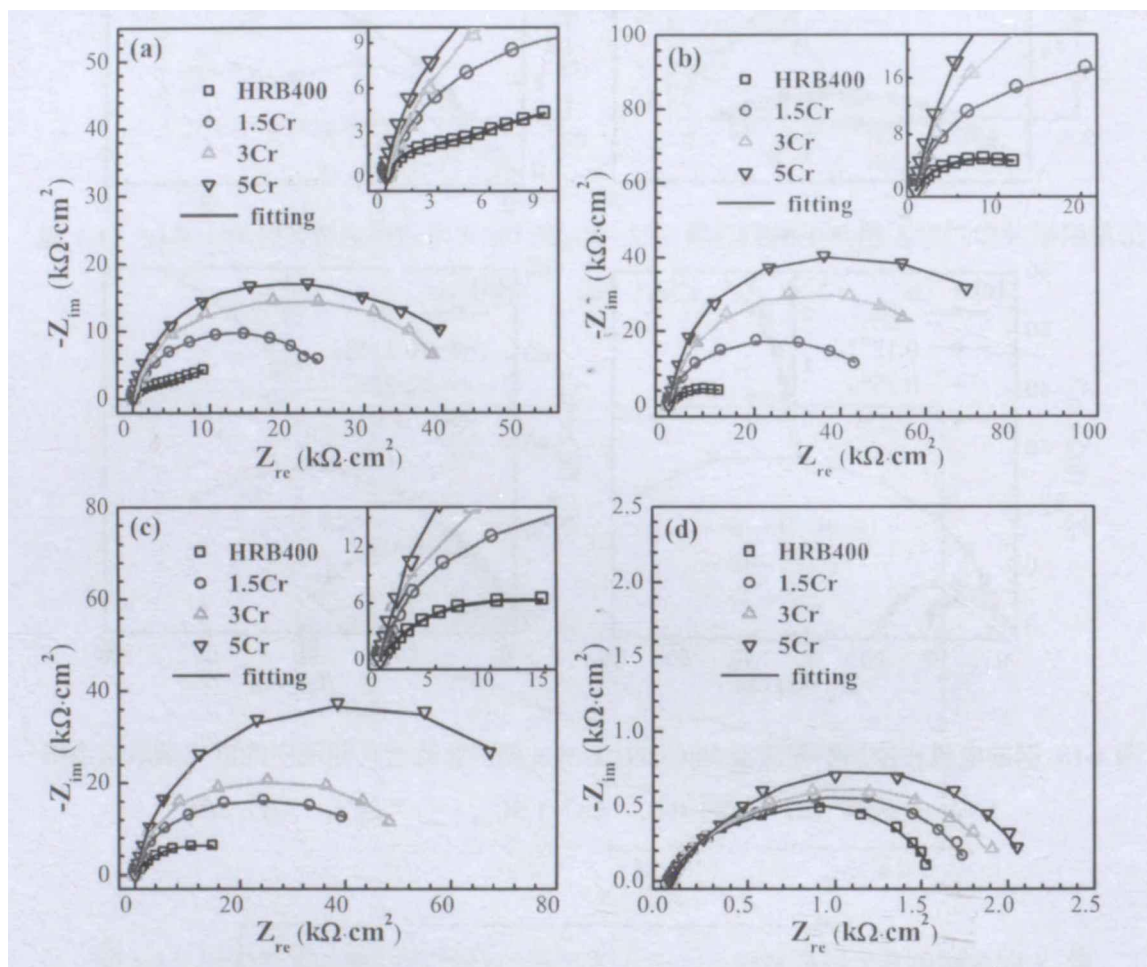


图 4-20 钢筋在模拟混凝土孔隙液中添加 1wt.% NaCl 的电化学阻抗谱：(a) pH 12.6, (b) pH 11.6, (c) pH 10.6, (d) pH 9.6

表 4-6 钢筋在 pH=12.6+1wt.%NaCl 模拟混凝土孔溶液中的电化学阻抗谱拟合参数

钢筋	$R_s,$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct},$ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{dl},$		$R_f,$ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f,$	
			$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
HRB400	15.23	7.80	36.2	0.92	10.32	35.1	0.62
1.5Cr	15.15	18.31	31.9	0.92	15.78	33.4	0.68
3Cr	15.12	24.20	26.5	0.92	23.72	29.8	0.91
5Cr	15.13	26.35	25.3	0.92	28.12	26.5	0.91

表 4-7 钢筋在 pH=11.6+1wt.%NaCl 模拟混凝土孔溶液中的电化学阻抗谱拟合参数

钢筋	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl}		R_f , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f	
			$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
HRB400	15.34	2.48	73.5	0.92	14.15	144.7	0.54
1.5Cr	15.35	4.57	66.1	0.93	38.24	69.1	0.91
3Cr	15.12	18.73	57.8	0.93	47.40	29.8	0.92
5Cr	16.33	20.21	51.5	0.93	70.06	22.9	0.92

表 4-8 钢筋在 pH=10.6+1wt.%NaCl 模拟混凝土孔溶液中的电化学阻抗谱拟合参数

钢筋	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl}		R_f , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f	
			$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
HRB400	16.86	1.41	82.6	0.89	21.71	186.7	0.64
1.5Cr	16.25	6.90	55.9	0.90	40.60	36.9	0.67
3Cr	16.02	9.31	54.0	0.90	42.93	34.5	0.80
5Cr	16.11	12.11	52.2	0.91	54.72	28.9	0.84

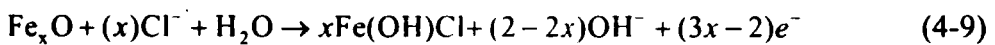
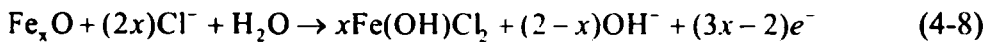
表 4-9 钢筋在 pH=9.6+1wt.%NaCl 模拟混凝土孔溶液中的电化学阻抗谱拟合参数

钢筋	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl}		R_f , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_f	
			$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n		$Y_0 (\times 10^{-6})$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
HRB400	4.32	1123	388.4	0.76	411	208.6	0.59
1.5Cr	4.31	1303	376.8	0.77	465	201.7	0.59
3Cr	4.31	1426	368.7	0.77	714	196.8	0.66
5Cr	4.31	1521	366.4	0.77	1043	186.2	0.67

为对比研究不同浸泡时间后 4 种钢筋电极的电化学阻抗谱行为的差异，图 4-21 给出了 4 种钢筋电极在浸泡 300h 内极化电阻 R_p 随时间的变化关系。当 pH=12.6 时，3Cr 和 5Cr 钢筋的 R_p 随浸泡时间的延长快速增大，一般认为钢筋的 R_p 大于 $2.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时钢筋处于钝化状态^[89,109,110]，在 48h 后 3Cr 钢筋和 5Cr 钢筋的 R_p 稳定在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的数量级，说明钢筋处于钝化状态。HRB400 和 1.5Cr 钢筋的极化电阻稳定在 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的数量级，说明 HRB400 和 1.5Cr 钢筋处于活化腐蚀状态。pH=11.6 时，3Cr 和 5Cr 钢筋的 $R_p > 2.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，钢筋也处于钝态，当 pH=10.6 时，只有 5Cr 表现为钝态。当 pH=9.6 时，4 种钢筋的 R_p 均降低到 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的数量级，表现为活化腐蚀状态，这与循环伏安曲线和极化曲线

的测量结果是一致的。

Ghods 等^[135]通过 XPS 的研究发现, 在含氯离子饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中, 碳钢内层钝化膜的 Fe^{2+} 会转化为 Fe^{3+} , 这种转化使得内层的 Fe^{2+} 的含量降低, 使得钝化膜保护能力减弱。根据 Ghods 等人的研究结果, 当氯离子从外层的 Fe^{3+} 的钝化膜表面扩散到内层的 Fe^{3+} 的表面的量足够多时, 使得部分 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的氧化物或者氢氧化物, 钝化膜内层 Fe^{2+} 的数量减少。这种氯离子导致的 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 的过程可以单独发生也可以通过下面的反应式同时发生:



$\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 和 FeCl_3 都是不稳定的物质, 反应过程也不稳定, 他们会接着形成 Fe^{3+} 的氧化物和自由氯离子。

另外, Gunay 等^[136]通过 EELS 研究碳钢在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中钝化膜的组成, 他们研究进一步证实碳钢钢筋钝化膜的内层是由 FeO 组成, 外层是由 Fe_3O_4 组成 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)。当存在氯离子的时候, 钝化膜的中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值增大, 这使得钝化膜内外层的差异消失。钢筋钝化一般认为是由于内层氧化不充分的 Fe^{2+} 的氧化物层主导的, 氯离子的存在主要影响钝化膜的内层氧化物, 使得内层氧化物的含量降低, 钢筋的钝化膜稳定性下降, 从而导致腐蚀的发生, 这与循环伏安曲线的测量结果是一致的。

Fe^{2+} 是碳钢钢筋在碱性模拟混凝土孔隙液中维持钝性的主要原因^[135,136], 随着模拟液 pH 值降低, 钝化膜中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 值减小^[116], 这是因为 Fe 的氧化物和羟基氧化物必须依赖于较高 pH 值才能稳定存在。pH 值的降低, 钢筋钝化膜中 Fe 的氧化物和羟基氧化物逐渐溶解, 而 Cr 的氧化物和羟基氧化物在较低 pH 值下仍可保持稳定, 钝化膜内层 Cr 的氧化物成为钢筋钝化膜稳定的主导因素。第 3 章 XPS 和 AES 的测量的结果可知, 3Cr 和 5Cr 钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中形成的钝化膜含 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 作为 MMFX 钢筋钝化膜不同于普通低碳钢筋钝化膜的关键成分, 能明显延缓耐蚀钢筋的破钝时间, 提高其锈蚀临界 Cl^- ^[107]。同样, 循环伏安曲线测量图 4-4 中也观察到了 Cr 元素的转变 A_4 峰, 尽管 pH=9.6 时钢筋的钝化膜已经不稳定, 但这也从另外一方面说明低合金耐蚀钢筋中 Cr 元素参与了钝化膜的形成过程, 提高了钢筋的钝化膜的稳定性。

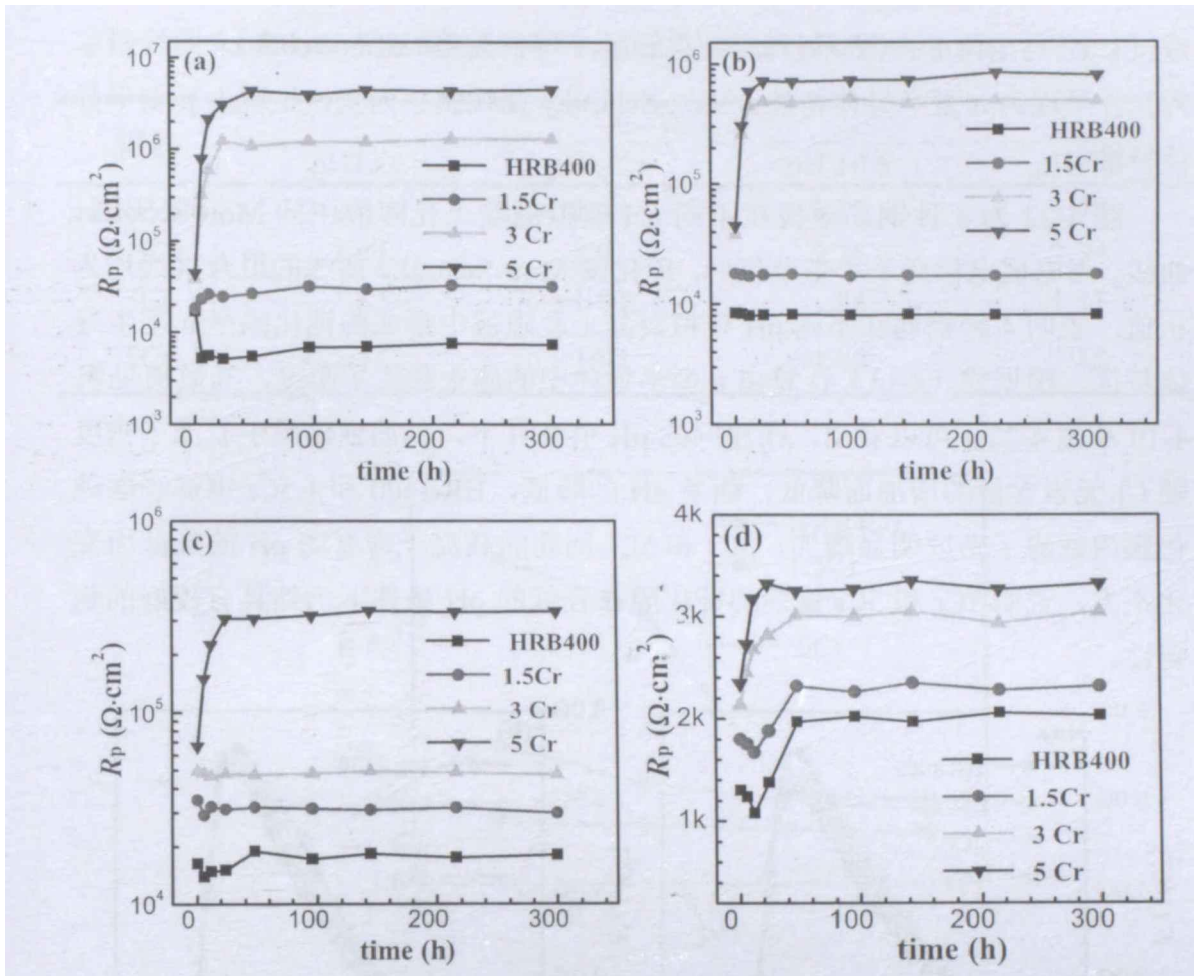


图 4-21 钢筋在含 1wt.%NaCl 模拟混凝土孔隙液中 R_p 随时间的变化: (a) pH 12.6, (b) pH 11.6, (c) pH 10.6, (d) pH 9.6

4.3.4 Mott-Schottky 曲线

钢筋在混凝土模拟液中的表面钝化膜半导体特征通常可用 Mott-Schottky 理论进行描述, 空间电荷电容与电位的关系如下^[98,115,123]:

$$n \text{ 型: } \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4-11)$$

$$p \text{ 型: } \frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4-12)$$

式中, C 为氧化膜的空间电荷层电容; E 为外加电位; ϵ 为半导体介电常数, 取铁氧化物的相对介电常数为 12^[98,115,123]; ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$ F/m; e 为电子电量, $e=1.602 \times 10^{-19}$ C; N_D 为电子施主浓度; N_A 为电子受主浓度; E_{fb} 为平带电位, 大小为 M-S 曲线直线段所对应的电压截距, k 为 Boltzmann 常数, $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K; T 为热力学温度。由此测量不同电位下的空间电荷层电容,

通过 $1/C^2$ 与电位 E 作图, 可判定钝化膜的半导体类型。Mott-Schottky 曲线斜率为正, 呈现为 n 型半导体特性; Mott-Schottky 曲线斜率为负, 呈现为 p 型半导体特性。

图 4-22 为 4 种钢筋电极在不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的 Mott-Schottky 曲线。当电极电位高于平带电位后, 钝化膜 Mott-Schottky 曲线的拟合直线均为正值, 表明 4 种钢筋在不同 pH 模拟混凝土孔隙液中形成的钝化膜呈 n 型半导体特征。根据式 (4-11) 计算出 n 型半导体中的施主载流子密度, 其数值见表 4-10 和图 4-22。可以看出, 在相同的 pH 值条件下, 钢筋钝化膜中载流子密度随 Cr 元素含量的增加而降低。随着 pH 的降低, HRB400 和 1.5Cr 钢筋表面钝化膜内载流子密度明显增加, 3Cr 和 5Cr 钢筋的载流子密度随 pH 的降低而变化不大, 说明 3Cr 和 5Cr 钢筋的钝化膜在较低的 pH 条件下仍然具有较好的稳定性。

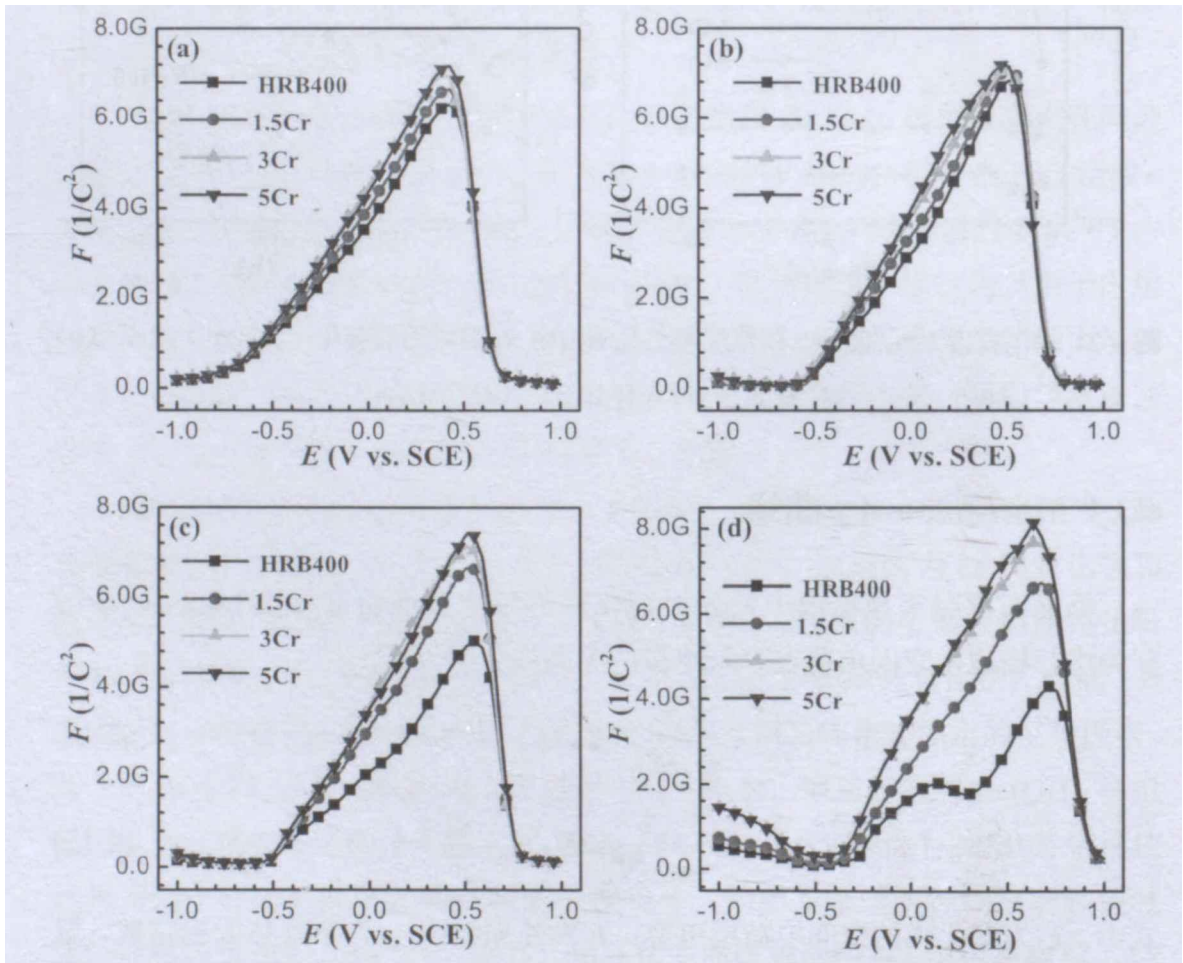


图 4-22 钢筋电极在不同 pH 值模拟混凝土孔隙液中的 Mott-Schottky 曲线: (a) pH 12.6, (b) pH 11.6, (c) pH 10.6, (d) pH 9.6

表 4-10 钢筋钝化膜在不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的 N_D 值

钢筋	$N_D/10^{21}\text{cm}^{-3}$			
	pH12.6	pH 11.6	pH 10.6	pH 9.6
HRB400	2.01	2.04	3.17	3.48
1.5Cr	1.94	2.01	2.11	2.34
3Cr	1.82	1.84	1.86	1.91
5Cr	1.81	1.83	1.85	1.88

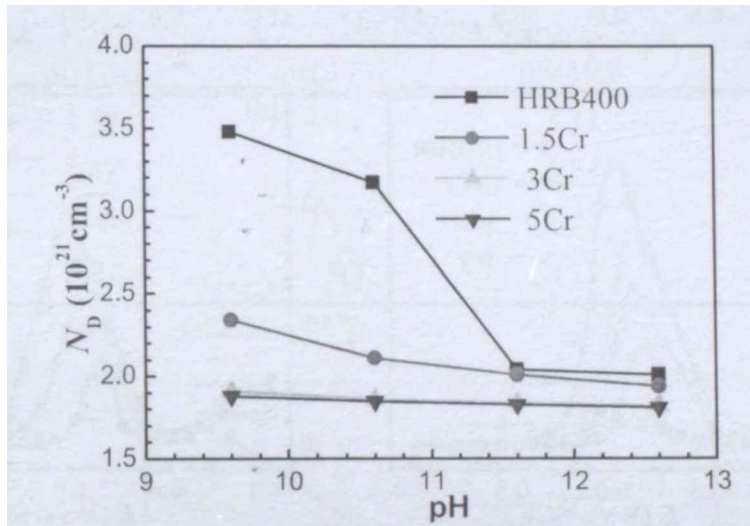
图 4-23 钢筋在不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的载流子密度 N_D

图 4-24 为钢筋电极在含 1wt.%NaCl 的不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的 Mott-Schottky 曲线。当电极电位高于平带电位后，钝化膜 Mott-Schottky 曲线的拟合直线均为正值，表明 4 种钢筋在含 1wt.%NaCl 的不同 pH 模拟混凝土孔隙液中形成的钝化膜呈 n 型半导体特征。根据式 (4-11) 计算出 n 型半导体中的施主载流子密度，其数值见表 4-11 和图 4-25。与图 4-23 不含氯离子的结果对比可以看出，溶液中添加 1wt.%NaCl 后，钢中的载流子密度明显增大，钝化膜的稳定性下降。随着 pH 的降低，HRB400 钢筋钝化膜内载流子密度明显增加，1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋的载流子密度随 pH 的降低而略微增大，在相同的测试条件下，钝化膜中载流子密度随 Cr 元素含量的增加而降低。说明耐蚀钢筋的钝化膜在含氯碳化的模拟混凝土孔隙液中仍然具有较好的耐蚀性。

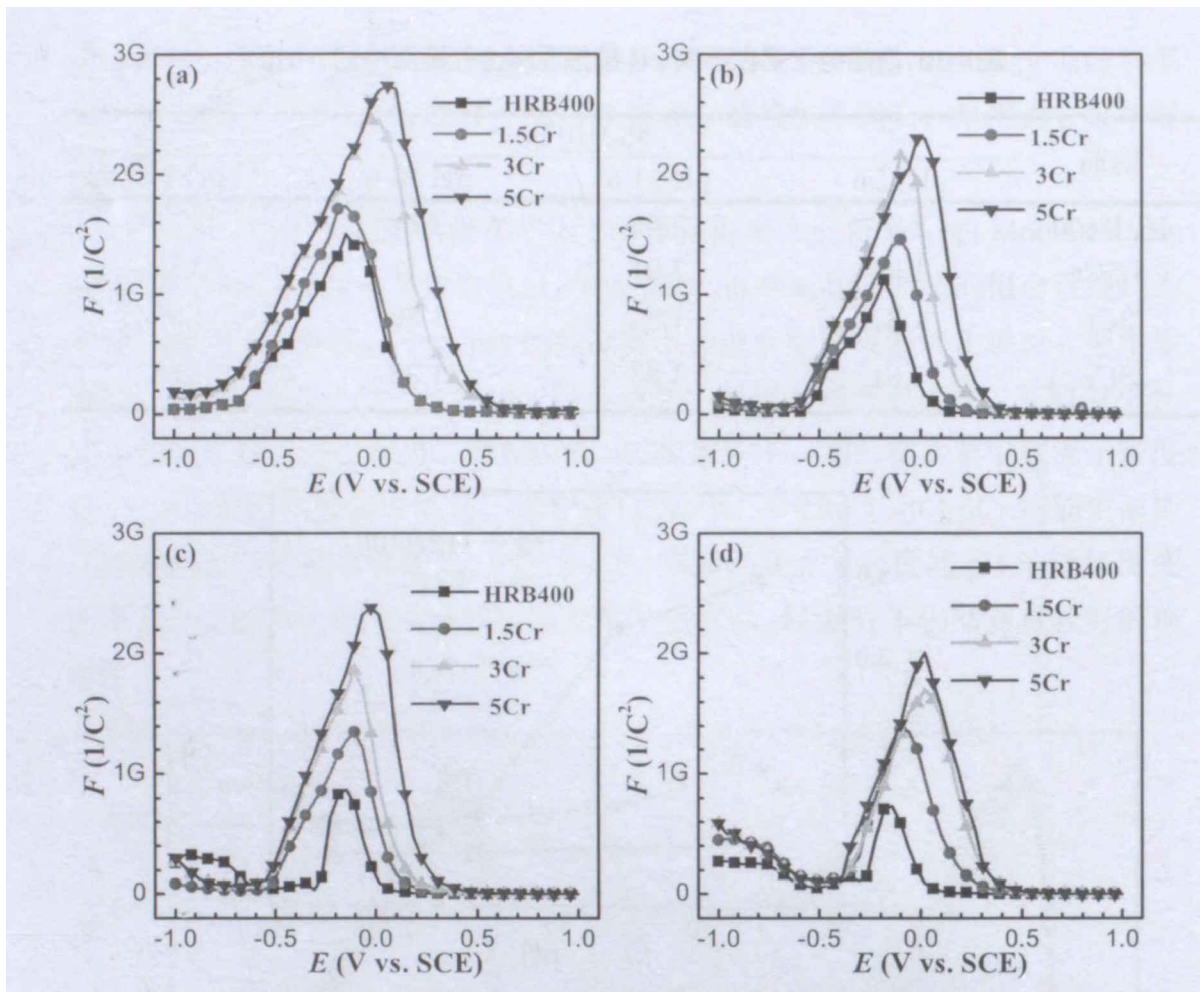


图 4-24 钢筋在含 1wt.%NaCl 不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的 Mott-Schottky 曲线: (a) pH 12.6, (b) pH 11.6, (c) pH 10.6, (d) pH 9.6

根据 PDM-II 模型(Point Defect Model-II)^[137], 氧化膜的生长和溶解之间存在一种动态平衡关系, 如图 4-26 所示。图 4-26 中的各化学反应描述了氧化膜生长以及破坏的过程, 反应 (4) 描述了阳离子空位在氧化膜/溶液界面产生, 并朝金属基体方向迁移; 反应 (1) 描述了阳离子空位的湮灭; 反应 (3) 描述了氧空位在金属/氧化膜界面产生, 且向溶液方向迁移, 由于溶液中的氧离子填充了氧空位, 因此氧空位被消耗并且氧离子与填充阳离子结合形成氧化膜。但是当溶液中含有氯离子时, 由于氯离子具有比氧离子更强的结合能力, 氯离子占据迁移至氧化膜/溶液界面的氧空位, 从而使氧化膜的生成受到阻碍。其次, 金属基体/氧化膜界面可以通过反应 (3) 不断产生氧空位/金属离子空缺对, 产生的氧空位又被钝化膜/溶液界面上其他氯离子占据, 从而产生了更多的金属离子空缺。如此反复, 多余的金属离子空缺在金属基体/钝化膜界面局部堆积, 从而将金属基体与钝化膜隔离, 阻止了钝化膜的进一步生长。此时, 钝化膜的动态平衡遭到破坏, 只溶解而不再继续生长。当钝化膜在含有 Cl⁻ 等侵蚀性的溶液中, 侵蚀性离子可与氧空位在膜/电解液界面发生吸附, 并通过 Mott-Schottky

对反应产生氧空位/金属离子空位对，生成的新氧空穴又与其他 Cl⁻反应，从而剩余更多的金属离子空位。多余的金属离子空位在金属基体/膜界面局部堆积，将金属基体与钝化膜隔离，从而引发钝化膜的局部溶解或受力开裂，导致点蚀发生。因而钝化膜中含有越多的氧空位，即钝化膜中载流子密度越大，钝化膜越容易受到破坏^[37]。

表 4-11 钢筋钝化膜在含 1wt.%NaCl 的不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的 N_D 值

钢筋	$N_D/10^{21}cm^{-3}$			
	pH12.6	pH 11.6	pH 10.6	pH 9.6
HRB400	4.52	4.81	5.73	7.21
1.5Cr	3.87	3.92	3.94	4.23
3Cr	3.05	3.09	3.25	3.46
5Cr	3.01	3.07	3.11	3.23

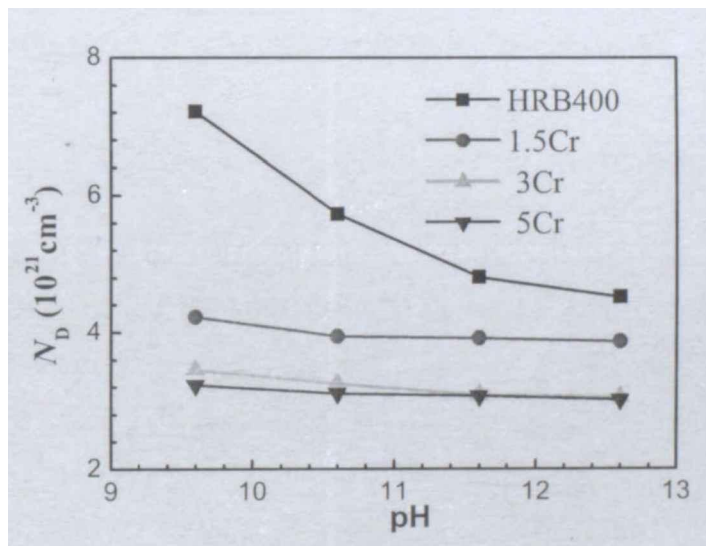


图 4-25 钢筋在含 1%NaCl 的不同 pH 模拟混凝土孔隙液中的载流子密度

根据以上分析，结合表 4-10 和表 4-11 的拟合数据可以发现，随着模拟混凝土孔隙液添加 Cl⁻后，钢筋钝化膜中载流子密度显著增加，说明钝化膜内部产生的氧空位/金属离子空缺对浓度增大，氧空位被 Cl⁻占据而产生了大量的金属离子空缺，阻止了钝化膜的进一步生长，钝化膜的稳定性也大大降低。在不含氯离子 pH=12.6 模拟混凝土孔隙液中 HRB400 钢筋钝化膜中载流子密度是其含 1wt.%NaCl 表面膜内载流子密度的 2.25 倍，表明随着模拟液氯离子浓度的增大，钝化膜表面的氧化物在相对较低的电位下就可以发生局部溶解，导致钝化膜的破裂而发生点蚀，钢的耐蚀性能降低。随着 Cr 含量的增加施主浓度显著降低，载流子密度所呈现的整体规律为：HRB400>1.5Cr>3Cr>5Cr，由此可

以说明, 在相同的含氯环境下, Cr 含量的增加能够减小钢筋钝化膜中载流子密度, 提高钢筋钝化膜的稳定性, 从而提高钢筋的耐蚀性能。以上结果与循环伏安、极化曲线和电化学阻抗谱所测得的试验结果相一致。

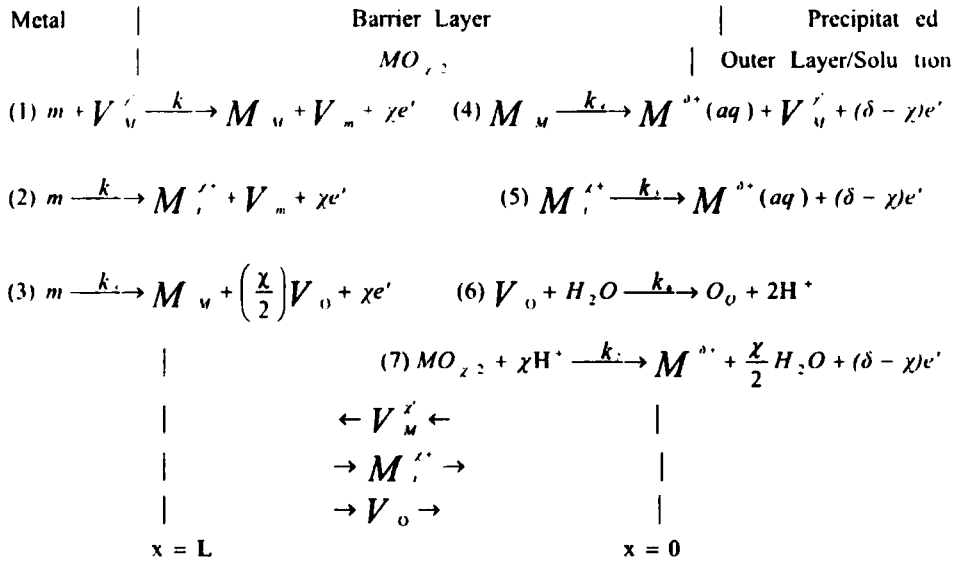
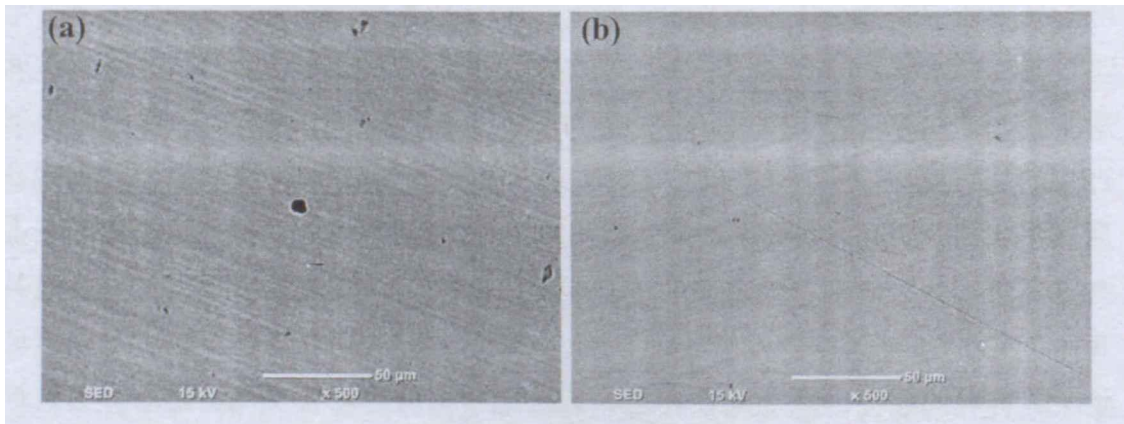


图 4-26 金属钝化膜表面缺陷的产生和湮灭示意图^[137]

4.3.5 腐蚀形貌分析

图 4-27 为钢筋电极在含 1wt.%NaCl 的 pH=12.6 的模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 后的形貌图, 从图中可以看出 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋表面存在少量的点蚀坑, 3Cr 钢筋和 5Cr 钢筋表面未见明显的局部腐蚀区域, 说明在低合金耐蚀钢筋具有较好的耐点蚀能力。图 4-28 为钢筋电极在含 1wt.%NaCl 的 pH=11.6 的模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 后的形貌图, 从图中可以看出 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋表面存在少量的点蚀坑, 蚀坑数量较 pH=12.6 的模拟液中的数量增加, 3Cr 钢筋和 5Cr 钢筋表面未见明显的点蚀区域。



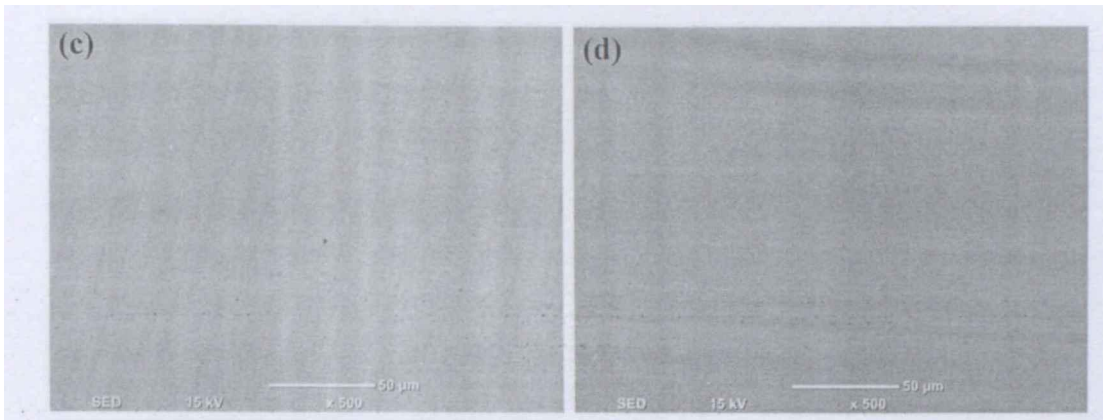


图 4-27 钢筋电极在 pH=12.6 模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 的 SEM 形貌图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

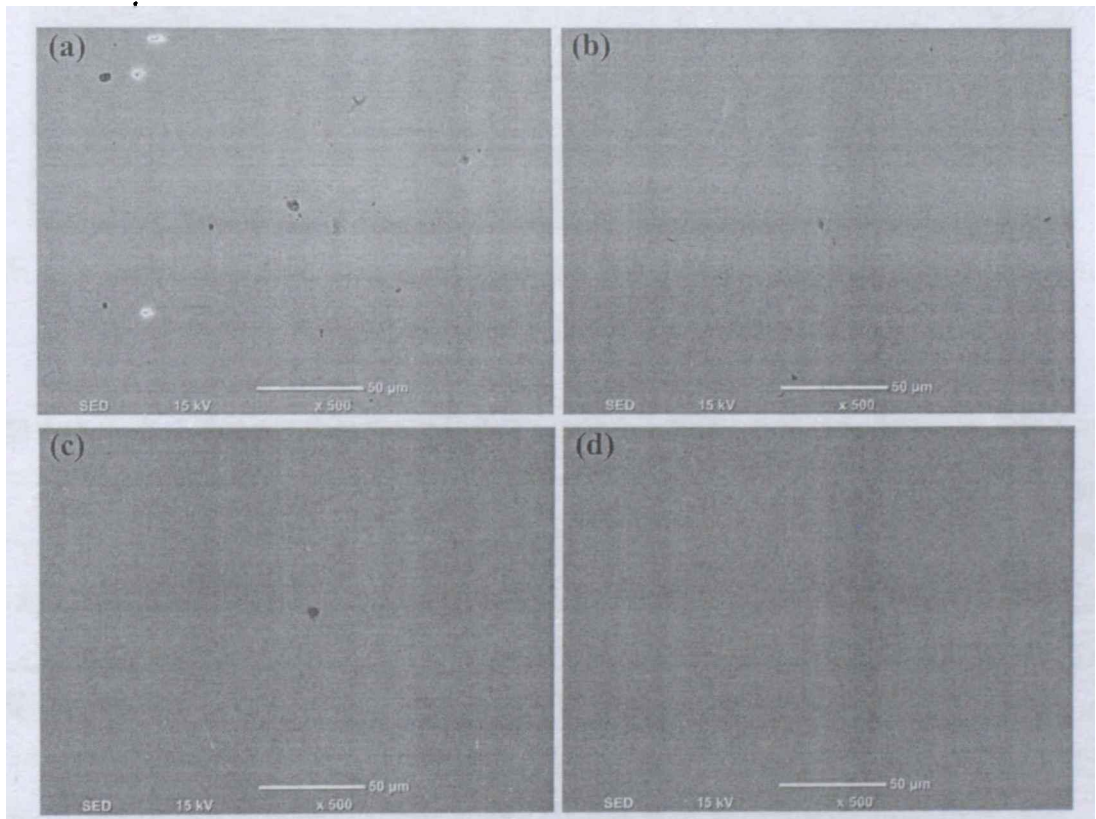


图 4-28 钢筋电极在 pH=11.6 模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 的 SEM 形貌图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

图 4-29 为钢筋电极在含 1wt.%NaCl 的 pH=10.6 的模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 后的 SEM 形貌图，从图中可以看出 HRB400 和 1.5Cr 钢筋表面存在大量的点蚀坑，3Cr 钢筋试样表面存在少量的点蚀区域，点蚀坑的尺寸较小，5Cr 钢筋试样表明未见明显的点腐蚀区域。

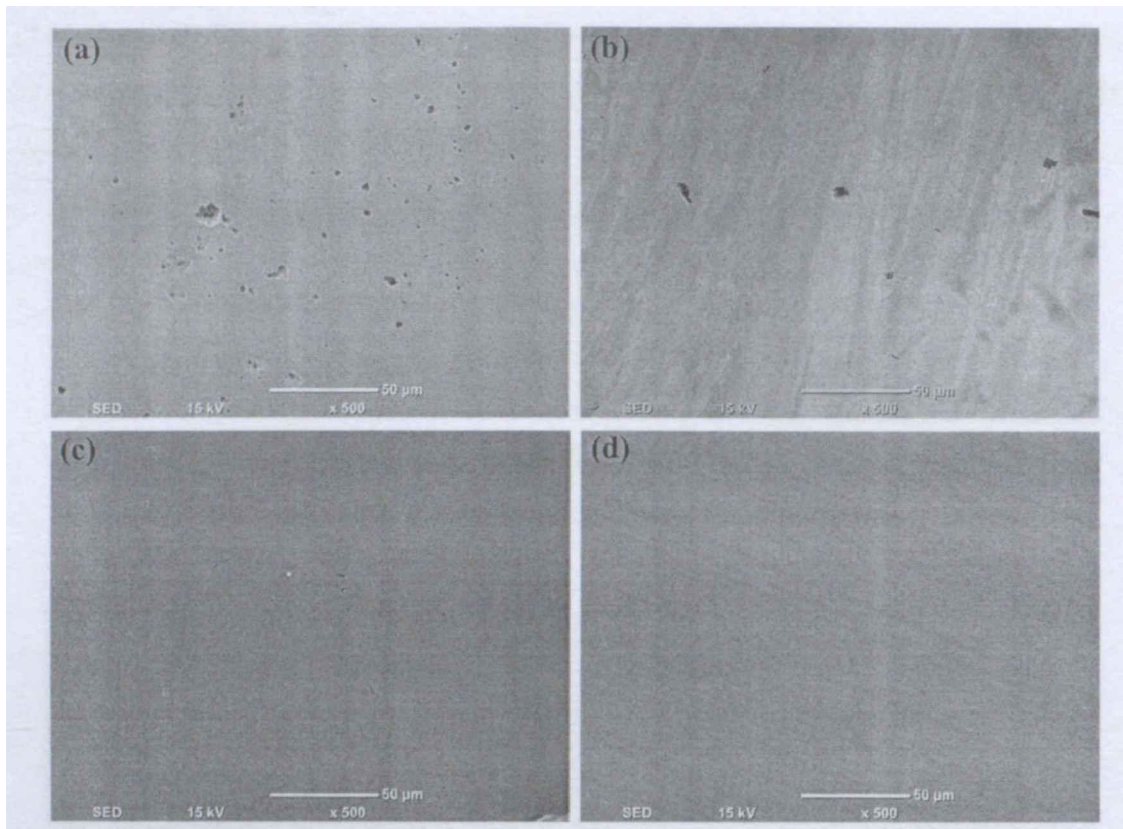


图 4-29 钢筋电极在 pH=10.6 模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 的 SEM 形貌图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

图 4-30 为钢筋电极在含 1wt.%NaCl 的 pH=9.6 的模拟混凝土孔隙液中浸泡 2h 后的形貌图，从图中可以看出仅浸泡 2h 后 HRB400 钢筋表面已经出现了大量的点蚀坑，点蚀大小与 pH=10.6 的模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 相当，说明此时钢筋已处于活化腐蚀状态。1.5Cr 钢筋表面也存在大面积的点蚀区域，点蚀坑的尺寸小于 HRB400 钢筋，3Cr 钢筋表面也零星存在一些小的点蚀坑，5Cr 钢筋试样表面未见明显的腐蚀区域，说明 5Cr 钢筋在碳化较为严重的含氯模拟混凝土溶液中仍然具有较好的耐点蚀能力。

表 4-12 列出了钢筋电极在含 1wt.%NaCl 的不同 pH 模拟混凝土孔隙液中点蚀坑内和点蚀附近区域的 Cr/Fe 比值。可以看出，在点蚀坑内的 Cr/Fe 比值大于点蚀附近区域。随着模拟液 pH 的降低，Cr/Fe 比值增大，这是因为在较低 pH 值时，Fe 的氧化物或 Fe 的氢氧化物不能稳定的存在^[119]，而 Cr 的氧化物和氢氧化物可以相对稳定存在，Cr 元素参与了腐蚀过程抑制了点蚀的发生，这与之前的测试结果是一致的。

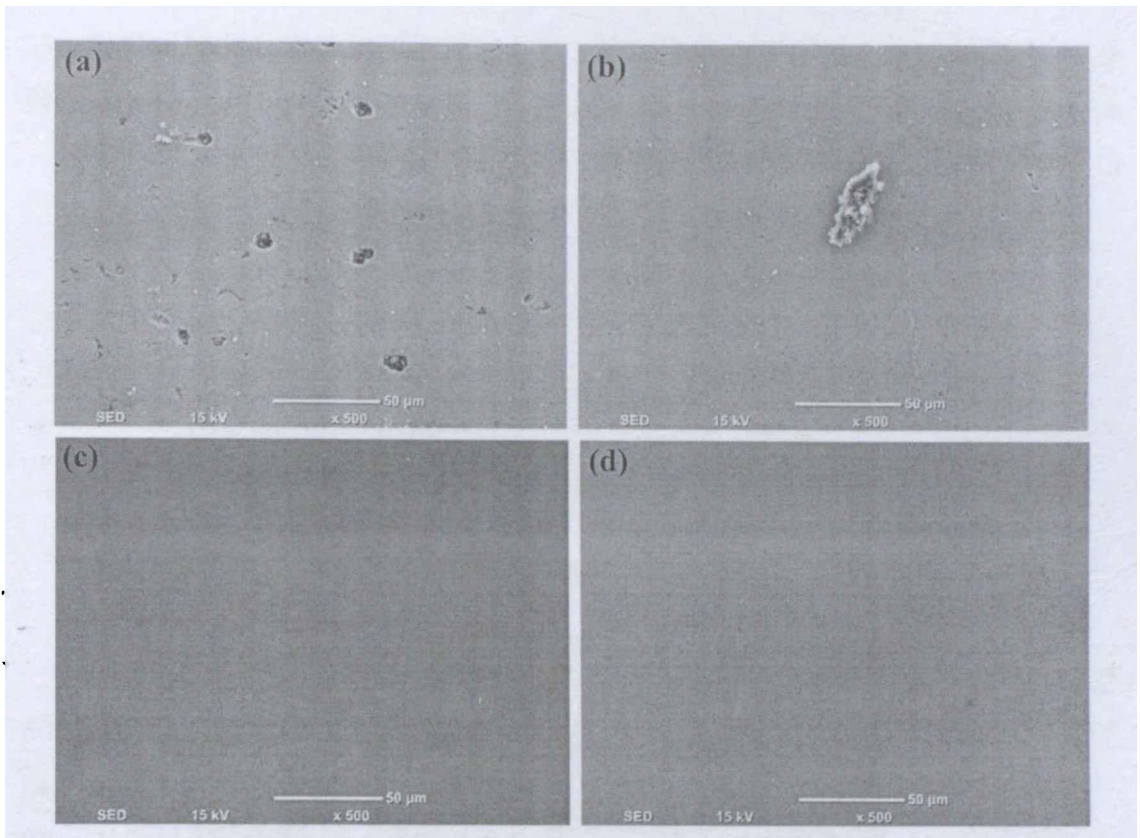


图 4-30 钢筋电极在 pH=9.6 模拟混凝土孔隙液中浸泡 48h 后的形貌图：(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 4-12 钢筋试样在含 1wt.% NaCl 的不同 pH 的模拟混凝土孔隙液中浸泡 120h 后的 EDS 的 Cr/Fe 比值

钢筋	pH=12.6		pH=11.6		pH=10.6		pH=9.6	
	Inside	Outside	Inside	Outside	Inside	Outside	Inside	Outside
HRB400	—	—	—	—	—	—	—	—
1.5Cr	0.024	0.017	0.026	0.018	0.052	0.022	0.084	0.034
3Cr	—	0.042	—	0.044	0.070	0.045	0.101	0.061
5Cr	—	0.051	—	0.052	—	0.080	0.123	0.085

4.3.6 腐蚀速率分析

图 4-31~4-33 为 4 种钢筋试样在 pH=9.6 不同质量分数 NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 的宏观腐蚀形貌图。从图中可以看出，4 种钢均以不均匀腐蚀为主，HRB400 钢筋的表面有大面积的腐蚀区域，1.5Cr 钢筋腐蚀相对较轻，3Cr 和 5Cr 钢筋表面未见大面积的腐蚀产物，随着氯离子浓度的增加钢腐蚀程度加重。采用失重法计算了 4 种钢筋试样的腐蚀速率列于表 4-13。从图 4-34 腐蚀速率对比结果可知，氯离子浓度升高增加了钢的腐蚀率，在相同的氯离子浓度下，随

着 Cr 含量的增加, 钢的腐蚀速率下降。5Cr 钢筋表现出了优异的耐蚀性能, 在测试的 3 种氯离子浓度下腐蚀速率均最低, 在含 0.25wt.%NaCl 的 pH=9.6 的模拟碳化混凝土孔隙液中其相对腐蚀速度仅为 HRB400 钢筋的 32%。

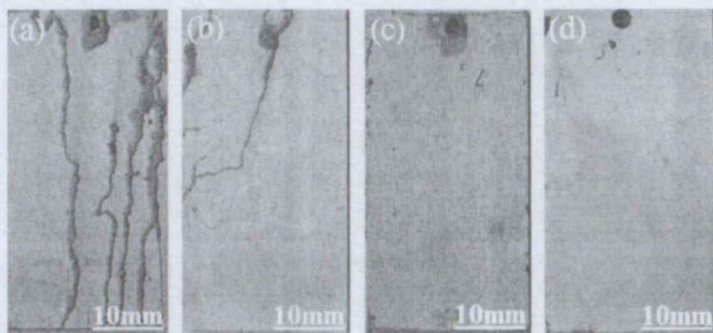


图 4-31 钢筋试样在 pH=9.6+0.25%NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 的腐蚀形貌图

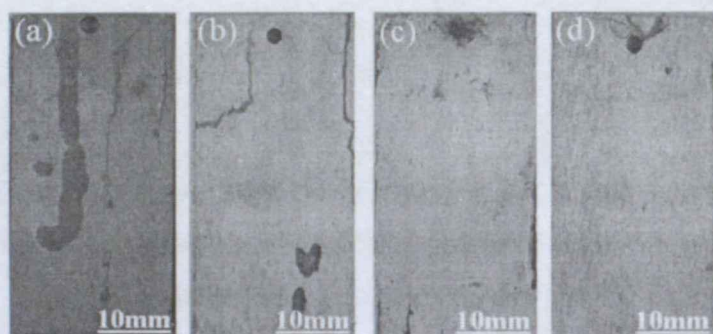


图 4-32 钢筋试样在 pH=9.6+0.5%NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 的腐蚀形貌图

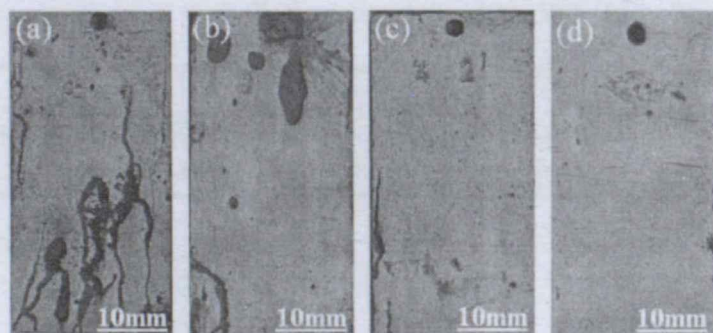


图 4-33 钢筋试样在 pH=9.6+1%NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 的腐蚀形貌图

表 4-13 钢在 pH=9.6+不同浓度 NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 的平均腐蚀速率 (mm/a)

NaCl (wt.%)	HRB400	1.5Cr	3Cr	5Cr
0.25	0.2242	0.1331	0.1162	0.0716
0.5	0.2379	0.1625	0.1243	0.1081
1	0.2811	0.1987	0.1728	0.1603

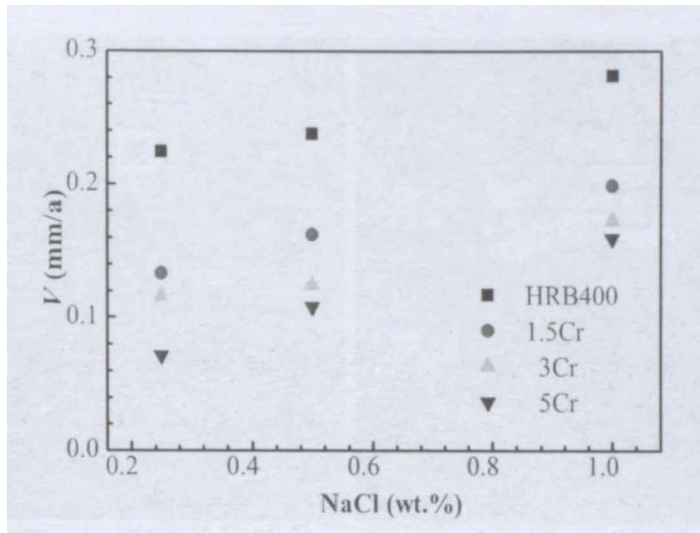
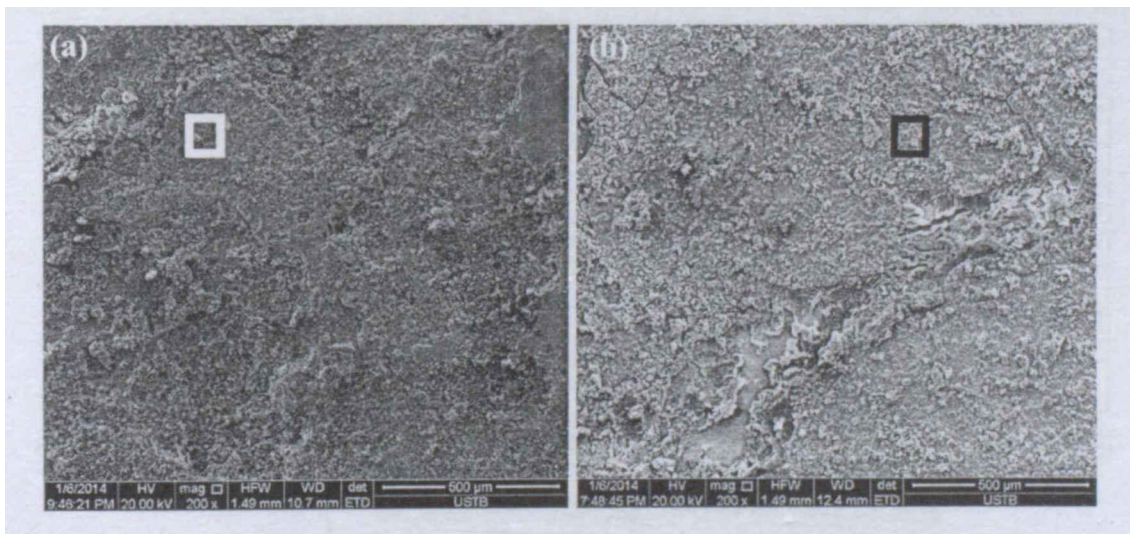


图 4-34 钢筋在 pH=9.6+不同浓度 NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 平均腐蚀速率对比

图 4-35 为 4 种钢筋试样在含 1wt.%NaCl 的 pH=9.6 的模拟混凝土孔隙液中 50°C 浸泡 120h 后的 SEM 形貌图。从图中可以看出，HRB400 和 1.5Cr 钢筋的腐蚀区域形貌较为平整，3Cr 和 5Cr 钢筋腐蚀区域存在不连续的大块的腐蚀产物。对腐蚀产物进行了 EDS 分析，图 4-36 和表 4-14 分别为 EDS 能谱图与可能存在的元素的质量百分比，可以看出，耐蚀钢筋腐蚀区域中出现了明显的 Cr 元素的富集现象，且随钢中 Cr 元素含量的增加而增大，这说明 Cr 元素在腐蚀产物中的富集可以减缓钢筋的腐蚀，这与失重腐蚀速率的计算结果是一致的。



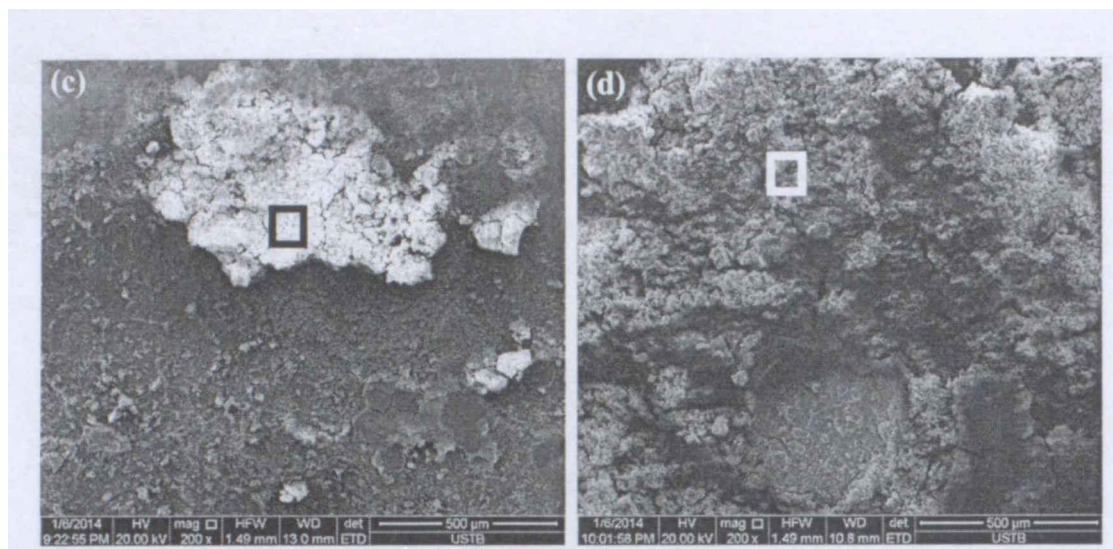


图 4-35 钢筋试样在 pH=9.6+1%wt.NaCl 模拟混凝土孔隙液中 50°C 浸泡 120h 后的形貌图：
(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

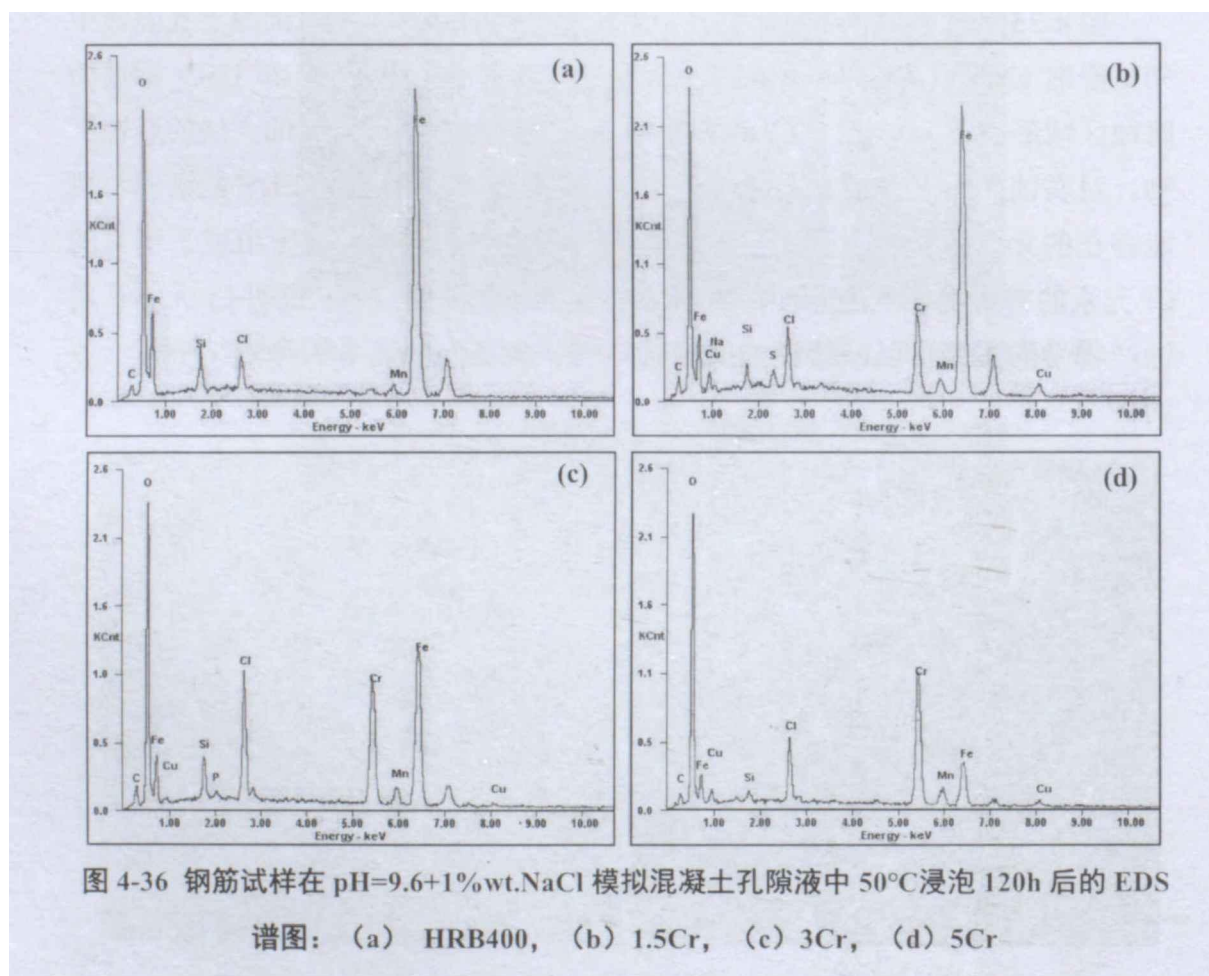


图 4-36 钢筋试样在 pH=9.6+1%wt.NaCl 模拟混凝土孔隙液中 50°C 浸泡 120h 后的 EDS 谱图：
(a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 4-14 钢筋试样在 pH=9.6+1%wt.NaCl 的模拟混凝土孔隙液中 50°C 浸泡 120h 腐蚀产物 EDS 元素分析结果 (wt.%)

钢筋	C	O	Si	Cl	Mn	Fe	Cr
HRB400	6.94	23.93	0.65	0.62	1.99	64.14	—
1.5Cr	4.66	18.56	1.31	3.14	1.71	55.09	9.52
3Cr	5.96	23.44	2.84	7.79	1.31	36.63	19.80
5Cr	6.27	32.24	1.15	5.90	1.50	15.53	33.37

将耐蚀钢筋在 pH9.6+1wt.% NaCl 溶液中浸泡 120 后的腐蚀产物进行 X 射线衍射 (XRD) 分析。给出了 4 种钢筋的腐蚀产物的 X 射线衍射图谱 (图 4-37)，可以看出 4 种钢筋的腐蚀产物成分基本相同，均由 α -FeOOH (Goethite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite) 及 γ -Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ (Maghemite or Magnetite) 组成。比较钢筋的 X-Ray 衍射图谱可以看出，随着钢筋中 Cr 含量的增加， α -FeOOH 的衍射峰的数量和强度均增高， γ -FeOOH 的衍射峰的强度和数量则下降，这一现象说明 Cr 含量的增加使得腐蚀产物中 α -FeOOH 的含量增加，而 γ -FeOOH 的含量降低。 γ -FeOOH 是钢筋电化学腐蚀过程中生成的一种中间产物，电化学活性较强，通常作为还原剂促进钢筋腐蚀； α -FeOOH 具有较低的电化学活性，有良好的附着性和致密性，被认为是具有保护性的锈蚀产物^[138-140]，说明钢中添加的 Cr 元素参与了腐蚀过程，形成了具有保护作用的腐蚀产物，从而降低了钢的腐蚀速率。这和前面 EDS 分析的结果是一致的。结合电化学测试和浸泡实验的结果，均表明在低合金范围内 Cr 元素的添加可以提高钢筋在模拟碳化混凝土孔隙液中的耐蚀性。

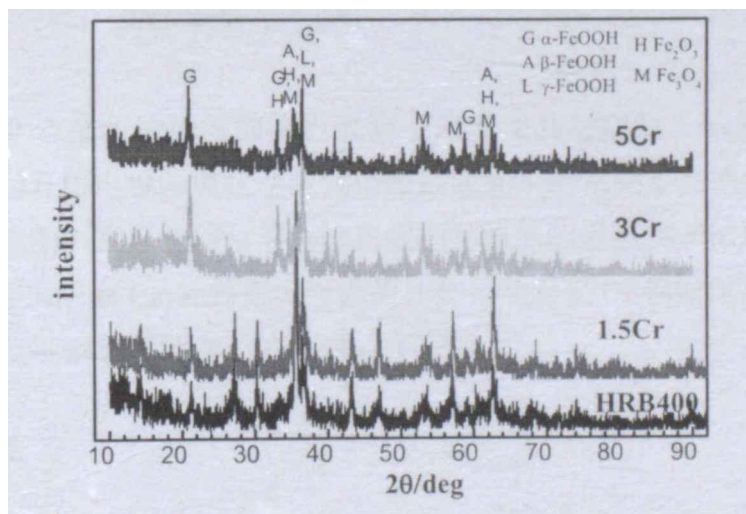


图 4-37 钢筋试样在 pH=9.6+1%NaCl 溶液中 50°C 浸泡 120h 的 XRD 图

4.4 本章小结

(1) pH 的降低使得钢筋表面钝化膜的稳定性和耐蚀性降低,在同一碳化的 pH 条件下,低合金耐蚀钢筋的钝化膜的稳定性高于 HRB400 钢筋。在 pH=9.6 的混凝土模拟液中,HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋已不能形成稳定的钝化膜,表现为活化腐蚀,Cr 元素参与了 3Cr 和 5Cr 钢筋表面钝化膜的形成过程,低合金耐蚀钢筋的钝化膜具有相对较高的稳定性。

(2) 在同一碳化 pH 条件下,随着模拟液中氯离子浓度的增大,钢筋的点蚀电位负移,极化电阻减小,钝化膜内载流子密度增大,钢筋耐蚀性降低。低合金耐蚀钢筋的耐蚀性优于 HRB400 钢筋,钢筋耐蚀性由高到低的排序为: 5Cr > 3Cr > 1.5Cr > HRB400。

(3) 在碳化较为严重的模拟混凝土液中,低合金耐蚀钢筋具有较低的腐蚀速率,低合金耐蚀钢筋与 HRB400 钢筋具有相同的腐蚀产物,均由 α -FeOOH (Goethite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite) 及 γ -Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ (Maghemite or Magnetite) 组成。耐蚀钢筋中 Cr 元素在腐蚀产物中出现了富集,参与了腐蚀过程,腐蚀产物中具有保护性的 α -FeOOH 的含量增多,降低了钢筋的腐蚀速率,使用低合金耐蚀钢筋可以提高在碳化含氯混凝土环境中钢筋的耐蚀性。

5 低合金耐蚀钢筋临界氯离子浓度研究及腐蚀起始寿命预测

5.1 引言

第4章研究了不同碳化程度下模拟混凝土孔隙液中低Cr钢筋的耐蚀性。在高温高湿高盐雾的海洋环境下，混凝土结构的碳化程度非常有限。氯离子侵蚀是导致混凝土结构发生耐久性破坏的最主要原因。当钢筋表面的氯离子浓度达到某一极限时，钢筋开始腐蚀，这一极限值被称为临界氯离子浓度（Chloride Threshold Level，简称CTL）。临界氯离子浓度对于预测钢筋脱钝时间至关重要。氯离子浓度大致与渗透时间的平方根成正比，若混凝土中钢筋的临界氯离子浓度提高一个数量级，钢筋开始腐蚀时间将会延长至两个数量级。即提高临界氯离子浓度（CTL）对于延长混凝土结构的耐久性具有重要的意义。

由于钢筋混凝土腐蚀环境的特殊性，如何准确快速的获得钢筋的临界氯离子浓度是至关重要。目前关于MMFX钢筋临界氯离子浓度的研究已有大量的报道^[111,140,142,143]，研究的方法也不尽相同，一般均在模拟混凝土孔隙液中采用电化学方法（动电位极化^[111]、线性极化^[140]、恒电位极化^[111,142]）快速测量钢筋的临界氯离子浓度，MMFX钢筋的临界氯离子浓度约为普通碳钢的2~10倍，测量结果之间存在一定的离散性。就电化学测量方法来说，动电位极化测量的临界氯离子浓度偏小^[111]，通过恒电位极化形成的钝化膜与自然形成钝化膜又有很大的不同^[98]。钢筋在模拟混凝土孔隙液和混凝土中可以自钝化形成保护性的钝化膜^[109,110]，因此，没有必要再外加电位制备新的钝化膜，试验方法的选择至关重要。

为了弄清低合金耐蚀钢筋的临界氯离子浓度及其对混凝土结构耐久性的影响，本章采用开路电位与电化学阻抗谱测量研究了耐蚀钢筋在饱和Ca(OH)₂模拟混凝土孔隙液中在开路电位下自然形成钝化膜的临界氯离子浓度值，并采用确定法和基于Monte Carlo的概率寿命的计算方法对低Cr钢筋在高温高湿高盐雾的海洋环境下钢筋腐蚀起始寿命进行了预测。

5.2 实验方法

5.2.1 实验材料及溶液

实验材料为南京钢铁股份有限公司生产的HRB400钢筋、1.5Cr、3Cr、5Cr钢筋，其化学组成见表3-1。腐蚀溶液为饱和Ca(OH)₂模拟混凝土孔隙液，与

第三章相同。

5.2.2 电化学测试

钢筋经线切割加工成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 3\text{mm}$ 片状试样,作为电化学测试试样,其余非工作面部分用耐高温环氧树脂密封与腐蚀介质绝缘,工作面积为 1cm^2 ,经过 150-2000#水砂纸依次打磨后用去离子水、无水乙醇清洗,空气中干燥后备用。电化学测试在 PARSTAT 2273 电化学测试系统上进行,电解池为 1 L 的玻璃电解池。电化学测量采用三电极体系,研究电极为钢筋试样,辅助电极为铂电极,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE)。电化学阻抗谱测试的频率范围为 $100\text{kHz}\sim 10\text{mHz}$,阻抗测量信号幅值为 10mV 正弦波。测定结果利用 ZsimpWin 软件进行解析。

实验前,将制作好的钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中浸泡 7 天以生成致密的钝化膜,以此来模拟钢筋在混凝土中完全钝化的状态。然后每隔 2 天添加 $0.2\text{wt.}\%\text{NaCl}$,两天后测量钢筋电极的开路电位和电化学阻抗谱^[143]。试验的环境温度为 25°C 、 35°C 、 50°C ,采用电热恒温水浴锅控制。

5.3 实验结果与分析

5.3.1 临界氯离子浓度 (25°C)

图 5-1 为 HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋电极在 25°C 含不同浓度氯离子的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中开路电位的变化曲线。可以看出,在不添加氯离子时,4 种钢筋的电位均在 -250mV 左右,此时钢筋处于完全钝化状态。随着氯离子含量的逐渐增加,钢筋的开路电位突然从 -250mV 降低到 -450mV 左右,说明钢筋表面的钝化膜已经破裂,钢筋电极表现为活化腐蚀状态,这时添加的氯离子浓度的总量为钢筋的临界氯离子浓度值^[144]。

图 5-2 为从开路电位图中得出的 4 种钢筋的临界氯离子浓度值,临界氯离子浓度采用氯化钠占饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液的质量百分比来表示。HRB400 钢筋的临界氯离子浓度为 $1.2\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 、1.5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 $2.8\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 、3Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 $4.4\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 、5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 $7.4\%\text{NaCl}$ 。可见,随着 Cr 元素含量的增加,钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度显著增大,5Cr 钢筋具有最大的临界氯离子浓度值,为 HRB400 钢筋的 6.2 倍。这也说明在碳钢钢筋中添加一定量的 Cr 元素可以提高钢筋在模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度,另外,预钝化

后的钢筋的临界氯离子浓度明显大于第4章中没有预钝化临界氯离子浓度，这和一些关于 MMFX 钢筋的研究结果是一致的^[144]。

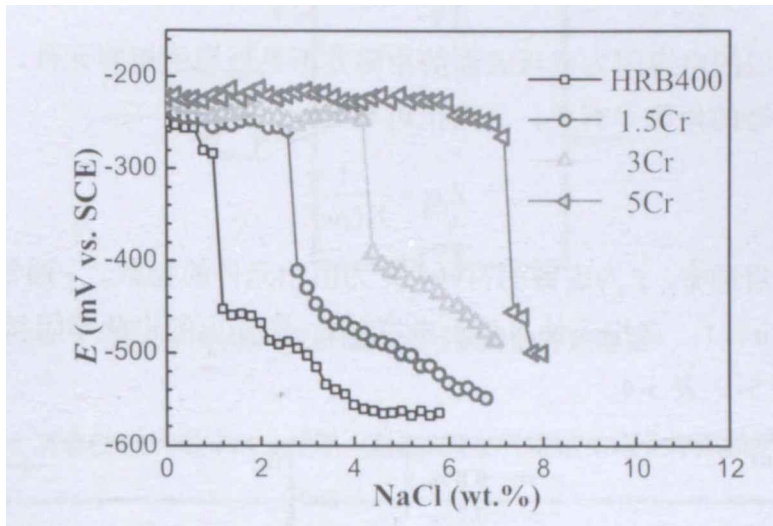


图 5-1 钢筋电极在 25°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中含不同浓度 NaCl 的开路电位

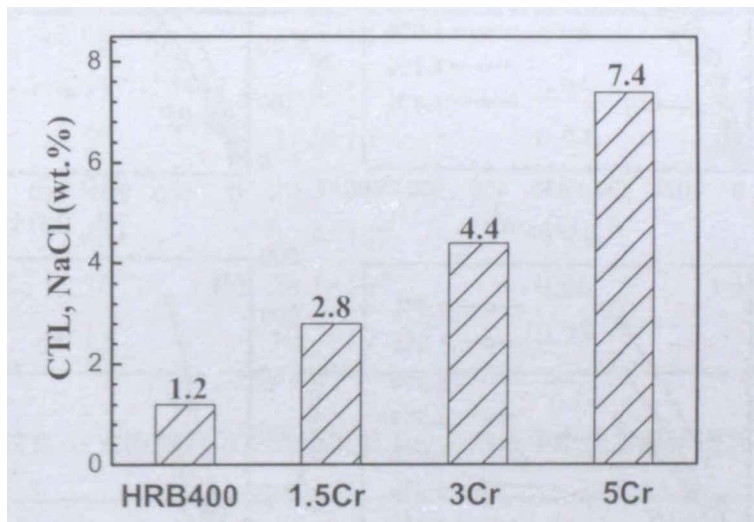


图 5-2 钢筋在 25°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度

图 5-3 为 HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋电极在含不同氯离子的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱 Nyquist 图。可以看出，4 种钢的 Nyquist 图均表现为一个不完整的半圆。在实轴（横轴）上，不含氯离子时钢筋具较大的直径，即具有高的阻抗值。随着氯离子浓度的增加，容抗弧半径逐渐减小，说明钢的耐蚀性能逐渐降低。为了便于计算极化电阻 R_p ，采用图 5-4 所示的等效电路来拟合图 5-3 中电化学阻抗谱的相关电化学参数^[144]。其中， R_s 表示从参比电极到工作电极的溶液电阻， $R_p = R_{ct} + R_f$ ， Q_{dl} 代表双电层电容的常相位角元件。图 5-4 等效电路的阻抗可以用式 (5-1) 来表示：

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_{Q_n}} + \frac{1}{R_p}} \quad (5-1)$$

通常，双电层的电容因为电极表面的粗糙并不是理想的电容元件，双电层的阻抗与激励信号的角频率有关，该阻抗可写成如下形式：

$$Z_{Q_n} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (5-2)$$

式中， ω 为角频率， j 为虚数的符号， n 为恒相元件的指数。 n 通常在 0.5~1 范围变化，当 $n=1$ ，常相元件等效于电容^[134]。拟合出的电化学阻抗谱的部分参数值列于表 5-1~表 5-4。

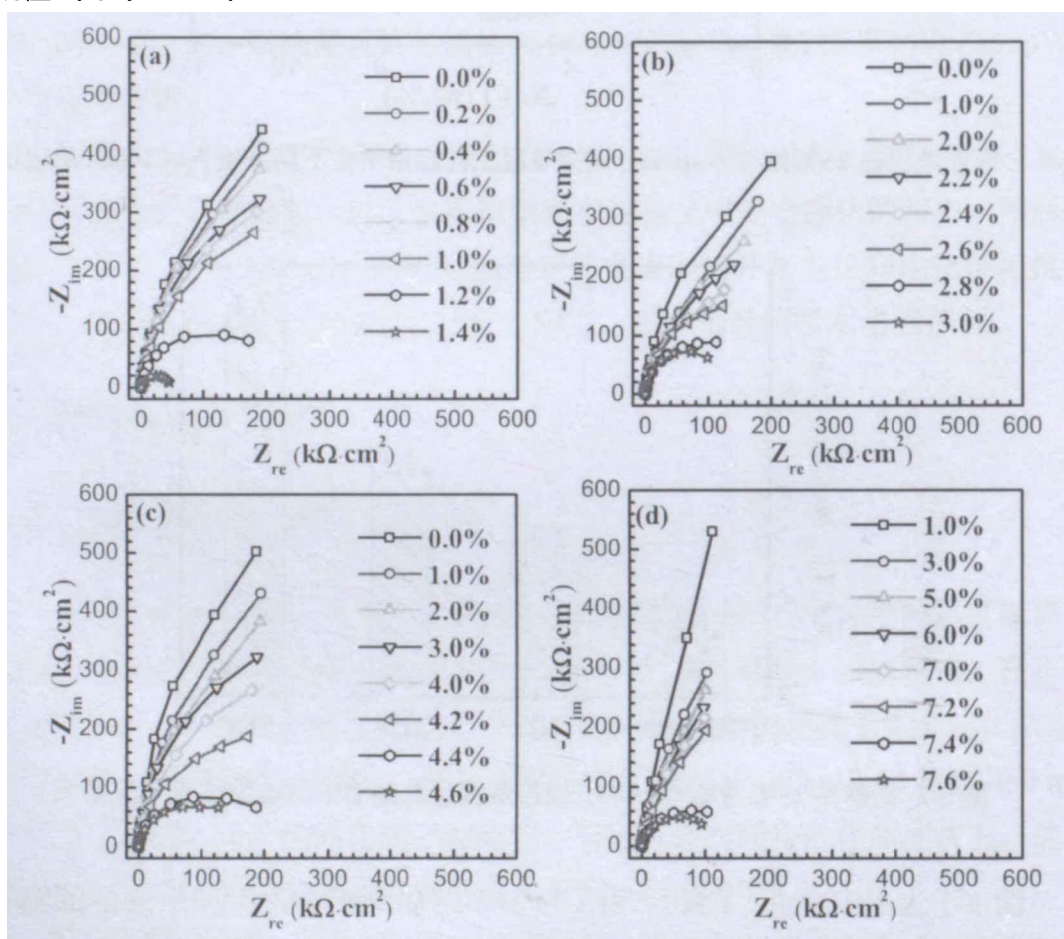


图 5-3 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的电化学阻抗谱 Nyquist 图，(a) HRB400，(b) 1.5Cr，(c) 3Cr，(d) 5Cr

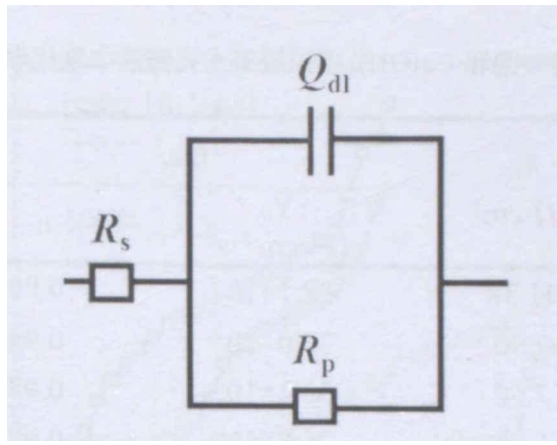


图 5-4 电化学阻抗谱拟合所采用的等效电路

表 5-1 HRB400 钢筋在 25°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱部分拟合值

NaCl Wt. %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n	
0.2	16.98	26.9×10^{-6}	0.96	839
0.4	16.73	26.6×10^{-6}	0.95	813
0.6	15.57	31.6×10^{-6}	0.94	765
0.8	14.02	26.3×10^{-6}	0.96	578
1.0	11.46	32.4×10^{-6}	0.94	400
1.2	11.36	28.1×10^{-6}	0.96	236
1.4	10.13	40.4×10^{-6}	0.93	186

表 5-2 1.5Cr 钢筋在 25°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱部分拟合值

NaCl Wt. %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n	
1	11.62	23.4×10^{-6}	0.97	618
2	7.90	34.6×10^{-6}	0.96	508
2.2	7.87	31.7×10^{-6}	0.95	476
2.4	7.75	34.2×10^{-6}	0.96	424
2.6	7.62	35.8×10^{-6}	0.95	348
2.8	7.36	41.3×10^{-6}	0.94	211
3.0	7.43	46.6×10^{-6}	0.93	161

表 5-3 3Cr 钢筋在 25°C 饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱部分拟合参数值

NaCl Wt. %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n	
1	11.38	28.1×10^{-6}	0.96	605
2	7.90	35.0×10^{-6}	0.98	531
3	7.52	30.1×10^{-6}	0.95	500
4	6.61	26.8×10^{-6}	0.97	390
4.2	5.30	26.4×10^{-6}	0.97	317
4.4	5.27	29.4×10^{-6}	0.96	228
4.6	4.96	28.1×10^{-6}	0.97	207

表 5-4 5Cr 钢筋在 25°C 饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱部分拟合参数值

NaCl Wt. %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
		Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n	
1	13.29	44.5×10^{-6}	0.94	1529
2	13.59	43.7×10^{-6}	0.91	1238
3	13.09	44.2×10^{-6}	0.92	1130
4	10.65	33.2×10^{-6}	0.94	1000
5	5.91	38.6×10^{-6}	0.93	800
6	4.59	27.9×10^{-6}	0.96	600
7	4.13	21.7×10^{-6}	0.95	400
7.2	3.71	24.0×10^{-6}	0.95	310
7.4	3.28	46.6×10^{-6}	0.84	170
7.6	2.76	78.9×10^{-6}	0.83	146

在饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中, 4 种钢筋电极的溶液电阻均随着氯离子浓度的增大而逐渐减小, 这是因为氯离子的添加增强了溶液的导电性。常相位角元件的 n 值均在 0.95 左右, 说明钢筋试样表面较为平整。随着溶液中氯离子浓度的增加, 钢筋的容抗弧的半径逐渐减小, 说明钢筋的耐蚀性逐渐降低。通过电化学阻抗谱拟合可获得极化电阻 R_p , 根据线性极化理论 $i_{\text{corr}} = B/R_p$, 可以求得不同氯离子含量下的自然腐蚀电流密度 i_{corr} , B 通常取 $26\text{mV}^{[144]}$ 。采用上述公式, 获得钢筋电极在含不同浓度氯化钠的饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中的自然腐蚀电流密度值 i_{corr} , 如图 5-5 所示。

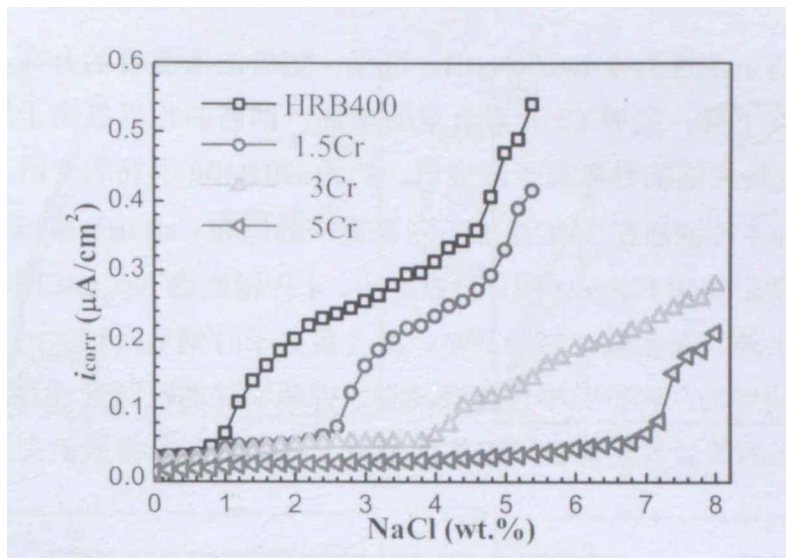


图 5-5 钢筋在 25°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的自然腐蚀电流密度

根据腐蚀电流密度判断钢筋腐蚀状态的准则^[89,144], 当钢筋的自然腐蚀电流密度 i_{corr} 大于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时标志着钢筋表面的钝化膜已经破裂, 转变为活化腐蚀状态, 此时的氯离子浓度为临界氯离子浓度。从图 5-5 可以看出, 在 25°C 时, HRB400 钢筋的临界氯离子浓度为 1.2wt.%NaCl; 1.5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 2.8wt.%NaCl; 3Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 4.4wt.%NaCl; 5Cr 的临界氯离子浓度为 7.4wt.%NaCl。可见, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢的临界氯离子浓度显著增大, 5Cr 钢筋具有最大的临界氯离子浓度值, 为 HRB400 钢筋的 6.2 倍。通过电化学阻抗谱测量获得的临界氯离子浓度与开路电位测量获得的结果是一致的。

5.3.2 临界氯离子浓度 (35°C)

图 5-6 为 HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋电极在 35°C 添加不同浓度氯离子的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中开路电位的变化曲线。可以看出, 在不添加氯离子时, 4 种钢筋的开路电位均在 -250mV 左右, 此时钢筋处于钝化状态。随着氯离子含量的逐渐增加, 钢筋的开路电位突然下降至 -300mV 以下, 说明钢筋表面的钝化膜已经破裂, 钢筋电极表现为活化腐蚀状态, 此时添加的氯离子浓度的总量即为临界氯离子浓度值。

图 5-7 为从开路电位图中得到的 4 种钢筋电极在 35°C 时的临界氯离子浓度值, 临界氯离子浓度用氯化钠占饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液的质量百分比来表示。HRB400 钢筋的临界氯离子浓度为 0.6wt.%NaCl、1.5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 1.2wt.%NaCl、3Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 3.8wt.%NaCl、5Cr 钢

筋的临界氯离子浓度为 5.4wt.%NaCl。可见，随着溶液温度的升高，钢筋的临界氯离子浓度下降；随着 Cr 元素含量的增加，钢筋的临界氯离子浓度增大，5Cr 钢筋具有最大的临界氯离子浓度值，约为 HRB400 钢筋的 9 倍。

图 5-8 为 4 种钢筋在 35°C 添加不同氯离子的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱 Nyquist 图。可以看出，4 种钢筋的 Nyquist 图均表现为一个不完整的半圆。在实轴（横轴）上，不含氯离子时钢筋具较大的半径，随着氯离子浓度的增加，容抗弧半径逐渐减小，说明钢筋的耐蚀性能逐渐降低。采用图 5-4 所示的等效电路拟合了阻抗的参数，拟合的部分参数值列于表 5-5。

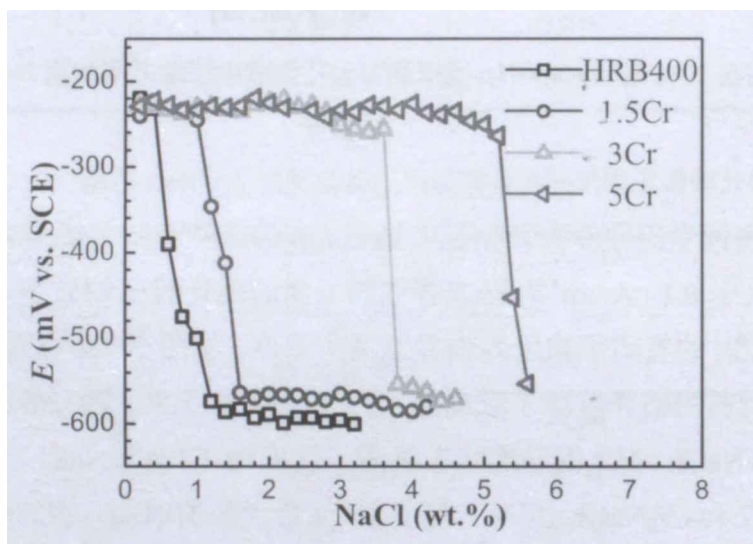


图 5-6 钢筋在 35°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液添加不同浓度 NaCl 的开路电位

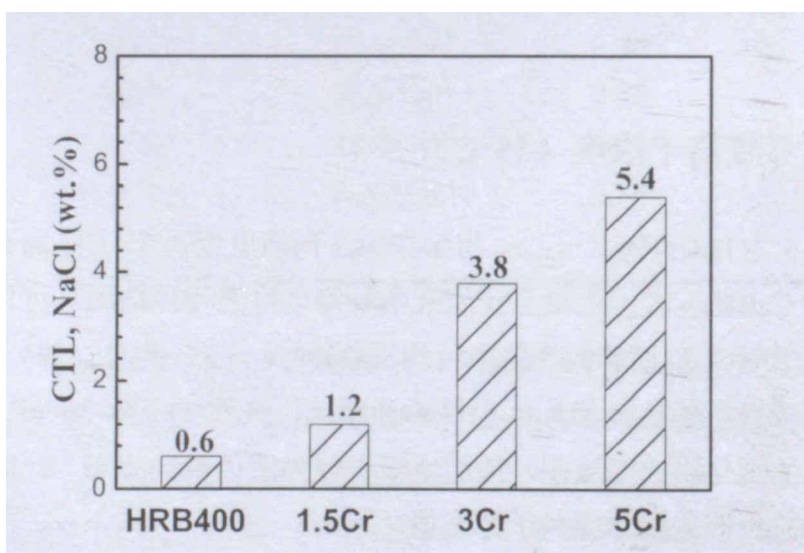


图 5-7 钢筋在 35°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液的临界氯离子浓度

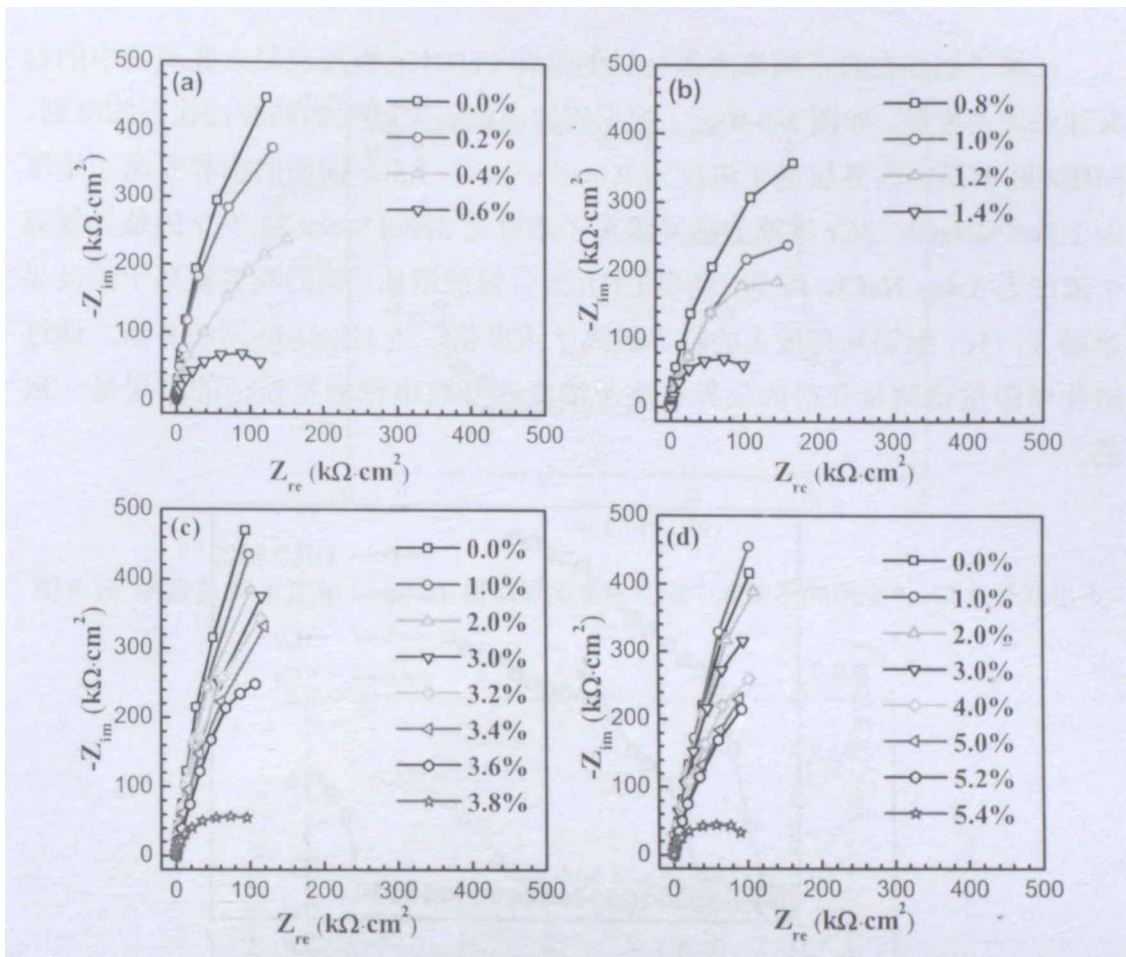


图 5-8 钢筋在 35°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的电化学阻抗谱 Nyquist 图, (a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 5-5 钢筋在 35°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱部分拟合参数

钢筋	NaCl wt. %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
			Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n	
HRB400	0.2	17.40	30.3×10^{-6}	0.95	812
	0.4	16.33	32.0×10^{-6}	0.97	507
	0.6	14.03	39.6×10^{-6}	0.91	152
1.5Cr	1	7.45	30.2×10^{-6}	0.96	418
	1.2	7.34	32.8×10^{-6}	0.95	296
	1.4	7.36	41.4×10^{-6}	0.94	129
	3.4	5.30	26.4×10^{-6}	0.93	317
3Cr	3.6	5.27	29.4×10^{-6}	0.91	228
	3.8	4.96	34.1×10^{-6}	0.90	207
5Cr	5.0	4.41	38.6×10^{-6}	0.93	425
	5.2	4.28	39.9×10^{-6}	0.92	348
	5.4	4.13	42.7×10^{-6}	0.91	99

计算了钢筋在含不同浓度氯化钠的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的自然腐蚀电流密度值,如图 5-9 所示。根据腐蚀电流密度判断钢筋腐蚀状态的准则,HRB400 钢筋的临界氯离子浓度为 0.6wt.%NaCl、1.5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 1.2wt.%NaCl、3Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 3.8wt.%NaCl、5Cr 的临界氯离子浓度为 5.4wt.%NaCl。可见,随着 Cr 元素含量的增加,钢的临界氯离子浓度显著增大,5Cr 钢筋具有最大的临界氯离子浓度值,为 HRB400 钢的 9 倍。通过电化学阻抗谱测量获得的临界氯离子浓度和开路电位测量获得的结果是一致的。

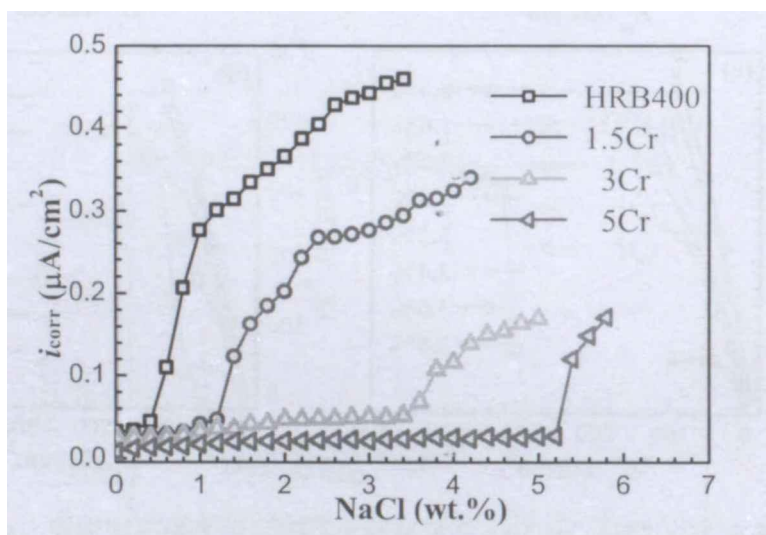


图 5-9 钢筋在 35°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的自然腐蚀电流密度

5.3.3 临界氯离子浓度 (50°C)

图 5-10 为 4 种钢筋电极在 50°C 添加不同浓度氯离子的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中开路电位变化曲线。随着氯离子含量的逐渐增加,钢筋的开路电位突然下降至 -500~-600 mV 左右,说明钢筋电极表现为活化腐蚀,此时添加的氯离子浓度的总量为临界氯离子浓度值,图 5-11 为通过开路电位获得的临界氯离子浓度。HRB400 钢筋的临界氯离子浓度为 0.4wt.%NaCl、1.5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 0.8wt.%NaCl、3Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 1.8wt.%NaCl、5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 4.0 wt.%NaCl。可见,随着溶液温度的进一步升高,钢的临界氯离子浓度下降;随着 Cr 元素含量的增加,钢筋的临界氯离子浓度增大,5Cr 钢筋具有最大的临界氯离子浓度值,约为 HRB400 钢筋的 10 倍。

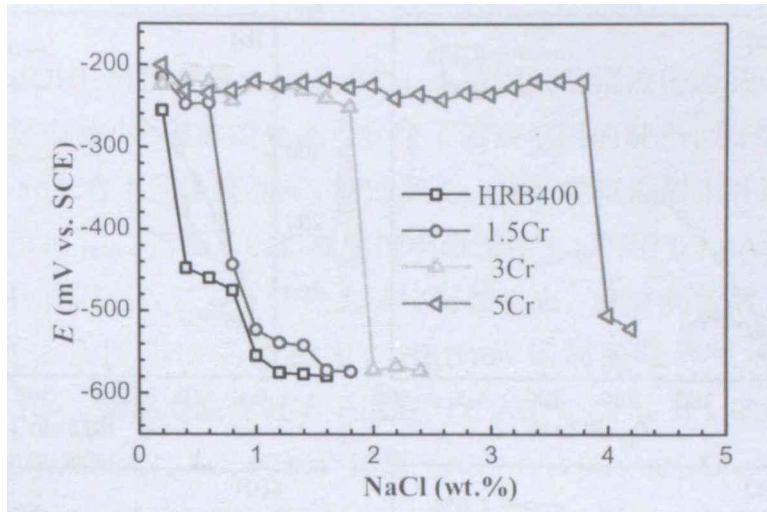


图 5-10 钢筋在 50°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的开路电位

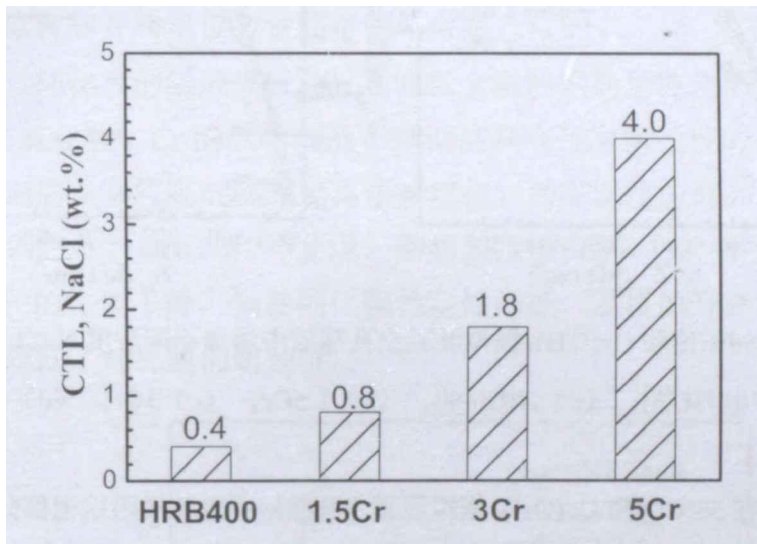


图 5-11 钢筋在 50°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液的临界氯离子浓度

图 5-12 为 4 种钢筋电极在 50°C 含不同氯离子的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的电化学阻抗谱的 Nyquist 图。不含氯离子时钢筋具较大的半径，随着氯离子浓度的增加，圆弧半径逐渐减小，说明钢的耐蚀性能逐渐降低。采用图 5-4 所示的等效电路拟合了阻抗谱的参数，拟合出的部分参数值列于表 5-6。

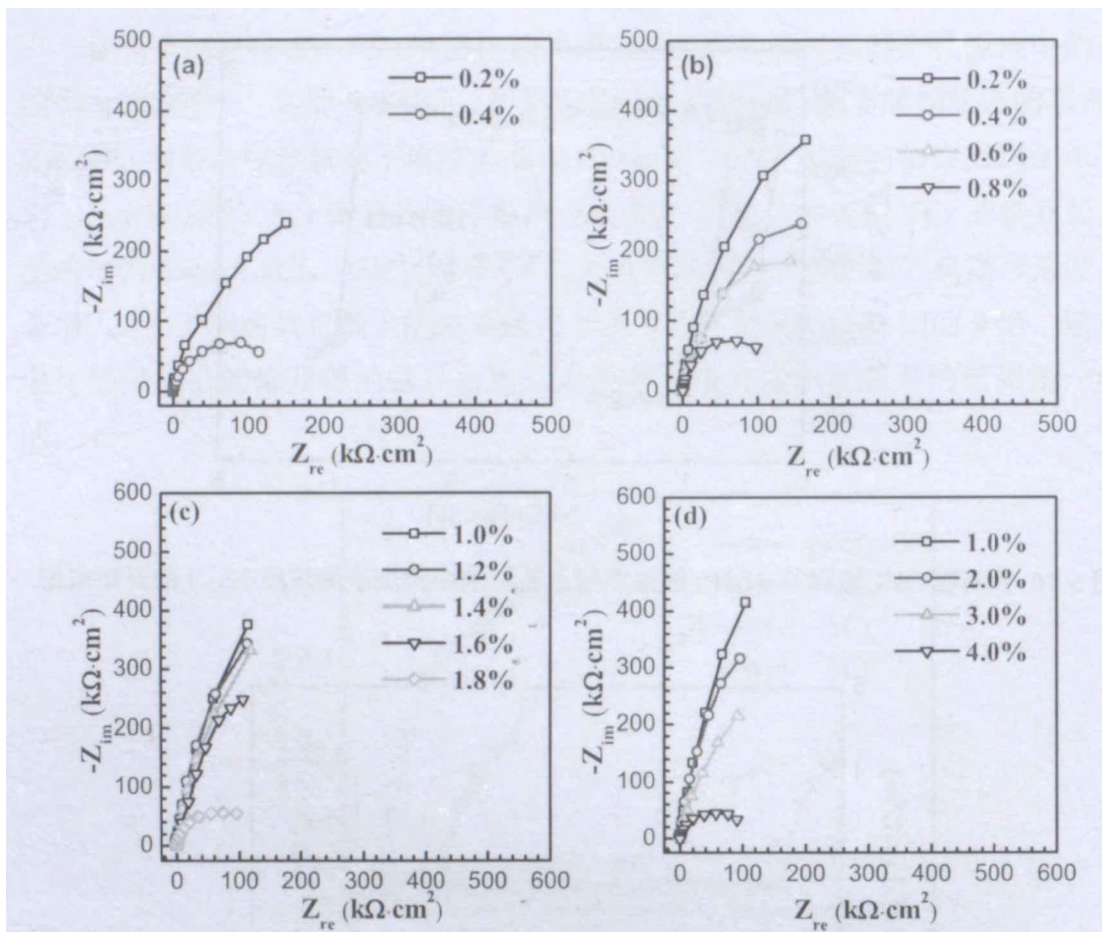


图 5-12 钢筋在 50°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的阻抗谱 Nyquist 图, (a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 3Cr, (d) 5Cr

表 5-6 钢筋在 50°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中电化学阻抗谱部分拟合参数

钢筋	NaCl 浓度 wt. %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_{dl} ,		R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
			Y_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n	
HRB400	0.2	15.15	30.3×10^{-6}	0.96	451
	0.4	12.33	32.0×10^{-6}	0.94	155
1.5Cr	0.2	15.04	30.2×10^{-6}	0.96	695
	0.4	12.31	32.8×10^{-6}	0.95	546
	0.6	10.33	31.8×10^{-6}	0.94	365
	0.8	8.12	33.4×10^{-6}	0.93	145
	1.0	7.51	31.4×10^{-6}	0.94	678
3Cr	1.6	5.81	33.9×10^{-6}	0.91	376
	1.8	5.42	34.7×10^{-6}	0.91	132
5Cr	1.0	6.51	32.2×10^{-6}	0.93	726
	2.0	5.43	34.5×10^{-6}	0.92	621
	3.0	4.73	38.7×10^{-6}	0.91	443
	4.0	4.12	43.8×10^{-6}	0.91	102

在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中，4 种钢筋的溶液电阻均随着氯离子浓度的增大而逐渐减小，温度的升高也促进了溶液电阻的减小。图 5-13 为计算的钢筋电极在 50°C 含不同浓度 NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的自然腐蚀电流密度值 i_{corr} 。当钢筋的自然腐蚀电流密度 i_{corr} 大于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时标志着钢筋表面的钝化膜已经破裂，转变为活化腐蚀状态，此时的氯离子浓度为临界氯离子浓度。从图 5-13 可以看出，HRB400 钢筋的临界氯离子浓度为 $0.4\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 、1.5Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 $0.8\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 、3Cr 钢筋的临界氯离子浓度为 $1.8\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 、5Cr 的临界氯离子浓度为 $4.0\text{wt.}\%\text{NaCl}$ 。可见，随着 Cr 元素含量的增加，钢筋的临界氯离子浓度增大，5Cr 钢筋具有相对最大的临界氯离子浓度值，约为 HRB400 钢筋的 10 倍。通过电化学阻抗谱测量获得的临界氯离子浓度和开路电位测量获得的结果是一致的。

从第 3 章钝化膜的组成来看，Cr 系低合金耐蚀钢筋预钝化形成的钝化膜内层含有 Cr 的氧化物，Cr 的氧化物是不锈钢筋具有优异耐蚀性的原因，因而，低合金耐蚀钢筋具有较高的临界氯离子浓度值。随着温度的升高，钢筋的临界氯离子浓度均降低，Deus 等^[124]发现，随着温度的升高，304 不锈钢在混凝土中钝化膜 Fe^{2+} 的比例下降，钢筋钝化膜稳定性降低，温度的升高阻碍的钝化膜形成过程和降低了钝化膜的耐蚀性。

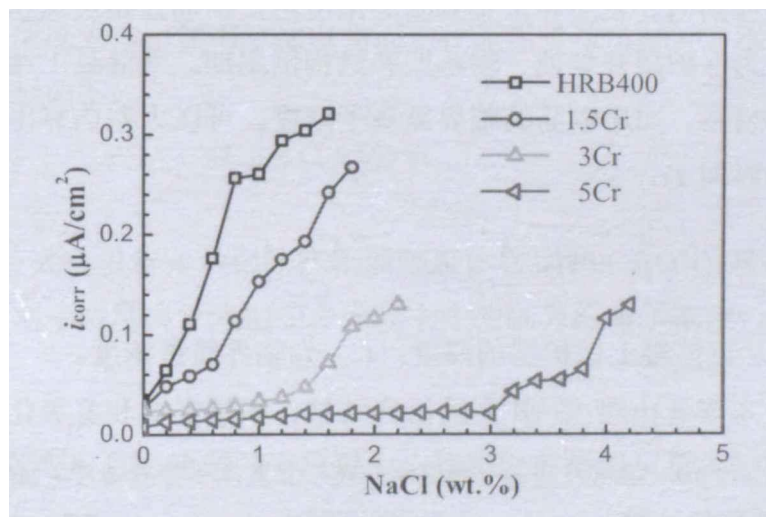


图 5-13 钢筋电极在 50°C 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中添加不同浓度 NaCl 的腐蚀电流密度

5.4 耐蚀钢筋腐蚀起始寿命预测

5.4.1 确定法腐蚀起始寿命预测

钢筋混凝土在海洋环境和除冰盐等恶劣条件下的耐久性参数设计一直是混凝土材料和结构专家关心的问题，氯离子扩散理论是迄今为止建立的唯一将混凝土指标与其使用寿命联系在一起的理论，它是实现混凝土耐久性设计的基础。为了定量地表征氯离子在混凝土中的扩散行为，并据此对混凝土使用寿命进行预测，发展出各种氯离子扩散的数学模型。

一般情况下，氯离子侵蚀环境下钢筋混凝土结构的腐蚀过程分为两个阶段，第一阶段为混凝土结构的腐蚀诱发期，即氯离子经由混凝土保护层，扩散至钢筋表面并积聚到极限浓度的这一段时期。目前最常用的氯离子扩散方程大部分都是基于 Fick 第二定律^[145]：

$$C_x = (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + C_0 \quad (5-3)$$

式中， C_x 为 t 时刻距混凝土表面 x 处的氯离子浓度； C_s 为混凝土表面处的氯离子浓度； C_0 为混凝土材料中的氯离子初始浓度； D 为氯离子扩散系数； $\operatorname{erf}(g)$ 为误差函数。氯离子侵蚀环境下钢筋混凝土腐蚀的第二个阶段，是腐蚀发展期。即氯离子侵蚀到钢筋表面并聚集到临界浓度后，钢筋开始快速锈蚀的过程。这一阶段又分为保护层开裂期、剥落期和结构倒塌期。当混凝土选材中不含有氯离子成分的材料，知道钢筋的临界氯离子浓度，可以大概估算出混凝土中钢筋开始腐蚀的时间 T_1 ：

$$T_1 = \frac{x^2}{4D} \left[\operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_{CT}}{C_s} \right) \right]^2 \quad (5-4)$$

式中， x 表示钢筋混凝土保护层的厚度； C_{CT} 为临界氯离子浓度。

根据日本学者山路·徹等^[146]的研究结果，钢筋在饱和氢氧化钙混凝土模拟液中的氯离子含量可以换算成混凝土中氯离子的浓度。具体换算过程如下：

1) 细孔溶液量的计算

混凝土中单位体积的细孔溶液量 p (%：容积比)可根据水量 $W(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、水泥量 $C(\text{kg}/\text{m}^3)$ 及水泥水和率 h (%) 进行计算。

$$p = \frac{W - c \times h}{1000} \times 100\% \quad (5-5)$$

这里取水泥水和率 $h=20\%$ ， $W=150\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $C=300\text{kg}/\text{m}^3$ ($W/C=0.5$)，计算出 $p=9.0\%$ 。

2) 自由氯离子浓度的计算

混凝土中的自由氯离子浓度 C_v (kg/m^3) 可根据单位体积的细孔溶液量 p (%) (容积比) 及模拟溶液中的 Cl^- 浓度 a (%) (质量比) 进行计算。

$$C_v = 1000 \times \frac{a}{1-a} \times p \quad (5-6)$$

3) 固定化氯元素浓度的计算

固定化氯元素浓度 a_{fix} (%) (水泥质量比) 可根据日本石田团队研究成果中的氯离子量与固定化氯的量的关系进行计算。

$$a_{\text{mob}} < 0.358 \text{ 时} \quad a_{\text{fix}} = 4.74 \times a_{\text{mob}} \quad (5-7)$$

$$a_{\text{mob}} \geq 0.358 \text{ 时} \quad a_{\text{fix}} = 0.240 \times a_{\text{mob}} + 1.615$$

a_{mob} 为水泥的百分质量比, 可由模拟溶液中的氯离子浓度换算而成。

$$a_{\text{mob}} = a \times \frac{W}{C} \quad (5-8)$$

4) 固定化氯离子浓度的计算

钢筋混凝土中的固定化氯离子浓度 C_{fix} (kg/m^3) 根据固定化氯元素浓度 a_{fix} 及水泥含量 C 进行计算。

$$C_{\text{fix}} = C \times a_{\text{fix}} \quad (5-9)$$

5) 全氯离子浓度的计算

全氯离子浓度为自由氯离子浓度与固定化氯离子浓度的和。混凝土中的全氯离子浓度表示如下:

$$C_{\text{tot}} = C_v + C_{\text{fix}} \quad (5-10)$$

利用上述公式可以将 4 种钢筋在不同温度下在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中临界氯离子浓度换算成钢筋在混凝土中的临界氯离子浓度, 如表 5-7 所示。

表 5-7 钢筋在不同温度下的临界氯离子浓度换算值 (kg/cm^3)

钢筋	25°C	35°C	50°C
HRB400	5.77	2.92	1.94
1.5Cr	7.01	5.77	3.89
3Cr	8.28	7.80	6.23
5Cr	10.69	9.07	7.96

采用日本学者山路·徹等的相关研究中的公式和参数来预测在海洋氯盐环

境下混凝土中钢筋表面的氯离子浓度达到临界值的时刻 T_1 。 T_1 计算的公式如下:

$$C_d = \gamma_{cl} C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{0.1c}{2\sqrt{DT_1}} \right) \right] \quad (5-11)$$

式中, C_d 为钢筋开始腐蚀的临界氯离子浓度; γ_{cl} 为波动系数, 一般为 1.0; C_0 为混凝土表面的氯离子浓度, 考虑到海洋环境腐蚀最严重的浪溅区, 其表面氯离子浓度可以在很短时间内达到最大值, 取 15.1 kg/m^3 , 海洋全浸区混凝土表面氯离子浓度为海水中氯离子含量, 以 3.5wt.%NaCl 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中计算, 换算为混凝土中氯离子含量为 7.56 kg/m^3 ; c 为混凝土保护层厚度; D 为混凝土中氯离子扩散系数, 和混凝土的龄期, 温度和局部氯离子含量有关, 它们之间存如下关系^[147]:

$$D = D_0 \cdot F_2(t) \cdot F_3(C_f) \cdot F_4(T) \quad (5-12)$$

式中, D_0 为基准扩散系数, $F_2(t)$ 为混凝土龄期的影响, $F_3(C_f)$ 代表自由氯离子浓度的影响, $F_4(T)$ 表示温度的影响。

D_0 可以通过水灰比计算得出^[148]:

$$\log_{10} D_0 = 6.0 \cdot \text{WCR} - 13.84 \quad (5-13)$$

当水灰比 WCR 为 0.5 时, D_0 的值约为 $14.45 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

根据 Martin-Perez 等^[149]的研究结果, $F_2(t)$ 可通过下式计算得出:

$$F_2(t) = \left(\frac{t_{\text{ref}}}{t} \right)^m \quad (5-14)$$

式中, t_{ref} 为根据扩散系数 D_0 计算的龄期为 1 年的结果, t 为混凝土结构的实际龄期 (年), m 为经验参数值一般取 0.04。

根据 Kong 等^[150]给出的经验公式计算出 $F_3(C_f)$:

$$F_3(C_f) = 1 - k \cdot (C_f)^n \quad (5-15)$$

式中, $k=8.333$, $n=0.5$ 。

Marin-Perez^[149]和 Kong 等^[150]根据阿累尼乌斯定律提出了 $F_4(T)$ 的计算公式:

$$F_4(T) = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5-16)$$

式中, E 为氯离子扩散的激活能 (kJ/mol), 当水灰比 $\text{WCR}=0.5$ 时取 44.6; R 为气体常数 $=8.314 \text{ J/Kmol}$, T_{ref} 为扩散系数为 D_0 时的温度 296K, T 为实际温度。

Berke和Hicks^[151]提出了扩散系数值同温度变化的关系式, 他们认为温度每

升高10°C，混凝土中氯离子的扩散系数大约增至两倍。因此，如果使用期内年平均气温 T 有显著变化时，实验室温度 T_1 下测定的扩散系数值需要进行修正。

基于Arrhenius方程和Nernst-Einstein方程的修正公式如下：

$$D_2 = D_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \exp \left[k \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (5-17)$$

式中， D_1 为温度为 T_1 测定的混凝土中的氯离子扩散系数， D_2 为温度为 T_2 时计算修正的扩散系数， k 为被气体常数平分后的活化能，对于水胶比在0.5的混凝土， k 的取值为5450K之间^[152]。

忽略混凝土龄期等的影响，主要考虑温度变化对混凝土中氯离子扩散系数的影响，参考日本学者山路·徹^[146]的研究结果，在25°C时普通混凝土（OPC）的扩散系数取1.56 cm²/a，高性能混凝土（HPC）的氯离子扩散系数取1.04 cm²/a。采用公式（5-12）分别计算了35°C和50°C时普通混凝土（OPC）和高性能混凝土（HPC）的氯离子扩散系数列于表5-8中，从表中的数据可以看出温度的升高极大地提高了混凝土中氯离子的扩散系数，普通混凝土在50°C时的氯离子扩散系数约为25°C时的4倍。

表5-9为采用表5-8中参数计算的环境温度为25°C时混凝土中钢筋表面的氯离子浓度达到临界值所需的时间（ T_1 ）。可以看出，添加低合金耐蚀钢筋具有较高的临界氯离子浓度，显著地延长了混凝土中钢筋表面氯离子浓度达到临界值所需的时间 T_1 。采用高性能混凝土材料也可以不同程度地延长钢筋在混凝土中开始腐蚀的时间。在海洋全浸区，除HRB400钢筋在普通混凝土中的 T_1 最小为87.19年，低合金耐蚀钢筋预测值均远在100年以上，这也说明混凝土结构在海洋全浸区腐蚀较轻，这与一些研究结果是一致的^[145]。

表 5-8 混凝土中钢筋开始腐蚀时间预测计算参数值

参数	计算选用值			
水灰比（WCR）	0.50			
$D(\text{cm}^2/\text{a})$	OPC	1.56 (25°C)		1.04 (25°C)
		3.20 (35°C)		HPC 2.13 (35°C)
		6.43 (50°C)		4.28 (50°C)
$C_0(\text{kg}/\text{m}^3)$	15.1 (浪溅区)			
	7.56 (全浸区)			
$c(\text{mm})$	50			

表 5-9 环境温度为 25°C 时混凝土中钢筋开始腐蚀时间 (T_1) 的预测值

钢筋	浪溅区(年)		全浸区(年)	
	OPC	HPC	OPC	HPC
HRB400	10.36	15.74	87.19	—
1.5Cr	14.77	22.40	—	—
3Cr	21.96	33.37	—	—
5Cr	56.37	85.64	—	—

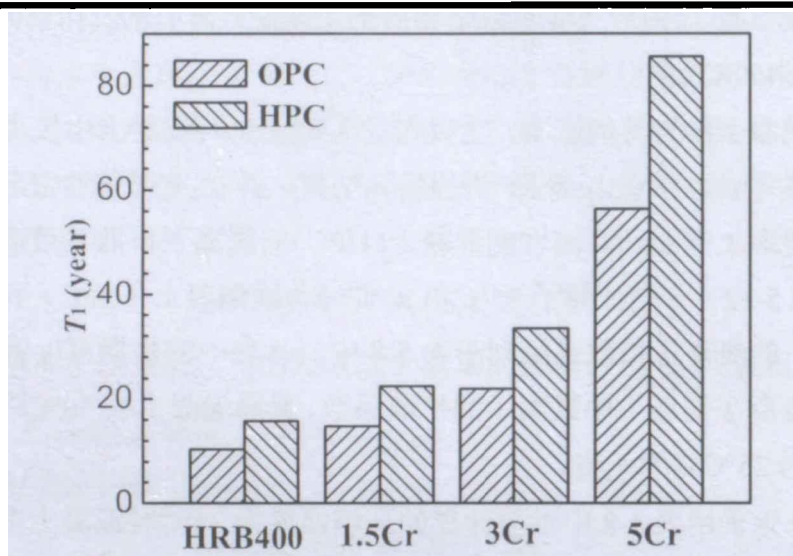


图 5-14 环境温度为 25°C 下混凝土中钢筋开始腐蚀时间预测值 (浪溅区)

表 5-10 为环境温度 35°C 时计算的混凝土中钢筋表面的氯离子浓度达到临界值所需的时间 (T_1)。可以看出, 相比 25°C 的计算结果, 钢筋在混凝土中开始腐蚀的时间明显缩短。在腐蚀最严重的浪溅区, HRB400 钢筋开始腐蚀的时间为 2.31 年, 使用高性能混凝土开始时间也仅为 3.47 年。温度的升高一方面降低了混凝土中钢筋开始腐蚀的临界氯离子浓度, 另一方面又使得氯离子在混凝土中的扩散系数增大, 两者共同作用的结果使得钢筋在混凝土中开始腐蚀的时间极大地缩短。低合金耐蚀钢筋在一定程度上表现出了较好的耐蚀性, 5Cr 钢筋的开始腐蚀的时间约为 HRB400 钢筋的 7 倍。

 表 5-10 环境温度为 35°C 时混凝土中钢筋开始腐蚀时间 (T_1) 的预测值

钢筋	浪溅区(年)		全浸区(年)	
	OPC	HPC	OPC	HPC
HRB400	2.31	3.47	5.20	7.82
1.5Cr	5.11	7.68	43.05	64.68
3Cr	9.28	13.95	—	—
5Cr	14.26	21.42	—	—

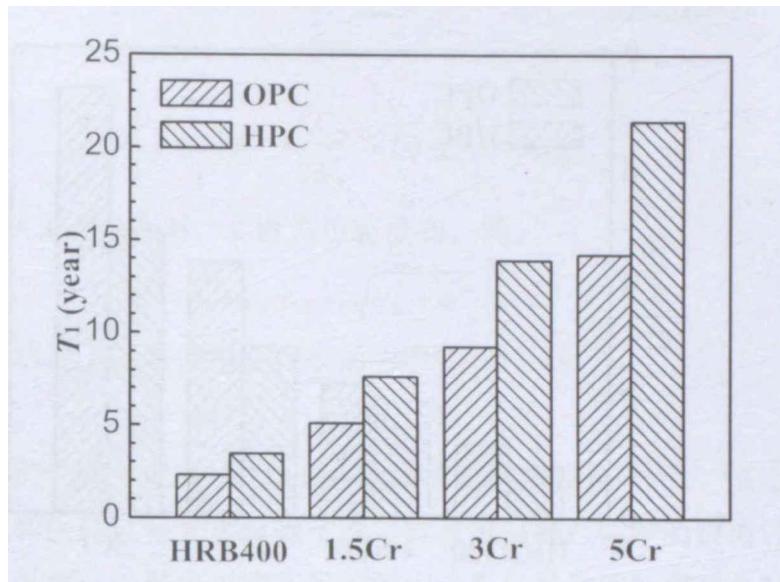


图 5-15 环境温度为 35°C 下混凝土中钢筋开始腐蚀时间预测值 (浪溅区)

表 5-11 为环境温度 50°C 时计算的混凝土中钢筋表面的氯离子浓度达到临界值所需的时间 (T_1)。可以看出, 相比 25°C 和 35°C 的计算结果, 钢筋在混凝土中开始腐蚀的时间极大的缩短。在腐蚀最严重的浪溅区 HRB400 钢筋开始腐蚀的时间不到 1 年, 使用高性能混凝土开裂时间也缩短为 1.26 年, 使用高性能混凝土后, 5Cr 钢筋开始腐蚀的时间也仅为 7.31 年。所以在极其恶劣的服役条件下, 使用低合金耐蚀钢筋的对提高钢筋混凝土的耐久性也有限, 应该采用更加严格的防腐措施, 如增加混凝土保护层的厚度, 使用环氧涂层钢筋或不锈钢钢筋等。

表 5-11 环境温度为 50°C 时混凝土中钢筋开始腐蚀时间 (T_1) 的预测值

钢筋	浪溅区(年)		全浸区(年)	
	OPC	HPC	OPC	HPC
HRB400	0.84	1.26	1.51	2.27
1.5Cr	1.52	2.28	4.58	6.88
3Cr	2.90	4.35	39.33	59.09
5Cr	4.86	7.31	—	—

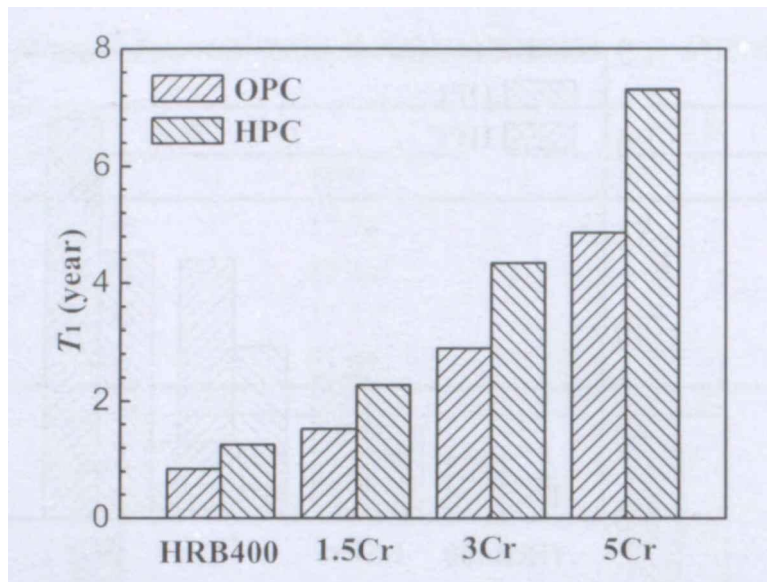


图 5-16 环境温度为 50°C 下混凝土中钢筋开始腐蚀时间预测值 (浪溅区)

5.4.2 基于可靠度的腐蚀起始寿命预测

5.4.1 采用了确定法预测了氯离子侵蚀的混凝土中钢筋开始腐蚀的时间 T_1 ，即没有考虑氯离子扩散系数、临界氯离子浓度、混凝土表面氯离子浓度、混凝土保护层厚度等因素的概率特性，这样得到的氯离子侵蚀钢筋开始腐蚀时间都是确定的值。然而在氯离子侵蚀过程中混凝土材料性能的离散性和环境条件的变异性而言，用确定性方法研究氯离子侵蚀的钢筋混凝土结构的寿命，存在局限性^[153]。

基于规定可靠度指标的概率寿命预测方法是利用 Fick 第二定律，计算氯离子侵蚀 T_1 寿命的概率值和混凝土结构在不同时间点上的耐久可靠性指标，得到 T_1 可靠性随时间变化的曲线。当某一时间点上可靠性低于规定的指标时，结构的耐久寿命终结，将这个时间点作为氯离子侵蚀的钢筋开始腐蚀的时间预测值。

临界氯离子侵蚀的深度等于最小的保护层厚度时，就认为钢筋开始腐蚀。基于上述考虑，氯离子侵蚀 T_1 可靠度 Z 可以定义为结构抗力（混凝土保护层厚度）和作用荷载 S （时变的氯离子侵蚀深度）的差值。

对于氯离子侵蚀，定义 $R=x$ （保护层厚度）， $S = 2\text{erf}^{-1}(1 - \frac{C_{cr}}{C_s})\sqrt{Dt}$ ，则氯离子侵蚀环境正常使用极限状态方程可以表示为^[153]：

$$Z = R - S = X - 2\text{erf}^{-1}(1 - \frac{C_{cr}}{C_s})\sqrt{Dt} \quad (5-18)$$

则失效的概率为：

$$\rho_{\gamma, \delta} = \rho_f =$$

$$\rho \left\{ X - 2 \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_{cr}}{C_s} \right) \sqrt{Dt} < 0 \right\} < \rho_{\text{目标}} \quad (5-19)$$

当 R 、 S 均服从正态分布时， Z 也为正态分布，即：

$$\mu_z = \mu_R - \mu_S, \sigma_z = \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_S^2} \quad (5-20)$$

在正态分布的情况下，失效概率可表达为^[154]：

$$\rho_f = \Phi(-\mu_z/\sigma_z) = \Phi(-\beta) \quad (5-21)$$

失效概率的计算一般采用 Monte Carlo 的方法来模拟^[153-155]，该方法是一种通过随机模拟和统计试验来求解数学或工程技术问题近似解的数值计算方法。其基本原理是某事件的概率可由大量试验中该事件发生的频率来估算，因此，可先对影响其可靠度的随机变量进行大量随机抽样；然后把这些抽样值代入功能函数式，确定是否失效；最后，从中求得失效概率，失效概率就是试验失效次数占总抽样量的频率。因此，失效概率可以表示为^[153]：

$$P_f = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N I[g(R_j, S_j)] \quad (5-22)$$

式中， N 为模拟次数； $I[g(R_j, S_j)]$ 为指示函数； $g(R_j, S_j)$ 极限状态方程； R_j 为结构抗力； S_j 为环境作用。

具体计算流程见表 5-12。选用文献中的数据并结合实验测得的临界氯离子浓度的数值来模拟计算。对于氯离子扩散系数 (D)、混凝土保护层厚度 (X)、临界氯离子浓度 (C_{CT}) 和表面氯离子浓度 (C_s) 均认为其服从正态分布^[153]。参考文献[153]中的取值，表 5-13 为采用 Monte Carlo 模拟计算的具体参数值。利用上述参数值，利用 matlab 软件进行对公式 (5-11) 进行 Monte carlo 模拟，通过增加模拟次数 N 可以增加试验的精确性，一般取值为 $N=1000$ 次，为提高模拟的精度，本文取 $N=10000$ 进行模拟计算。

表 5-13 采用 Monte Carlo 模拟计算的参数取值

参数	平均值	分布类型
D (mm^2/a)	表 5-8	$N(D, 0.12)$
X (mm)	50	$N(50, 7)$
C_{CT} (kg/m^3)	表 5-8	$N(C_{CT}, 0.96)$
C_s (kg/m^3)	表 5-8	$N(C_s, 0.88)$

表 5-12 Monte Carlo 计算流程示意图^[153]

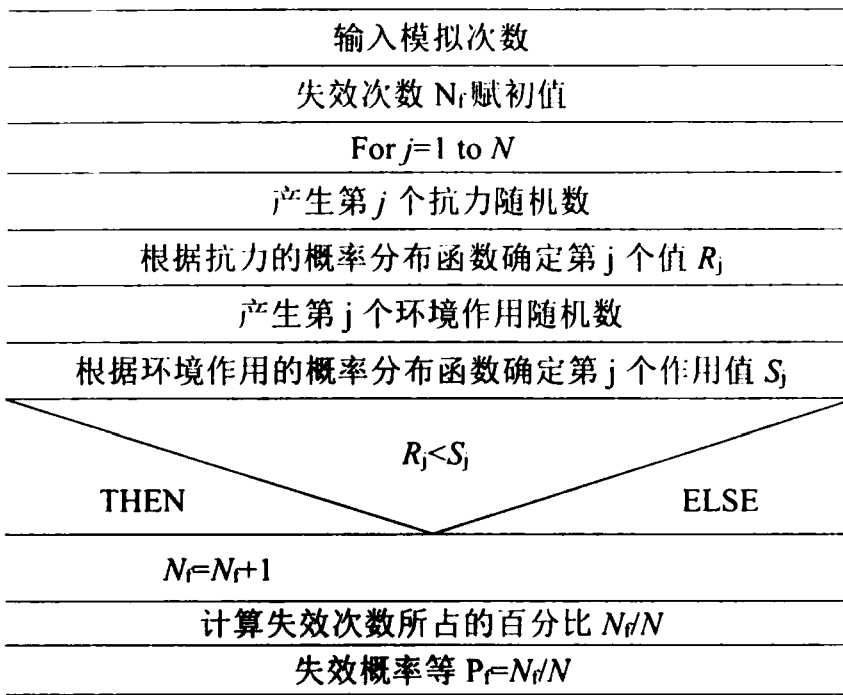


图 5-17 为采用表 5-13 模拟计算的环境温度为 25°C 时混凝土中钢筋腐蚀起始时间 (T_1) 与失效概率之间的关系。可以看出，低合金耐蚀钢筋具有较高的临界氯离子浓度值，延长了混凝土中钢筋的起始时间 (T_1)，采用高性能混凝土材料也可以不同程度的延长钢筋在混凝土中钢筋的起始时间 (T_1)。采用失效概率 $P=10\%$ 作为钢筋开始腐蚀的时间判据，表 5-14 列出了 Monte Carlo 模拟 10000 次计算的 4 种钢筋在浪溅区分别采用普通混凝土和高性能混凝土钢筋腐蚀起始的时间 (T_1)，从表中的数据可以看出，钢筋的起始寿命随着 Cr 元素含量的增加而极大的提高。但是，也可以看出采用 Monte Carlo 概率寿命预测的钢筋起始寿命 (T_1) 小于确定法预测的结果。

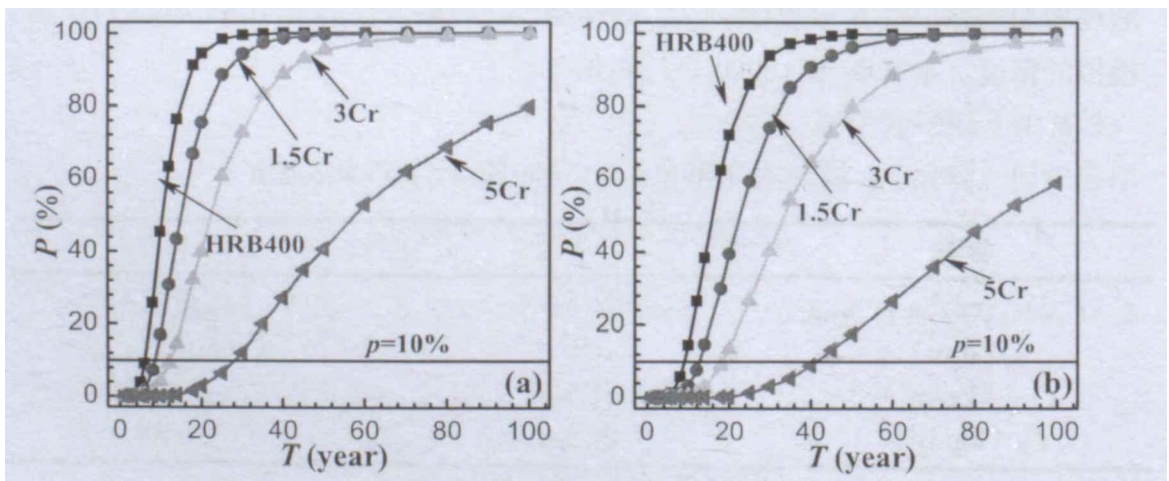


图 5-17 环境温度为 25°C 下氯离子腐蚀失效概率与腐蚀起始时间的关系 (浪溅区)，(a) 普通混凝土 (OPC)，(b) 高性能混凝土 (HPC)

表 5-14 环境温度为 25°C 时混凝土中钢筋开始腐蚀时间 (T_1)

钢筋	浪溅区(年)	
	OPC	HPC
HRB400	6.13	8.86
1.5Cr	8.54	12.89
3Cr	12.30	18.47
5Cr	28.31	41.63

图 5-18 为采用表 5-13 计算的环境温度为 35°C 时混凝土中钢筋腐蚀起始时间 (T_1) 与失效概率之间的关系。可以看出, 与 25°C 测量结果相同, 使用低合金耐蚀钢筋可以延长混凝土中钢筋的起始时间 (T_1), 采用高性能混凝土材料也可以不同程度地延长钢筋在混凝土中钢筋的起始时间 (T_1)。采用失效概率 $P=10\%$ 作为钢筋开始腐蚀的时间判据, 表 5-15 列出了采用 Monte Carlo 模拟 10000 次的钢筋在浪溅区采用普通混凝土和高性能混凝土钢筋腐蚀起始的时间 (T_1), 可以看出温度的升高降低了钢筋在混凝土中腐蚀起始时间 (T_1)。HRB400 钢筋在使用 OPC 后仅 1.24 年就发生了腐蚀, 5Cr 钢筋也降低为 7.76 年, 温度对钢筋在混凝土中开始腐蚀的时间具有重要的影响作用。

图 5-19 为采用表 5-13 计算的环境温度为 50°C 时混凝土中钢筋腐蚀起始时间 (T_1) 与失效概率之间的关系。可以看出, 与 25、35°C 预测结果相同, 使用低合金耐蚀钢筋可以延长混凝土中钢筋的起始时间 (T_1), 采用高性能混凝土材料也可以不同程度地延长钢筋在混凝土中钢筋的起始时间 (T_1)。采用失效概率 $P=10\%$ 作为钢筋开始腐蚀的时间判据, 表 5-15 列出了采用 Monte Carlo 模拟 10000 次的钢筋在浪溅区采用普通混凝土和高性能混凝土钢筋腐蚀起始的时间 (T_1), 采用普通混凝土材料, HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋的腐蚀起始时间不到 1 年, 耐蚀性最好的 5Cr 钢筋的腐蚀起始时间也降为 2.73 年 (图 5-20), 温度的影响更加显著, 所以在极高温高氯的服役条件下, 低合金耐蚀钢筋对提高钢筋混凝土结构的耐蚀性也非常有限的, 应该采用更加严格的防腐措施。

表 5-15 环境温度为 35°C 时混凝土中钢筋开始腐蚀时间 (T_1)

钢筋	浪溅区(年)	
	OPC	HPC
HRB400	1.24	1.93
1.5Cr	3.01	4.48
3Cr	5.33	7.95
5Cr	7.76	11.69

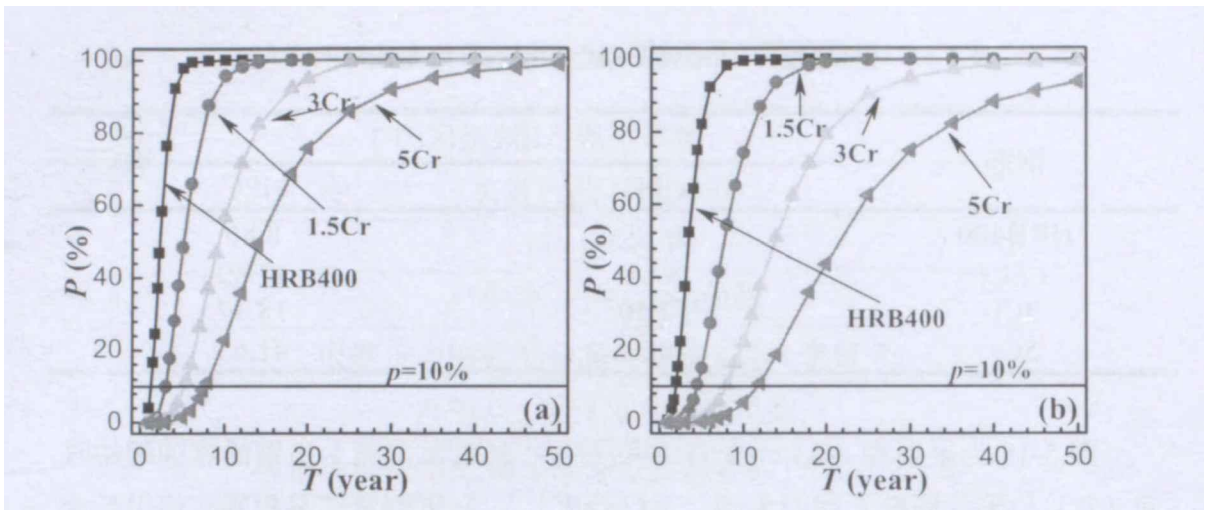


图 5-18 环境温度为 35°C 下氯离子腐蚀失效概率与腐蚀起始时间的关系 (浪溅区), (a) 普通混凝土 (OPC), (b) 高性能混凝土 (HPC)

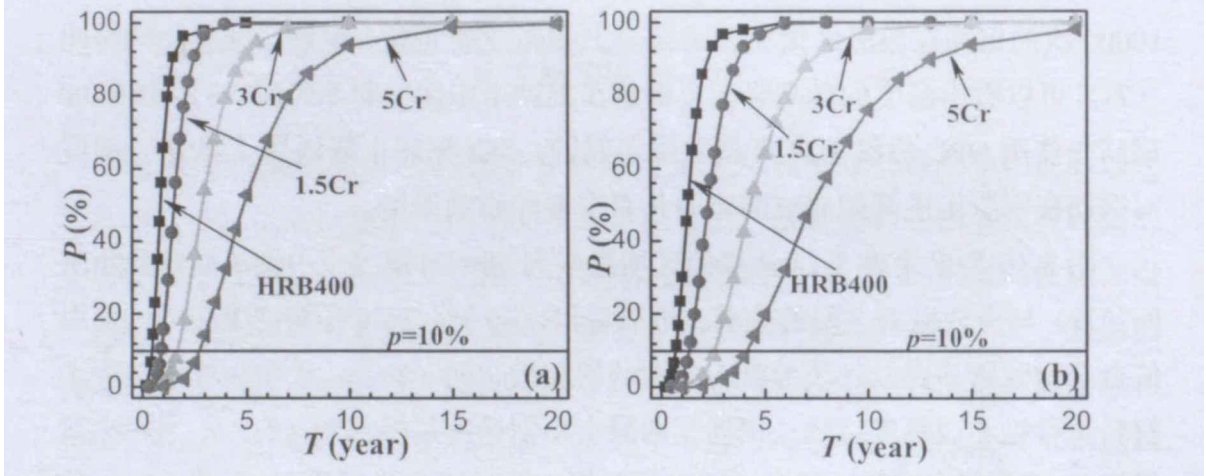


图 5-19 环境温度为 50°C 下氯离子腐蚀失效概率与腐蚀起始时间的关系 (浪溅区), (a) 普通混凝土 (OPC), (b) 高性能混凝土 (HPC)

表 5-15 环境温度为 50°C 时混凝土中钢筋开始腐蚀时间 (T_i)

钢筋	浪溅区(年)	
	OPC	HPC
HRB400	0.45	0.67
1.5Cr	0.90	1.31
3Cr	1.68	2.57
5Cr	2.73	4.13

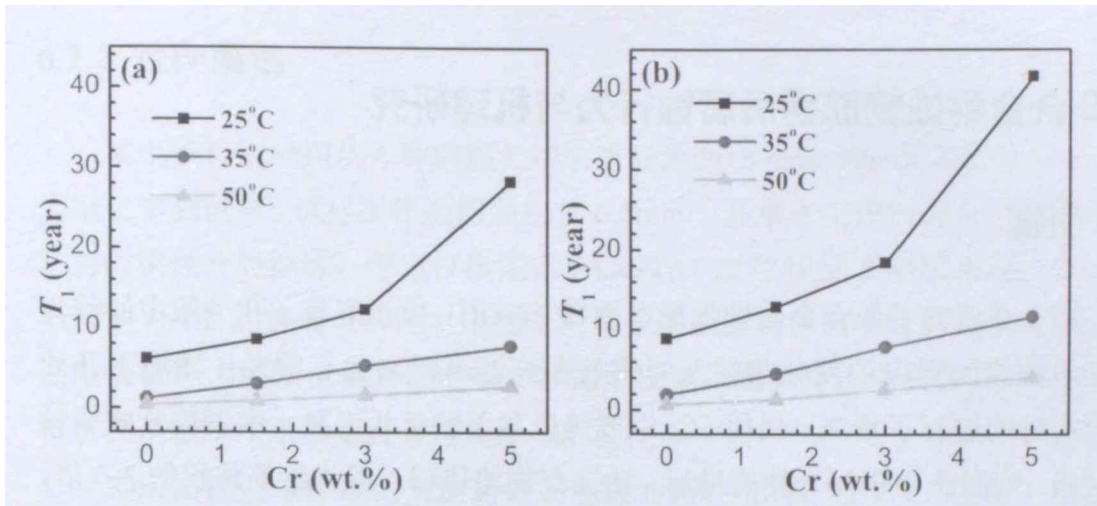


图 5-20 钢筋腐蚀失效概率 $P=10\%$ 时腐蚀起始时间预测：普通混凝土（OPC），（b）高性能混凝土（HPC）

5.5 本章小结

(1) 随着 Cr 元素含量的增加，钢筋的临界氯离子浓度增大，5Cr 钢筋具有最大的临界氯离子浓度值，在 25°C 时约为 HRB400 钢筋的 6.2 倍。开路电位和电化学阻抗谱测试的临界氯离子浓度具有一致性。预钝化可以提高低合金耐蚀钢筋在模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度。

(2) 温度的升高降低了钢筋在模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度值，低合金耐蚀钢筋具有比 HRB400 钢筋的更高的临界氯离子值，在同一温度 5Cr 钢筋具有最大值。

(3) 在不考虑混凝土存在裂纹的条件下，基于修正的 Fick 第二定律，采用确定法和基于可靠度的 Monte Carlo 模拟方法，对混凝土中钢筋开始腐蚀的时间进行了预测。相比 HRB400 钢筋，在腐蚀最严重的高温高湿高盐雾的海洋浪溅区，采用低合金耐蚀钢筋可以不同程度的延长混凝土中钢筋开始时间，其中 5Cr 钢筋的作用最为显著。

(4) 对于极其恶劣的服役条件下，采用低合金耐蚀钢筋对混凝土中钢筋开始腐蚀时间的延长也相对有限，应采用环氧涂层钢筋、不锈钢钢筋或阴极保护等更加严格的防腐措施。

6 低合金耐蚀钢筋锈后腐蚀行为与机理研究

6.1 引言

第5章研究了低合金耐蚀钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度随温度的变化规律及对钢筋在高温高湿高盐雾的海洋环境下开始腐蚀的时间进行了预测,使用5Cr钢筋可以显著的延长混凝土中钢筋开始腐蚀的时间。混凝土中钢筋开始腐蚀后,锈蚀产物的体积一般为钢筋体积的2-6倍,铁锈体积膨胀使保护层受到拉应力,随着锈蚀的发展,当拉应力达到保护层混凝土的抗拉强度时,保护层开裂。混凝土保护层开裂后,有害介质沿着顺筋裂缝能够更快地到达钢筋表面,加速了钢筋锈蚀进程,最终导致结构安全性和适用性降低。国内外对于碳钢钢筋的锈蚀开裂提出了一系列模型^[70-78]。各种模型的方法也都有其实用性。美国 Life-365 混凝土耐久性预测软件对碳钢钢筋和不锈钢钢筋从钢筋开始腐蚀到混凝土开裂取值均为6年^[156]。Hurley等^[111]通过恒电位极化的方法研究了不锈钢钢筋和碳钢钢筋在模拟混凝土孔隙液中钢筋锈蚀与外加电位的关系,发现当电位低于-0.35V (SCE)时,在腐蚀苛刻的含2M氯离子的中性溶液中316L不锈钢也会发生再钝化,腐蚀过程被抑制,使用不锈钢钢筋可以延长钢筋从开始腐蚀到混凝土开裂的时间。然而,关于低合金耐蚀钢筋从开始腐蚀到混凝土开裂的行为研究较少,因此,本章采用电化学测试方法研究了低合金耐蚀钢筋在腐蚀后的电化学行为,并综合考虑多因素对钢筋腐蚀行为的影响,结合已有的锈蚀开裂模型对钢筋锈蚀后的使用寿命进行了预测。

6.2 实验方法

6.2.1 实验材料和溶液

实验材料为南京钢厂生产的HRB400钢筋,1.5Cr、3Cr、5Cr钢筋,其化学成分见表3-1。

实验溶液选用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液,采用去离子水和分析纯化学试剂配制而成。在模拟液中添加不同浓度的NaCl来模拟钢筋锈蚀后的含氯环境,根据第4、5章的研究结果,因4种钢筋的临界氯离子浓度不同,分别选择不同浓度的含氯模拟混凝土孔隙液来研究锈后钢筋的腐蚀行为,选取的标准为接近或等于钢筋的临界氯离子浓度(表6-1)。

6.2.2 径向腐蚀

采用线切割分别从4种钢筋上切取直径为 $\Phi 0.8\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 圆柱状试样,作为电化学测试样。试样工作面的面积为 0.5 mm^2 ,其余非工作面部分用环氧树脂密封与腐蚀介质绝缘。恒电位极化在PARSTAT 2273电化学测试系统上进行,电解池为1L的玻璃电解池。电化学测量采用三电极体系,研究电极分别为钢筋电极试样,辅助电极为铂电极,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE)。实验前将研究电极采用水砂纸逐级打磨至2000#。

采用阳极恒电位极化来加速钢筋电极的腐蚀过程,在0.5V电位下恒电位极化时间1h。然后极化电位降至0.2V,极化完成后逐级递减50mV,直到极化电位为-0.65V,每个电位极化时间为1800s,记录腐蚀电流密度随时间的变化关系。当腐蚀电流密度突然下降则认为钢筋电极发生了再钝化,电流密度反向并且数值增大说明钢筋电极表面进行了阴极极化。

不同阴极面积对钢筋腐蚀的实验装置如图6-1所示,装置由两个完全分开的密封性良好的容器组成,用盐桥进行连接,试样用铜导线连接。采用零电阻电流计(ZRA)记录不同阴阳极面积的电偶电流。阳极电极表面积为 0.5 mm^2 ,在0.5V下极化1h使其处于活化腐蚀状态,改变阴极试样的面积记录不同阴极面积下电偶电流值,阴极和阳极的面积比分别为1000:1,100:1,50:1和10:1。

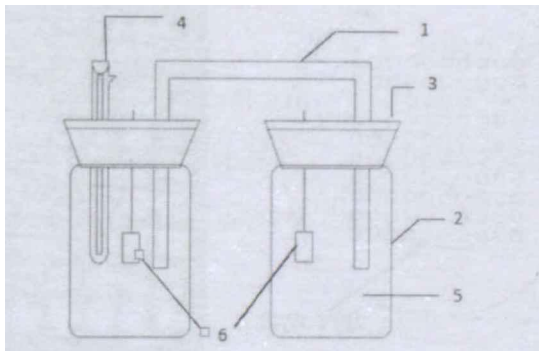


图 6-1 不同阴阳极面积比腐蚀的实验装置(1-盐桥 2-有机玻璃圆筒 3-密封胶塞 4-饱和甘汞电极 5-模拟溶液 6-钢筋试样)

表 6-1 实验用溶液

钢筋	实验溶液
HRB400	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\text{ wt.} \% \text{ NaCl}$
1.5Cr	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{ wt.} \% \text{ NaCl}$
3Cr	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{ wt.} \% \text{ NaCl}$
5Cr	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{ wt.} \% \text{ NaCl}$

6.2.3 顺筋腐蚀

将钢筋加工成 $\Phi 2.0\text{mm} \times 20.0\text{mm}$ 的圆柱状试样，一端焊接铜导线，插入模具中，用配制好的环氧树脂封成 10×10 矩阵（见图6-2），封装完之后，使用水磨砂纸将阵列电极表面逐级进行打磨至1500号，然后用无水乙醇进行清洗，冷风吹干，放在干燥器中备用。

顺筋腐蚀的研究采用CST-520丝束电极扫描仪，参比电极为饱和甘汞电极（SCE）。丝束电极不进行测量时，所有100根丝束均相互短接并接到地端，因此可以将100根电极看作是一个完整的金属平面；进行电流测量时，先将待测量的单根丝束与其余99根电极断开，然后通过零阻电流计（ZRA）与其余99根丝束则短接到地，测量单根丝束与其余99根丝束之间的偶接电流，依次顺序切换丝束与其余99根丝束电极组成电流测量回路，即可扫描到整个电极表面的电流分布，规定从高电位向低电位流向的电流为正，因此阴极区电流为正，阳极区电流为负。进行电位测量时，将待测量的单根丝束电极短接到地，而将其余99根丝束电极悬空，测量短接的丝束电极与参比电极之间的电位，依次顺序切换丝束与参比电极组成回路，即可扫描到整个电极表面的电位分布。实验持续时间为10d。

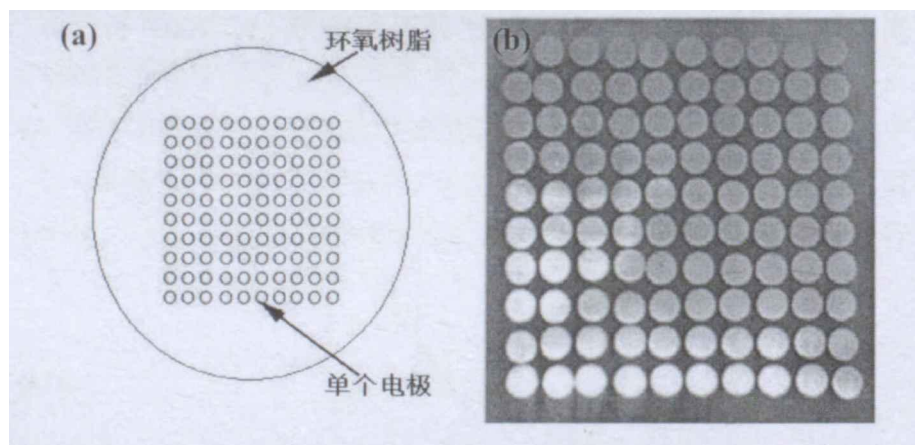


图6-2 丝束电极制作示意图：(a)示意图，(b)实物图

6.2.4 点蚀系数

采用恒电流的方法来加速腐蚀，腐蚀样品的尺寸为 $50\text{mm} \times 25\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。恒电流极化的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，极化的时间分别为12h，24h和48h。采用失重法计算均匀腐蚀速率。

采用显微法测量评定点蚀坑的深度。即将金属表面的单个蚀坑放在低倍物镜正中，增加物镜的倍数直到蚀坑面积占到视野的大部分，在蚀坑的边缘先粗

调后微调进行聚焦，记录最初微调旋钮的读数，用微调旋钮在蚀坑底聚焦，记录旋钮读数。微调旋钮最初读数与最后读数的差值就是蚀坑的深度^[9]。

6.3 实验结果与讨论

6.3.1 径向腐蚀

(1) 恒电位极化（大阴极）

根据 Faraday's 定律，可以计算出钢筋径向腐蚀速率。假设腐蚀的体积 V 为半球形，根据材料的密度可以算出^[10]：

$$V = \frac{2}{3}\pi r^3 \quad (6-1)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6-2)$$

式中， V 为体积 (cm^3)， r 为半径 (cm)， ρ 为材料的密度 (g/cm^3)， m 为质量。实验过程中质量的损失可以用法拉第定律计算出 (6-3)。对电流求积分便可计算出 (6-4a)。

$$m = \frac{QE.W.}{F} \quad (6-3)$$

$$Q = \int I(E_{\text{applied}}, t) dt \quad (6-4a)$$

式中， Q 为 t 时间内流过的电量 (c)， $(E.W.)$ 为钢筋的电化学当量， F 为法拉第常数 ($96500C$)， $I(E_{\text{applied}}, t)$ 为外加电位下的电流强度 (A)， t 为通电时间 (s)。电量 Q 可通过式 (6-4a) 计算出。通过每个外加电位的电流 $I^*(E_{\text{applied}})$ 与时间 (t^n) 的关系可以计算出 $I(E_{\text{applied}}, t)$ ^[11]。

$$I(E_{\text{applied}}, t) = I^*(E_{\text{applied}})t^n \quad (6-4b)$$

$$Q = \int I(E_{\text{applied}}, t) dt = \frac{I^*(E_{\text{applied}})t^{n+1}}{n+1} \quad (6-5)$$

结合式 (6-2)、(6-3) 和 (6-5)，可以获得腐蚀金属的体积：

$$V = \frac{QE.W.}{(\frac{2}{3}\pi)\rho F} \quad (6-6)$$

由于式 (6-1) 的体积和式 (6-6) 实际计算的点蚀发展的体积是相等的，可用式 (6-7) 求得点蚀半球形生长的半径 r 。

$$r = \left[\frac{QE.W.}{\left(\frac{2}{3}\pi\right)\rho F} \right]^{1/3} = \left[\frac{I^*(E_{\text{applied}})E.W.}{\left(\frac{2}{3}\pi\right)\rho F(n+1)} \right]^{1/3} \cdot t^{n+1/3} = kt^{n+1/3} \quad (6-7)$$

为了进一步分析点腐蚀的聚集程度，有必要研究点腐蚀半球形的体积。一些研究均表明 Al 合金和钢的单个点蚀生长是呈半球形的^[157-159]。半径 r 和 t 的关系可以采用式 (6-7) $I(E_{\text{applied}}, t)$ 与时间的关系求得。腐蚀过程中假设活性腐蚀点的生长遵循幂函数的规律： $r = kt^{(n+1)/3}$ ， r 为半球的点蚀坑半径值， t 为时间， k 为与电位相关的常量。因为点蚀的半径大小是与金属材料的密度 ρ 、电化学当量 $E.W.$ 、和电流 $I(E_{\text{applied}}, t)$ 相关，只要知道材料的相关参数便可采用公式 (6-7) 计算出 k 值。

图 6-3~图 6-6 为 HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋电极试样在含不同氯离子浓度的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中在不同外加电位极化时的电流随时间的变化关系曲线。从图中可以看出，4 种钢筋在所有外加电位下均表现为活化腐蚀，从外加阳极恒电位使腐蚀开始到钢筋达到开路电位的过程中都没有观察到再钝化，4 种钢筋达到开路电位的电位值约为 -550mV，到更负的阴极电位后，表现为阴极极化。

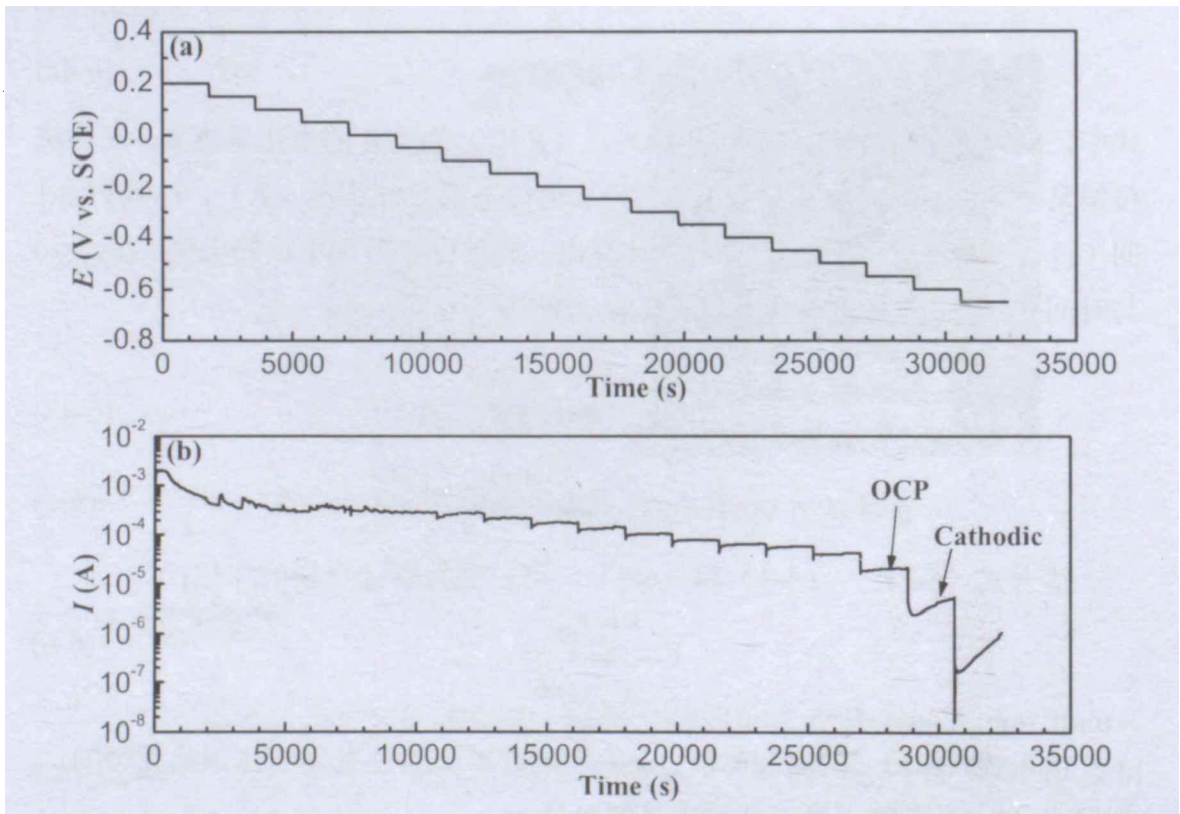


图 6-3 HRB400 钢筋在含 1wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

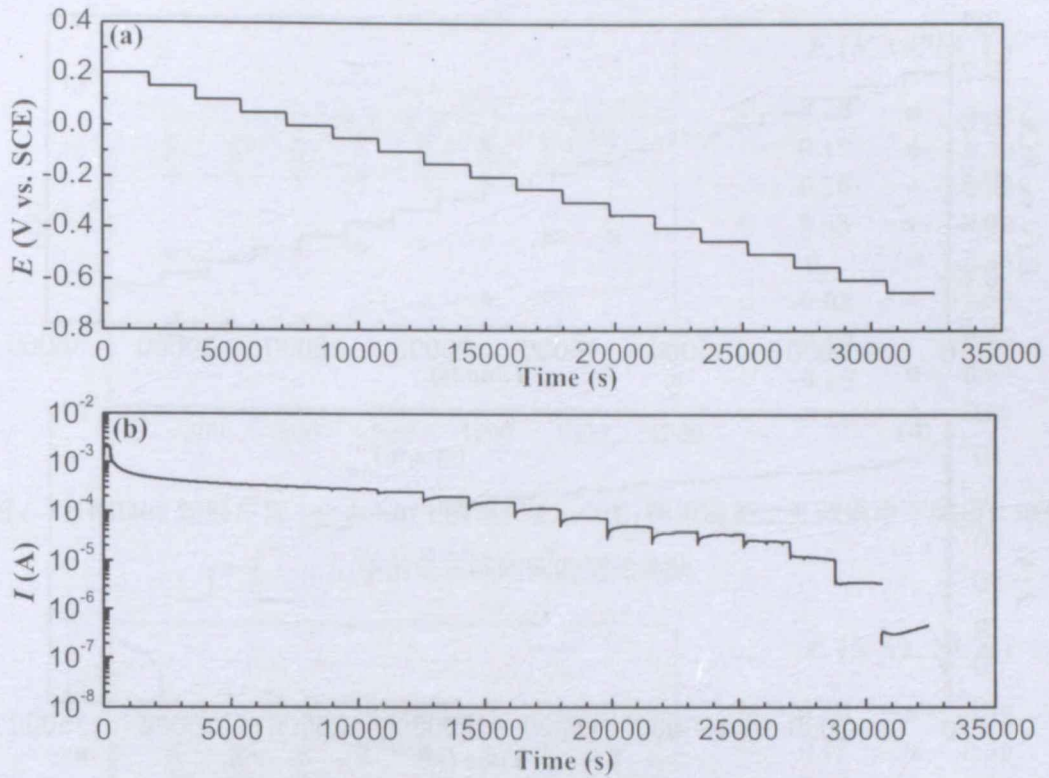


图 6-4 1.5Cr 钢筋在含 2wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

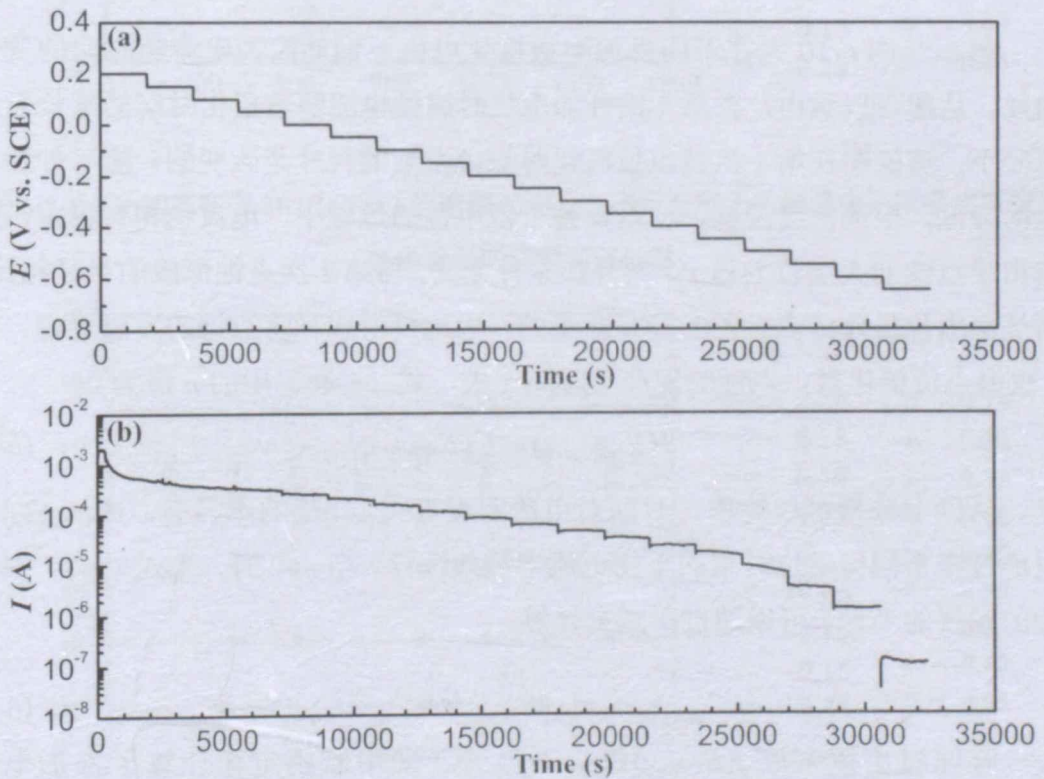


图 6-5 3Cr 钢筋在含 3wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

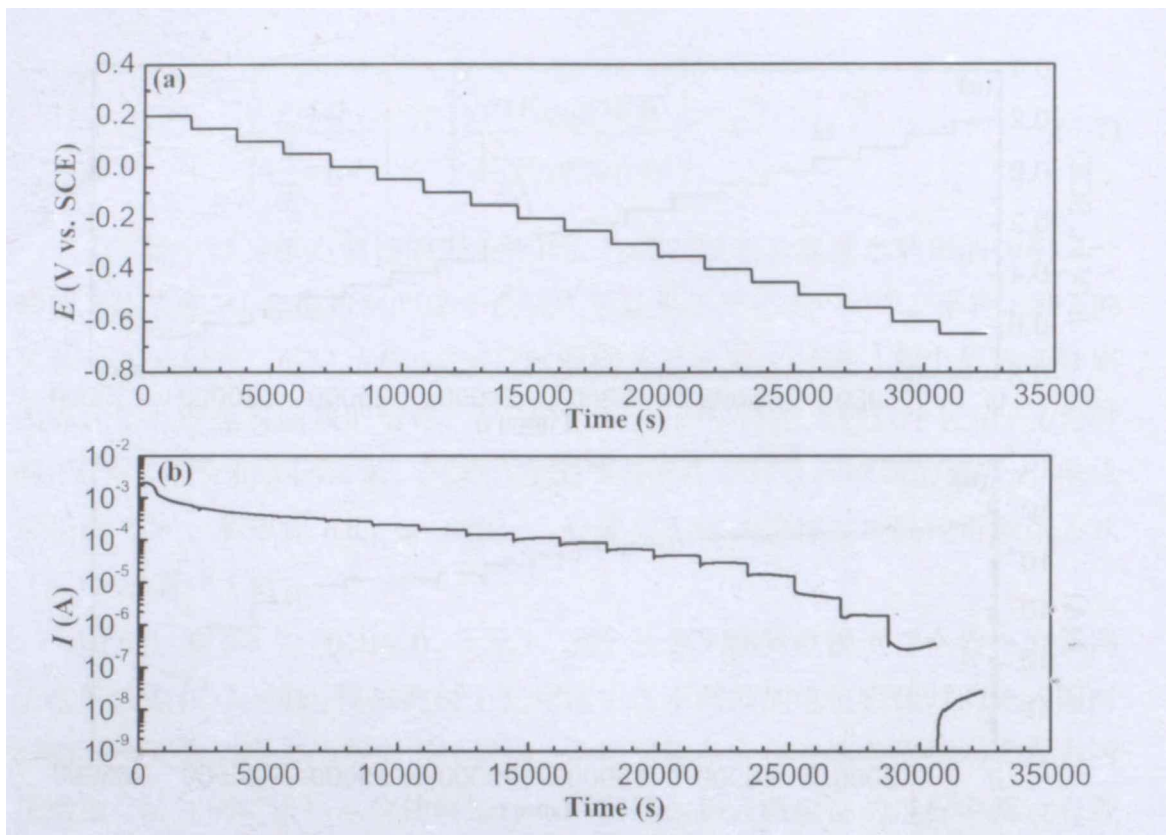


图 6-6 5Cr 钢筋在含 5wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

图 6-7~图 6-10 为在不同外加阳极极化电位下钢筋腐蚀电流随时间的变化曲线。从图可以看出，在第 1 次外加电位时腐蚀电流随着极化时间的延长而逐渐减小，这说明在第 1 次恒电位极化时点蚀发展的尺寸是改变的。随着外加电位的降低，电流密度降低，但是在整个恒电位的过程中，电流也相对稳定，这是由于点蚀的大小较为稳定，与外加条件无关，与第 1 次点蚀形成的半径相比，后续恒电位极化的点蚀的半径是减小的。因此只考虑稳态点蚀的发展过程，第 1 次恒电位极化后，点蚀的发展与时间无关，式 (6-4b) 中的 n 值为 0。

$$I(E_{\text{applied}}, t) = I^*(E_{\text{applied}})t^0 \quad (6-8)$$

从以上分析可以看出，时间对电流密度 $I(E_{\text{applied}})$ 影响不显著， $I^*(E_{\text{applied}})$ 可以通过在不同恒电位时求的平均电流来等效计算。当 $n=0$ 时，公式 (6-7) 中点蚀的发展的半径 r 可以通过下式来计算：

$$r = kt^{\frac{1+n}{3}} = kt^{\frac{1}{3}} \quad (6-9)$$

时间对电流密度 $I(E_{\text{applied}})$ 影响不显著，采用欧姆定律计算了外加电位 (E_{applied}) 与电流密度值 $I^*(E_{\text{applied}}, t)$ 之间的斜率即为钢筋点蚀发展的阻力 (R_{Ω})^[111]。

$$E_{\text{applied}} = I^*(E_{\text{applied}}) \times R_{\Omega} \quad (6-10)$$

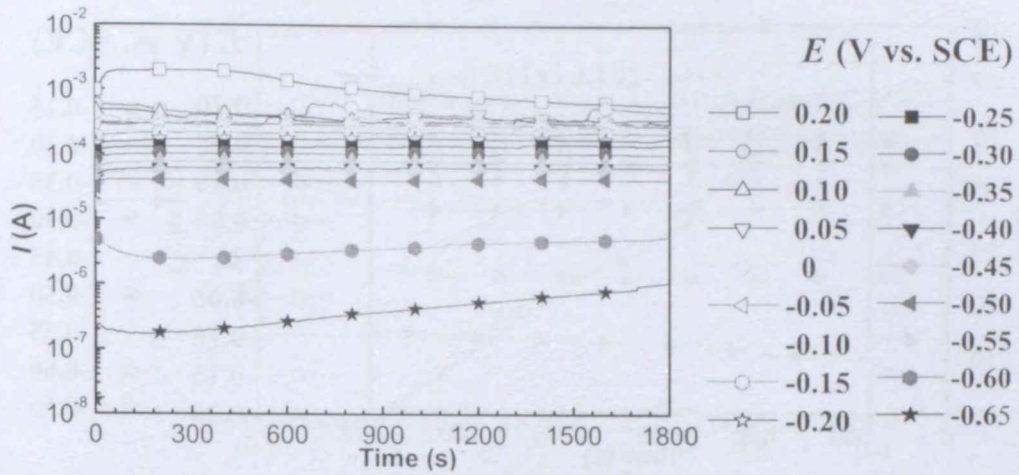


图 6-7 HRB400 钢筋在含 1wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

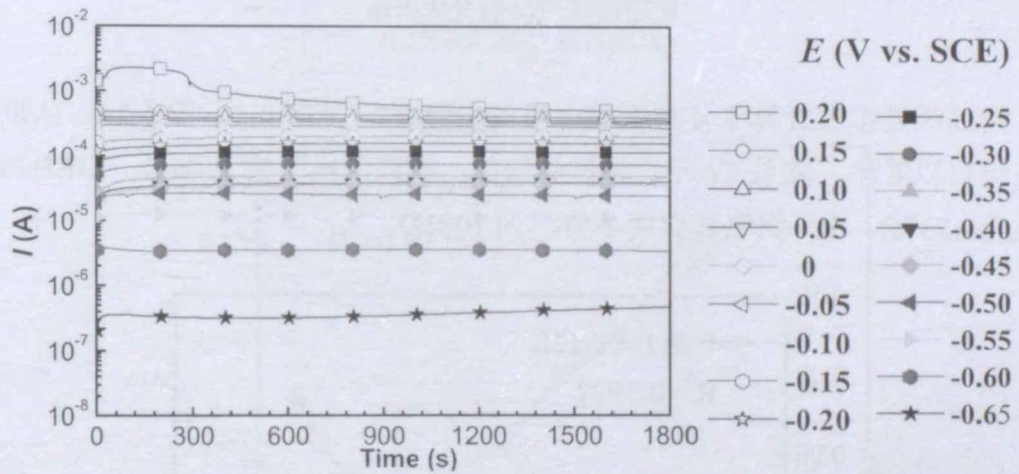


图 6-8 1.5Cr 钢筋在含 2wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

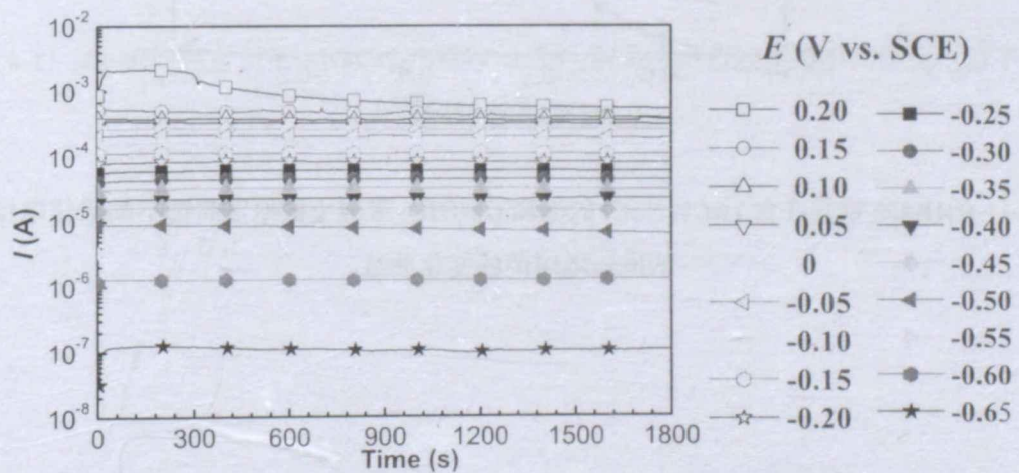


图 6-9 3Cr 钢筋在含 3wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中不同极化电位下电流密度随时间的变化关系

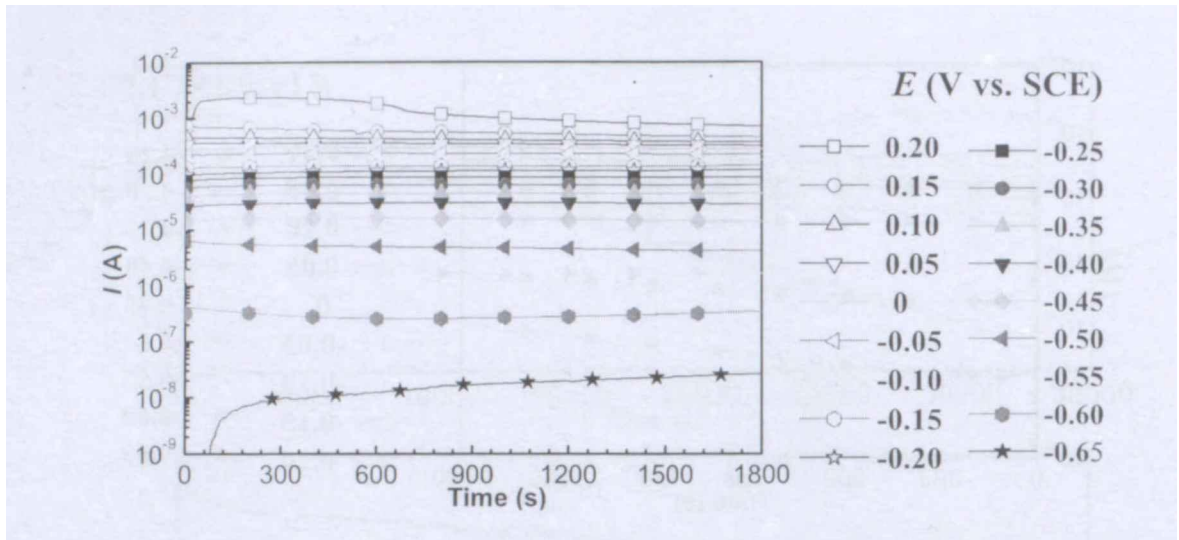


图 6-10 5Cr 钢筋在含 5wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中不同极化电位下电流密度随时间的变化关系

通过线性拟合计算了 4 种钢筋电极的电阻 R_Ω ，见图 6-11~图 6-14。从拟合的结果可以看出，随着 Cr 元素含量的增加，钢筋的电阻值 R_Ω 减小，HRB400 钢筋为 4737 Ω ，5Cr 钢筋具有最小值，为 1081 Ω 。

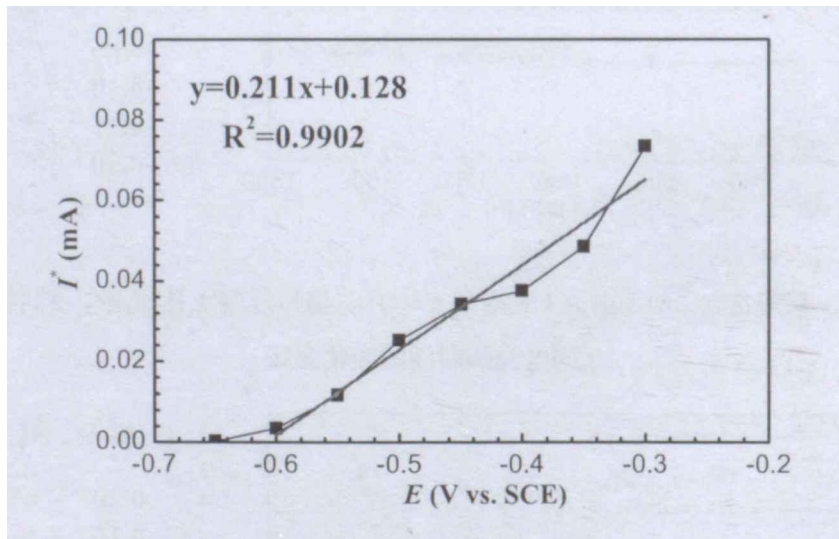


图 6-11 HRB400 钢筋在含 1wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝土模拟液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

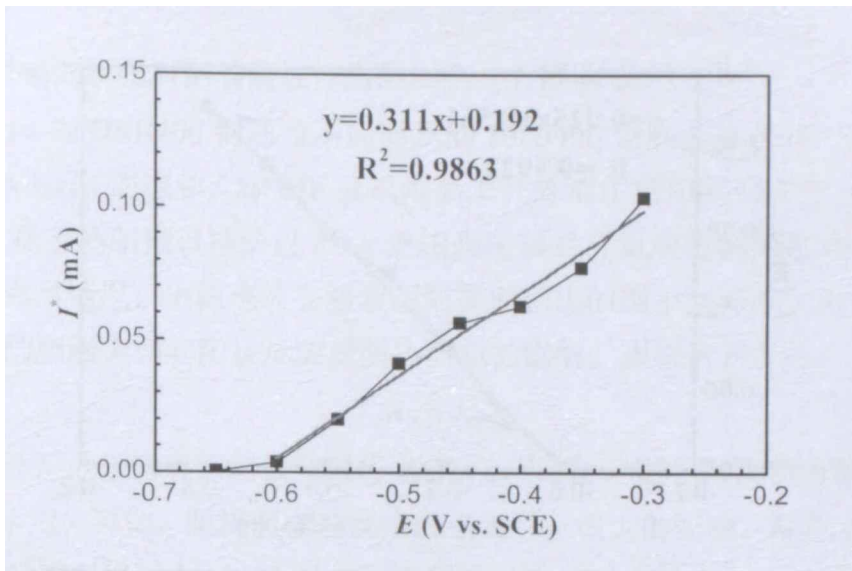


图 6-12 1.5Cr 钢筋在含 2wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝土模拟液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

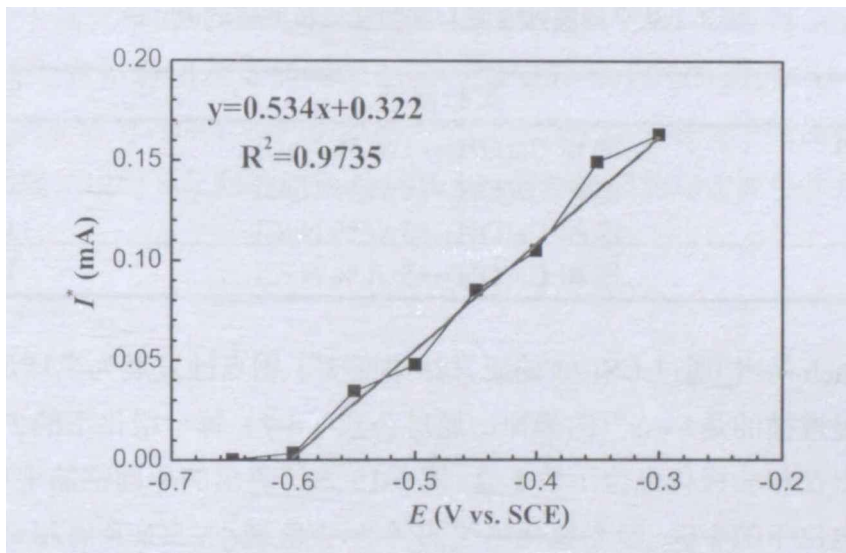


图 6-13 3Cr 钢筋在含 3wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝土模拟液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

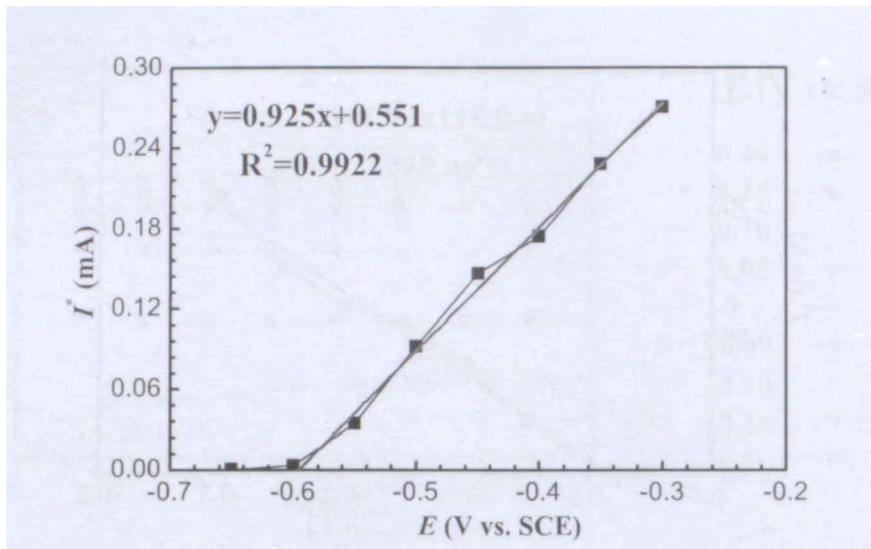


图 6-14 5Cr 钢筋在含 5wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝土模拟液腐蚀不同极化电位下的电流随时间的变化曲线

表 7-2 从平均腐蚀电流 I^* 和极化电位获得的 R_Ω 值

钢种	实验溶液	$R_\Omega (\Omega)$
HRB400	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\text{wt.}\% \text{NaCl}$	4737
1.5Cr	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{wt.}\% \text{NaCl}$	3215
3Cr	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{wt.}\% \text{NaCl}$	1871
5Cr	饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{wt.}\% \text{NaCl}$	1081

Andisheh 等^[159]通过 CSLM 的研究结果证实了钢点蚀发展为半球形。假定腐蚀的发展遵循的是 $r = kt^{1/3}$ 的规律, 通过公式 (6-7) 每个极化下的 $I^*(E_{\text{applied}})$ 可以计算出在相应极化电位下的 k 值。图 6-15 为计算出的不同钢筋电极材料在不同极化电位下的 k 值, 随着极化电位的降低, k 值减小, 5Cr 具有相对最小值。

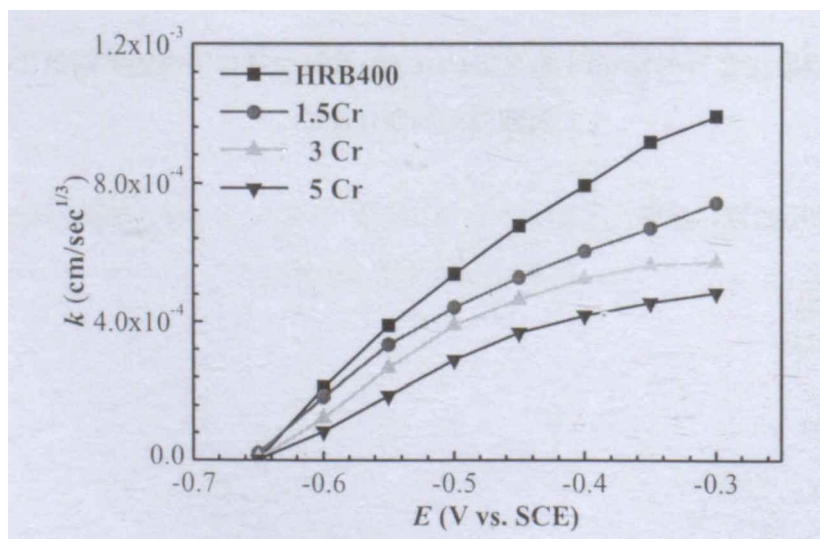


图 6-15 钢筋在模拟混凝土孔隙液中心蚀发展系数 k 值

(2) 阴阳极面积比对钢筋腐蚀行为的影响 (有限阴极)

图 6-16 为 HRB400 钢筋与不同面积的 HRB400 钢筋偶接实验结果。首先在含 1wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中将阳极试样在 0.5V 阳极极化 1h。接着将阳极试样通过 ZRA 连接到阴极试样组成电偶体系测量电偶腐蚀电流。通常情况, 电偶电流会随着阴阳极面积比的减小而减小, 钝化的阴极使得偶接的阳极方向和阳极反应受阴极面积的影响。根据公式^[11]:

$$I_A A_A = I_C A_C \quad (6-11)$$

式中, I_A 和 I_C 分别为总的阳极和阴极电流, A_A 和 A_C 分别为阳极和阴极的面积。从公式 (6-12) 可知, 阴极面积对偶接的电流具有很大的影响。从图 6-16 中可知, 当阴阳极面积比为 10: 1 时, 阳极的腐蚀速率极大的增大。

图 6-17 为 HRB400 钢筋与不同面积的 5Cr 钢筋偶接实验结果。首先在含 1wt.%NaCl 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中将阳极试样在 0.5V 阳极极化 1h。接着将处于活化腐蚀的 HRB400 钢筋阳极试样通过 ZRA 连接到 5Cr 钢筋阴极试样组成电偶体系测量电偶腐蚀电流。结果表明不同面积的 5Cr 钢筋偶接 HRB400 钢筋对 HRB400 钢筋的影响远小于 HRB400 钢筋与不同面积 HRB400 钢筋的偶接, 说明 5Cr 耐蚀钢筋对 HRB400 钢筋偶接的加速腐蚀作用不显著。

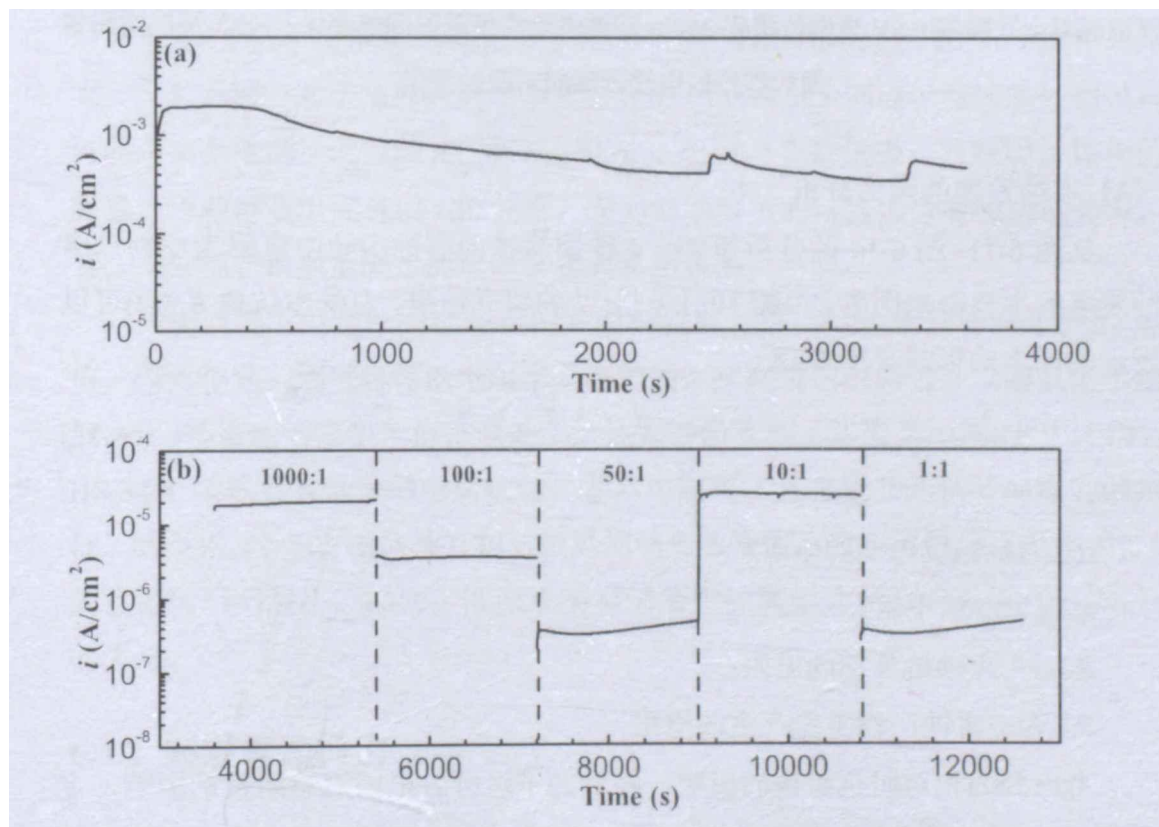


图 6-16 (a) HRB400 钢筋在含 1wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液 0.5V 恒电位极化 1h 腐蚀电流密度随时间的变化, (b) 不同面积比接后电流密度随时间的变化

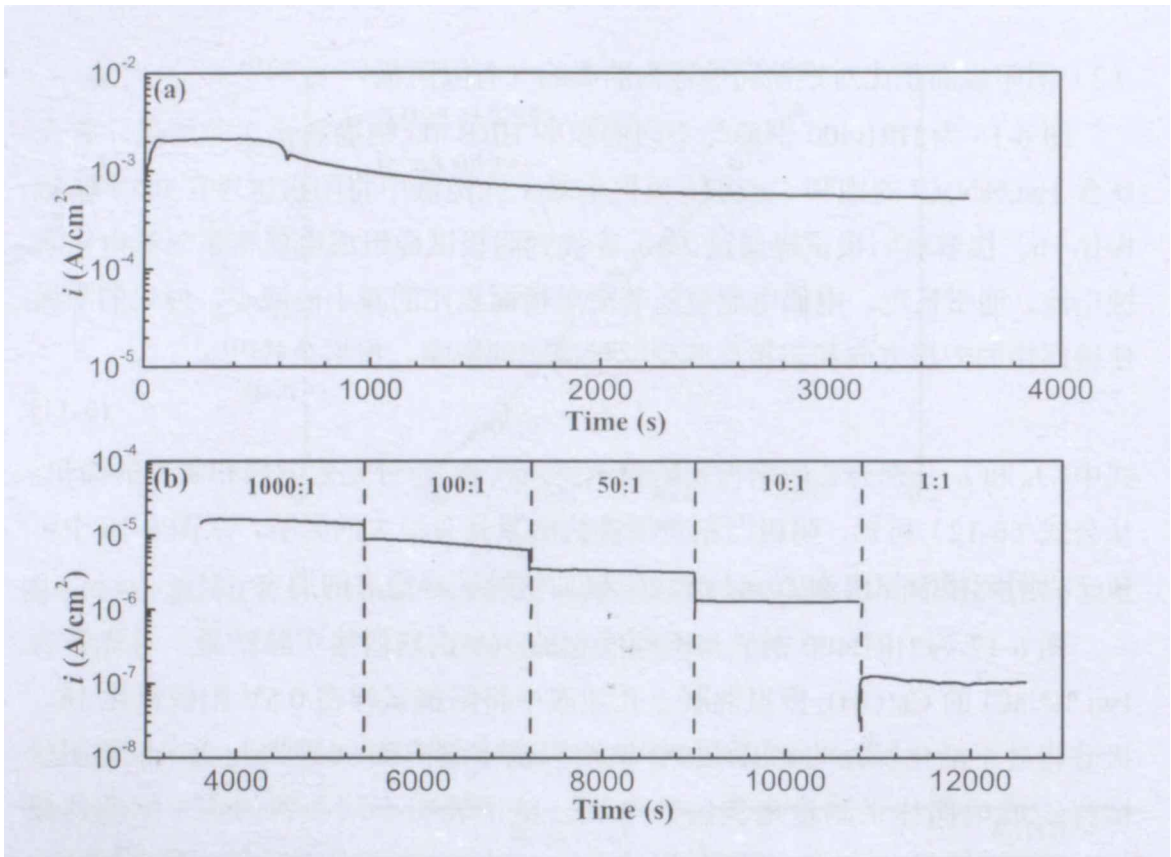


图 6-17 HRB400 钢筋与 5Cr 钢筋偶接, (a)HRB400 钢筋在含 1wt.%NaCl 的饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液 0.5V 恒电位极化 3600s 腐蚀电流密度随时间的变化, (b) 不同阴阳极面积偶接后电流密度随时间的变化

(3) 点蚀发展的阻力分析

从图 6-11~图 6-14 的分析可知, 4 种钢筋径向腐蚀实验中电阻为控制点腐蚀发展的主要影响因素。根据 Hurley 等^[111]的研究结果, 总的阻抗值 $R_{\Omega}(\Omega)$ 可以表示为如下的形式 (图 6-18) :

$$R_{\Omega} = R_{pit} + R_{zone} + R_{bulk} + R_{cp} \quad (6-12)$$

式中:

R_{pit} 为点蚀坑内部的电阻;

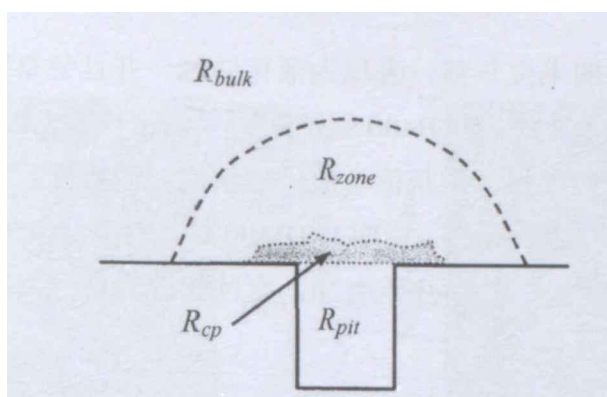
R_{bulk} 为溶液电阻;

R_{zone} 为点蚀坑外部的电阻;

R_{cp} 为由腐蚀产物覆盖产生的电阻。

考虑到面积对阻抗参数的影响, 并且为了区分各电阻对总阻抗的影响, 定义了 φ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 和对应的形状因子 λ (cm^{-1}) 来区分各参数的影响程度, 总的阻抗可以表示为:

$$R_{\Omega} = \varphi_{pit} \cdot \lambda_{pit} + \varphi_{zone} \cdot \lambda_{zone} + \varphi_{bulk} \cdot \lambda_{bulk} + \varphi_{cp} \cdot \lambda_{cp} \quad (6-13)$$

图 6-18 单个点蚀的欧姆电阻示意图^[111]

为了简化计算，做了如下假设^[111,160]：1) 点蚀坑内部的溶液电阻是稳定的，约为 $4.2M$ 金属阳离子，($\rho_{pit} \sim 1(\Omega \cdot cm)$)， $\lambda_{pit} = L/A$ 。L 为点蚀外部的半径，A 为点蚀外部的面积。2) ϕ_{zone} 和 ϕ_{pit} 具有相同的溶液组成， ϕ_{zone} 位于点蚀的中央，并且半径为 ϕ_{pit} 的 4 倍， $\lambda_{zone} = 1/(4r_{mouth})$ 。3) 溶液电阻 ρ_{bulk} 不同，因为钢筋测试的环境不同， λ_{bulk} 为工作电极到参比电极之间的距离 $\approx 0.5cm$ 。4) 不存在扩散控制，因为电流和电位存在线性关系。

从以上对欧姆阻抗的分析结果可以看出，对于低氯离子浓度的 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋，溶液电阻 R_{bulk} 为整个腐蚀的控制过程。 R_{bulk} 几乎比 R_{pit} 和 R_{zone} 大一个数量级。对于临界氯离子浓度较高的 3Cr 和 5Cr 钢筋，腐蚀的控制过程可能是混合控制，此时的 R_{bulk} 和 R_{pit} 和 R_{zone} 在同一个数量级。欧姆阻抗控制的腐蚀过程和溶液组成有很大的关系，因为钢筋测试的溶液成分有很大的差异，怎么等效的转换成混凝土的电阻率是非常困难的。

一般情况下，由欧姆控制点蚀发展与材料无关。每种钢筋都有不同的 R_{Ω} 值，因为钢筋的测试环境的电阻率是不同的，根据材料耐腐蚀性（即氯离子浓度水平）所需的溶液中使得钢筋处于活性腐蚀的氯离子浓度是不同的^[111]。例如，HRB400 钢筋具有最低的耐腐蚀性，最高电阻率，具有最好的抗径向腐蚀的特征。然而相反，5Cr 钢筋具有相对较高的临界氯离子浓度，因而其电阻率最低，其点蚀的阻力最小。因此，混凝土模拟溶液中氯离子含量影响 k 值 ($E_{applied}$) 的大小。

6.3.2 顺筋腐蚀行为

图 6-19 为 HRB400 钢筋丝束电极试样置于含 1wt.%NaCl 的饱和 $Ca(OH)_2$ 模拟混凝土孔隙液中电极电位随时间的变化分布图。从图中可以看出，钢筋丝束电极表面电位分布发生变化，HRB400 钢筋在浸泡初期电位相对较正，随着

浸泡时间的延长, 电极的电位负移, 表现为活化腐蚀, 并且分布较为广泛, 为大面积的均匀腐蚀。图 6-20 为 HRB400 钢筋丝束电极试样的电流密度分布图, 其中负值电流区表示腐蚀阳极区, 正值电流区表示腐蚀阴极区。从图中可以看出, 电流分布与电位分布较为一致, 说明 HRB400 钢筋在含 1wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中一旦开始腐蚀, 腐蚀面较为广泛, 将会在整个试样表面进行。

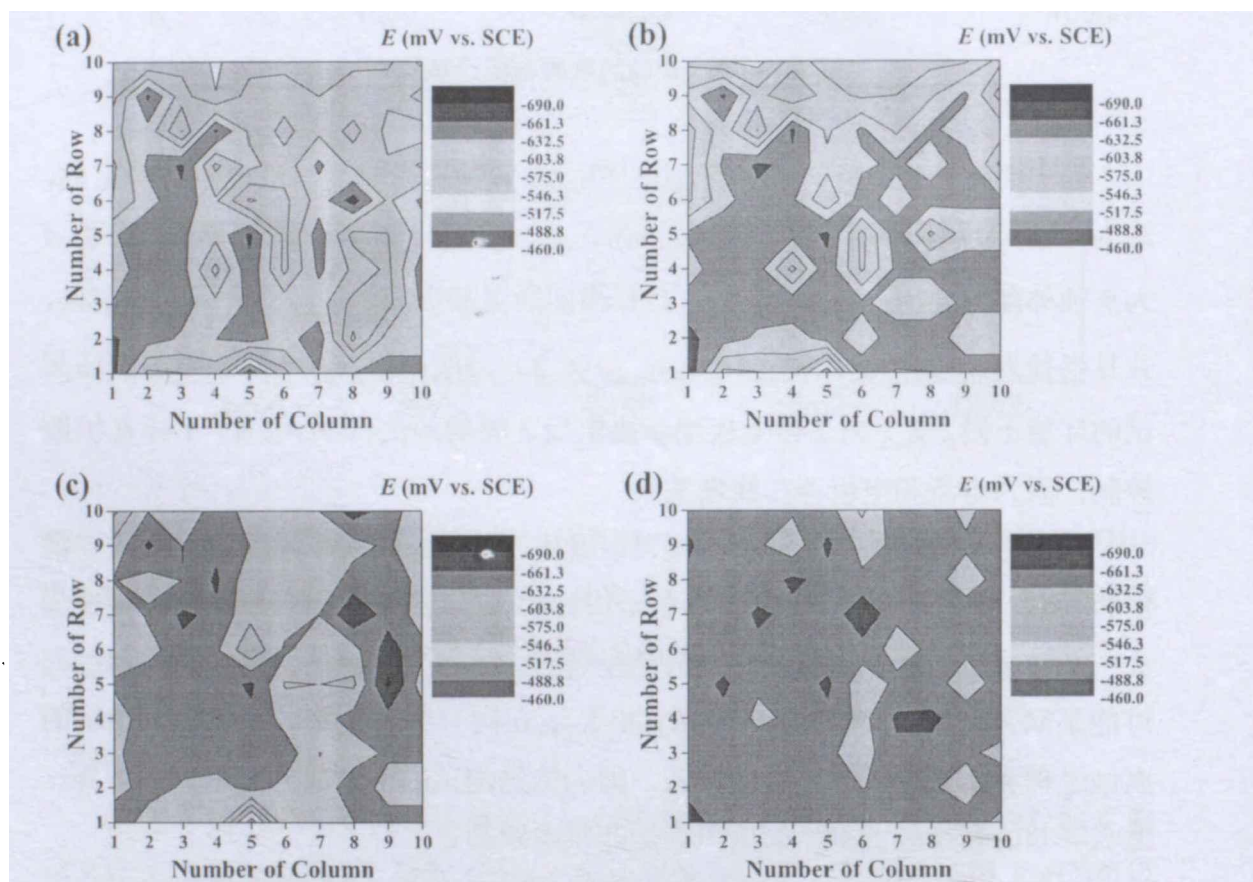
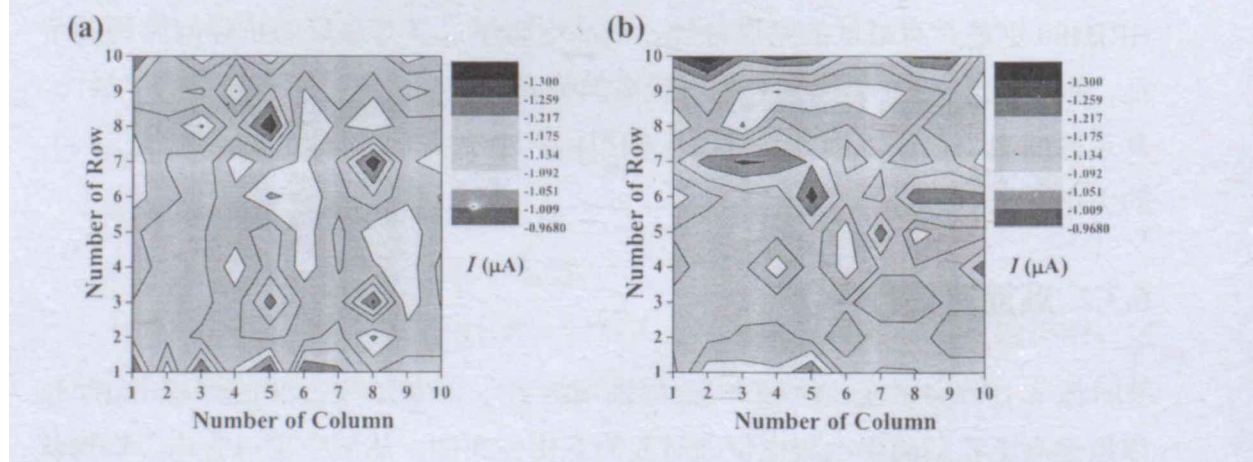


图 6-19 HRB400 钢筋阵列电极置于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+1\text{wt.}\% \text{NaCl}$ 模拟混凝土孔隙液中丝束电极表面电位分布图: (a) 1 天; (b) 3 天; (c) 5 天; (d) 10 天



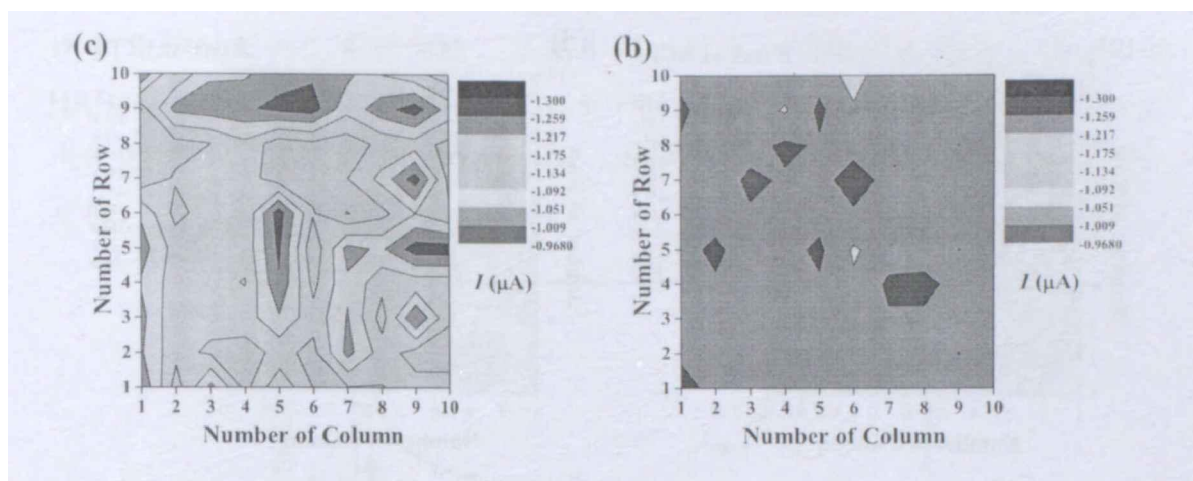
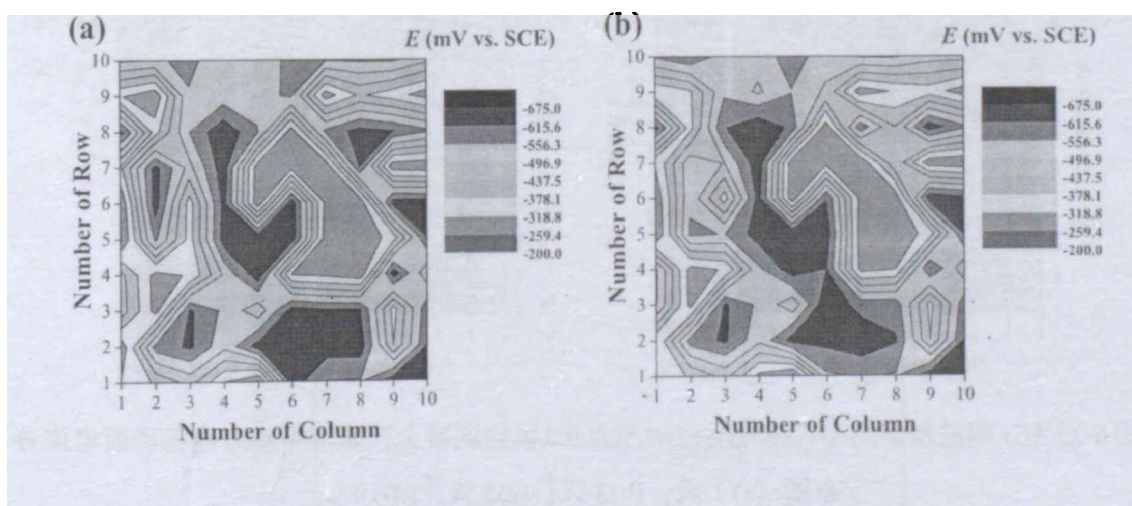


图 6-20 HRB400 钢筋置于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+1\text{wt.}\% \text{NaCl}$ 模拟混凝土孔隙液中丝束电极表面电流分布图: (a) 1 天; (b) 3 天; (c) 5 天; (d) 10 天

图 6-21 为 5Cr 钢筋丝束电极试样置于含 5wt.%NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中电极电位随时间的变化分布图。从图中可以看出，5Cr 钢筋电极试样在浸泡初期电位较正，局部区域电位明显正与其他区域，电位差较为明显。随着浸泡时间的延长，钢筋电极的电位有所负移，局部高电位区域的电位也负移，但整体变化不大，分布较为局限，为不均匀腐蚀。图 6-22 为 5Cr 钢筋丝束电极试样的电流密度分布图，从图中可以看出，电流分布与电位分布较为一致，说明 5Cr 钢筋在混凝土模拟液中以不均匀腐蚀为主，这 and 第 4 章中浸泡实验的结果较为一致，随着 Cr 元素含量的增加，钢筋腐蚀行为越趋向于以不均匀腐蚀为主。



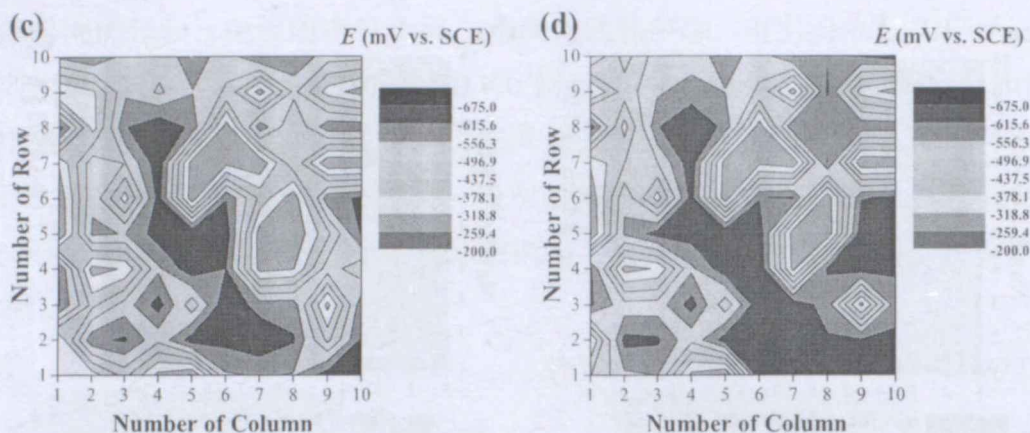


图 6-21 5Cr 钢筋阵列电极置于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+5\text{wt.}\% \text{NaCl}$ 模拟混凝土孔隙液中随浸泡时间的延长电位变化图: (a) 1 天; (b) 3 天; (c) 5 天; (d) 10 天

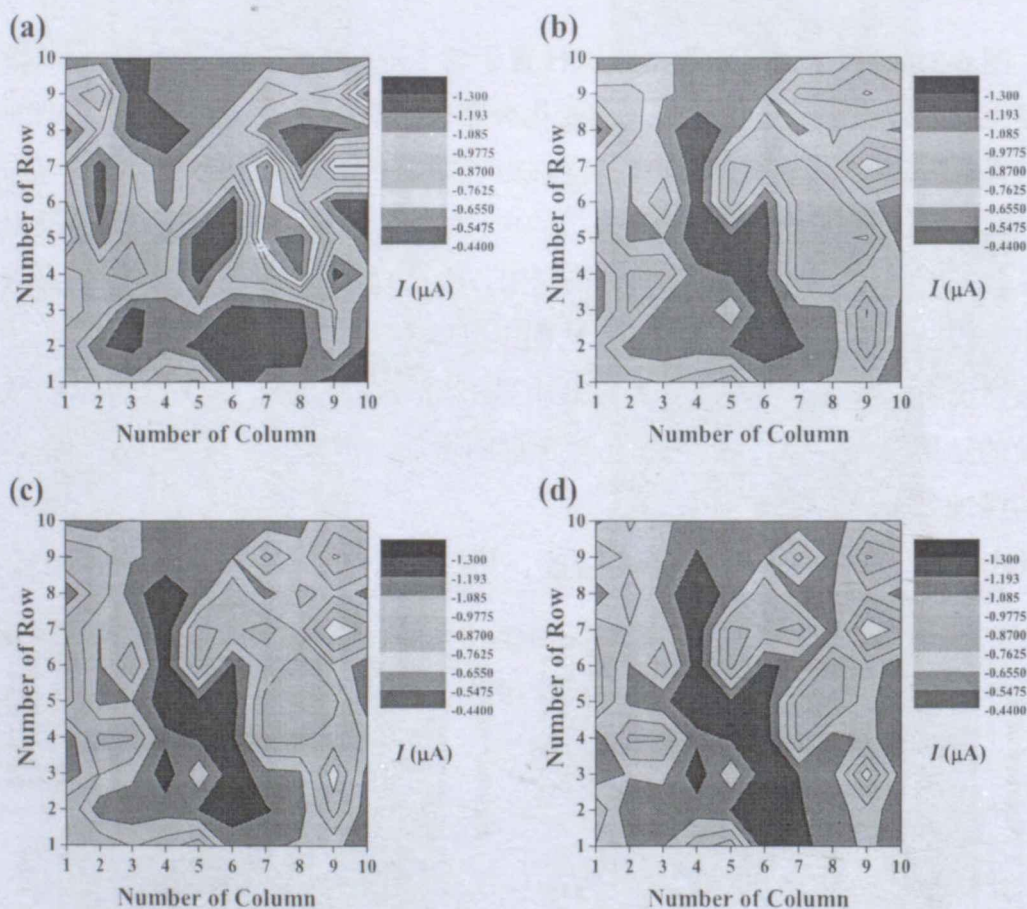


图 6-22 5Cr 钢筋置于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+5\text{wt.}\% \text{NaCl}$ 模拟混凝土孔隙液中丝束电极表面电流分布图: (a) 1 天; (b) 3 天; (c) 5 天; (d) 10 天

6.3.3 点蚀系数

图 6-23 为 4 种钢筋试样在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的恒电流极化

1h 后电位随时间的变化曲线。从图中可以看出，当电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时 HRB400 钢筋的电位值为 -431mV ，1.5Cr 钢筋的电位值为 -388mV ，3Cr 钢筋的电位值为 -368mV ，5Cr 钢的电位值为 -320mV 。随着 Cr 含量的增加，钢的电位正移。

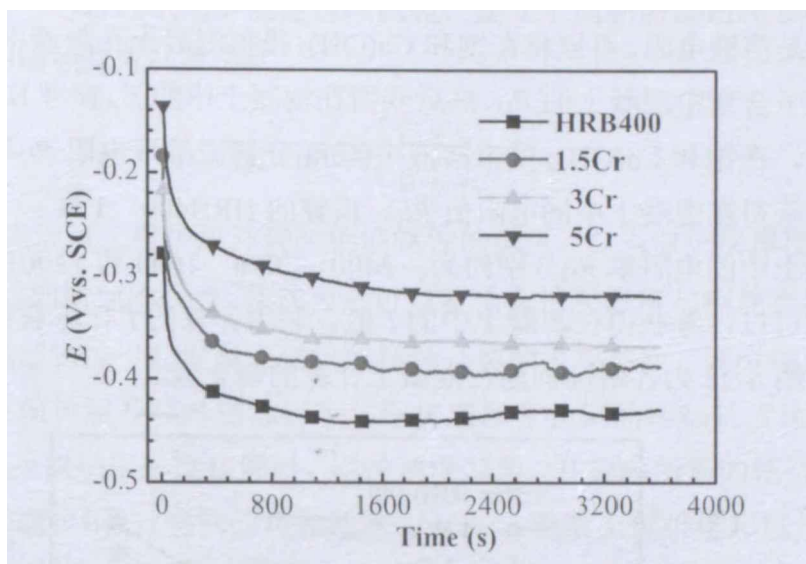


图 6-23 钢筋电极在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +不同浓度 NaCl 的模拟混凝土孔隙液中 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流极化电位随时间的变化关系

图 6-17 为 4 种钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流极化 12、24、48h 后测量的钢筋的点蚀系数。随着 Cr 元素含量的增加，钢筋点蚀系数增大，5Cr 钢筋具有最大点蚀系数，说明 5Cr 钢筋的腐蚀区域较为局限，以不均匀腐蚀为主；随着测试时间的延长，钢筋的点蚀系数有所降低，HRB400 钢筋在测试 48h 后点蚀系数接近 1，表现为大面积腐蚀区域，以均匀腐蚀为主，这和之前的丝束电极测试的结果也较为一致。

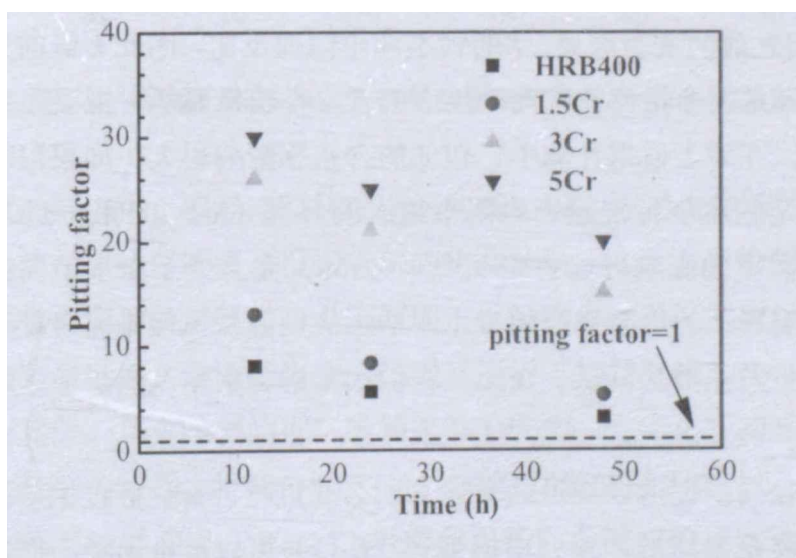


图 6-24 钢筋在模拟混凝土孔隙液中 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流极化不同时间的点蚀系数

6.3.4 耐蚀钢筋锈蚀后寿命预测

从图 6-11~6-14 可以看出, I 随着外加电位 E_{applied} 之间存在线性关系, 说明钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟溶液中的点腐蚀的发展是受电阻控制, 欧姆阻抗中占主导因素的是溶液电阻。可以将饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中的 R_{Ω} 换算成相同氯离子含量中混凝土的 R_{Ω} , 然后获得在混凝土中的 I 。参考 Bentur 等^[161] 的研究结果, 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟溶液中的 R_{Ω} 分解成溶液电阻 R_{Ω} 和一个形状因素, 可以获得在混凝土中的电阻值 R_{Ω} 。换算的 HRB400、1.5Cr、3Cr 和 5Cr 钢筋在混凝土中的电阻率 R_{Ω} 分别约为: 2400、2000、1600 和 1200 ($\Omega \cdot \text{cm}$)。采用欧姆定律可以计算获得在混凝土中的 I 值, 利用计算的 I 计算获得在混凝土中的 k 值, 图 6-25 为各耐蚀钢筋在混凝土计算的新 k 值。

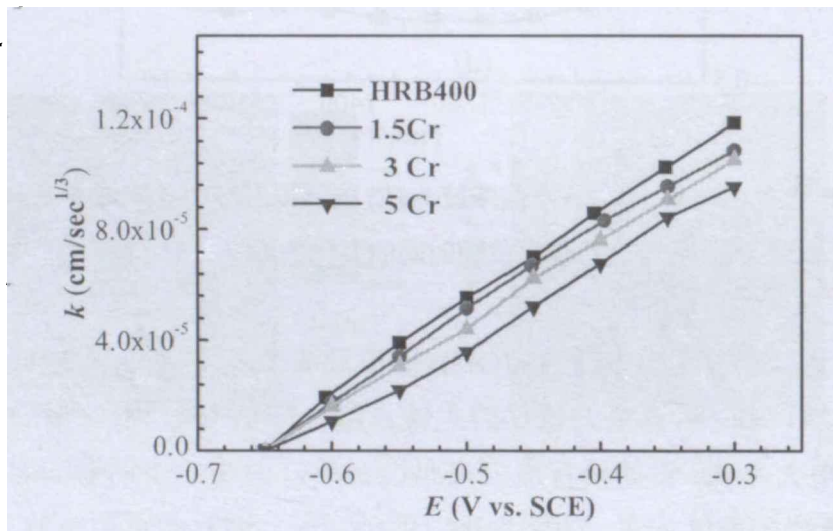


图 6-25 钢筋在混凝土中点蚀发展系数 k 的换算值

因为耐蚀钢筋的密度、电化学当量等参数没有明显差异, 参数 k 值主要由 I 影响, 根据之前的实验结果, I 的大小和电阻成反比, 因此 k 值的大小主要受电阻控制。但是需要指出的是混凝土中的含水率较氯离子对混凝土电阻率的影响更为显著, 在对 k 值得计算中, 较低的含水率影响更大。如果混凝土中含水率降低到一定程度使得混凝土电阻率极大的升高 ($R_{\Omega} > 20000 \Omega \cdot \text{cm}$), 氯离子对混凝土电阻率的影响可以忽略^[111, 145]。另外, 完全处于海水中的情况也需要考虑, 尽管混凝土的电阻率会随含水率的增大而降低, 但是完全处于海水中时混凝土的氧扩散系数会降低。在此, 我们不考虑含水率及氧扩散系数降低的情况。

钢筋的径向扩展可以通过之前建立的公式进行计算。假设钢筋沿着直径方向的腐蚀发展是半球形, 那么根据公式 (6-11) 可以反推出径向腐蚀发展的时间 t :

$$t = \left(\frac{r}{k} \right)^3 \quad (6-14)$$

需要指出的是，该模型仅限于钢筋腐蚀稳定发展过程的计算。

Andrés^[75]等通过电化学快速锈蚀试验，建立了钢筋局部锈蚀导致混凝土保护层开裂的锈蚀深度计算公式：

$$X_{crit} = 0.011 \left(\frac{C}{\phi} \right) \left(\frac{C}{L} + 1 \right)^2 \quad (6-15)$$

式中， X_{crit} 为混凝土保护层开裂时钢筋锈蚀的深度， C 为保护层厚度， ϕ 为钢筋直径， L 为局部锈蚀的长度。从该公式可以看出保护层厚度与钢筋直径比值 C/ϕ 也是钢筋局部锈蚀引起混凝土保护层锈蚀开裂的重要参数，同时钢筋局部锈蚀引起混凝土保护层开裂时锈蚀深度与保护层厚度和钢筋锈蚀长度比值 (C/L) 有关，当混凝土保护层厚度相同时，锈蚀长度越短，开裂时所需的锈蚀量就越大。对于一般的螺纹钢筋，钢筋的直径通常为16mm，混凝土保护层厚度约为50mm，图6-26为选用上述参数时锈蚀深度(X_{crit})与局部锈蚀阳极长度(L)的对应关系图。

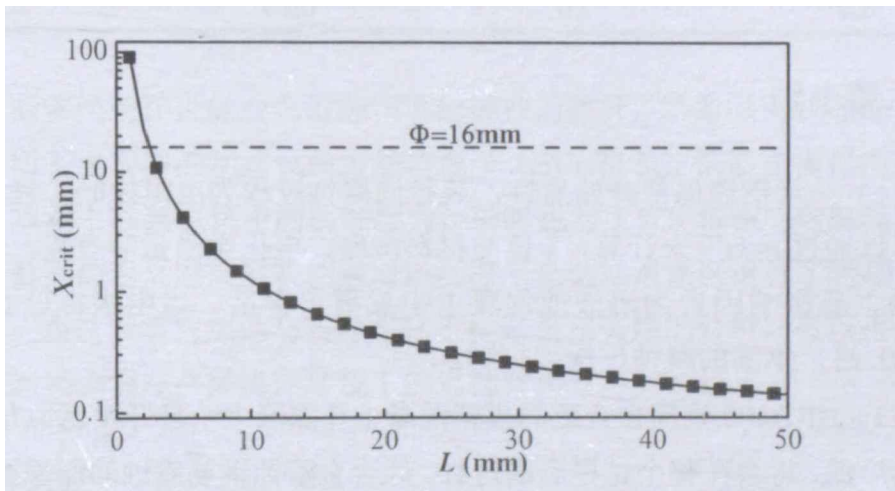


图 6-26 锈蚀量深度 (X_{crit}) 与局部锈蚀阳极长度 (L) 的关系

在含氯的环境中，混凝土结构中钢筋的锈蚀深度达到临界锈蚀深度 (X_{crit}) 时，混凝土结构保护层胀裂。根据之前的实验结果，低合金耐蚀钢筋的腐蚀形貌和沿钢筋方向腐蚀扩展速率也是不同的。碳钢钢筋一旦发生腐蚀，一般以较大区域的均匀腐蚀为主，而低合金耐蚀钢筋则以不均匀腐蚀为主，腐蚀发生的部位也较为局限，具有较好的抵抗顺筋腐蚀的能力。为了更好的理解钢筋锈蚀导致混凝土开裂的过程，根据公式 (6-15) 结合局部锈蚀长度 (L) 可以计算出不同钢筋的临界锈蚀深度 (X_{crit})。根据前面径向腐蚀和顺径实验的结果，参考 Hurley 等^[111]对不锈钢的研究结果，可以做出如下假设：HRB400 钢筋具有

最低的点蚀敏感性, $L/X_{crit}=40$, 计算的 X_{crit} 约为 0.47mm; 1.5Cr 钢筋 $L/X_{crit}=30$, X_{crit} 约为 0.53mm; 3Cr 钢筋 $L/X_{crit}=25$, X_{crit} 约为 0.62mm, 5Cr 钢筋 $L/X_{crit}=20$, X_{crit} 约为 0.69mm。

钢筋在混凝土中径向腐蚀发展的电位假设为-0.35V (SCE), 在这个阳极电位, 所有钢筋的腐蚀过程都为欧姆控制, 通过 $r=kt^{1/3}$ 可以计算出混凝土中钢筋从开始腐蚀到混凝土开裂的时间列于表 6-7 中。从表中的数据可以看出, 5Cr 钢筋从锈蚀开始到混凝土开裂的时间为 16.7 年, 3Cr 为 10.3 年, 1.5Cr 为 5.4 年, HRB400 仅为 3.6 年, 使用低合金耐蚀钢筋可以延长混凝土中钢筋从开始腐蚀到混凝土结构锈蚀开裂的时间, 5Cr 钢筋作用最为显著。

表 6-7 钢筋从开始腐蚀到腐蚀开裂所需时间 (T_2) 的理论计算值

钢筋	L/X_{crit}	$X_{crit}(\text{mm})$	T_2 (year)
HRB400	40	0.47	3.6
1.5Cr	30	0.53	5.4
3Cr	25	0.62	10.3
5Cr	20	0.69	16.7

6.4 本章小结

(1) 一旦钢筋局部开始腐蚀, 其径向腐蚀过程为电阻控制, 径向腐蚀的时间可以通过 $r=kt^{1/3}$ 来计算, k 值与材料密度, 电化学当量等有关。电阻控制过程的主要影响因素为溶液或混凝土中氯离子含量。当电极电位负于-0.6V (SCE) 时, 钢筋的腐蚀过程被抑制。

(2) HRB400 钢筋在含氯的模拟混凝土孔隙液中一旦开始腐蚀开始, 腐蚀面较为广泛, 将会在整个试样表面进行。低合金耐蚀钢筋腐蚀的面积较为局限, 表现为不均匀腐蚀。耐蚀钢筋具有相对较高的点蚀系数和相对较大的点腐蚀深度, 随着耐蚀钢筋中 Cr 元素含量的增加点蚀系数增大, 钢筋抵抗径向腐蚀的能力下降, 抵抗顺筋腐蚀的能力增强, 相应其混凝土结构开裂的局部锈蚀阳极长度减小。

(3) 在-0.35V (SCE)的极化的条件下, 预测了钢筋从在混凝土中开始腐蚀到混凝土开裂的时间, 5Cr 钢筋具有最长的锈蚀开裂时间为 16.7 年, 3Cr 钢筋为 10.3 年, 1.5Cr 钢筋为 5.4 年, HRB400 钢筋仅为 3.6 年。使用低合金耐蚀钢筋可以不同程度的延长混凝土中钢筋开始腐蚀到混凝土保护层锈蚀开裂的时间, 5Cr 钢筋作用最为显著。

7 低合金耐蚀钢筋室内加速腐蚀试验与实海投样分析

7.1 引言

前几章通过在室内建立的模拟混凝土孔隙液中评价钢筋耐蚀性的方法对低合金耐蚀钢筋腐蚀行为与耐蚀机理进行了研究。对耐蚀钢筋耐久寿命预测发现使用 5Cr 钢筋不仅可以延长混凝土中钢筋开始腐蚀的时间,也可以提高钢筋锈后到混凝土开裂的时间。由于混凝土结构是多孔的^[162],在模拟液中的实验结果可能和实际服役的环境有所差异。但是,钢筋混凝土服役的周期较长,建立室内加速腐蚀评价方法是非常必要的。我国于 2014 年发布了 YB/T4367-2014^[163]《钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法》和 YB/T 4368-2014^[164]《钢筋在工业大气环境中腐蚀试验方法》的标准。需要指出的是,上述标准中的试验方法在一定程度上可以评价出钢筋耐蚀性的差异,但是标准中周浸腐蚀试验方法通常用于评价金属材料的大气腐蚀,另外,混凝土中钢筋处于强碱性环境,和上述标准中的中性(模拟氯离子环境)和酸性(模拟工业大气环境)环境是有很大差异的。

为了能够快速评价低合金耐蚀钢筋耐蚀性的差异,本章采用快速宏电池试验结合室内干湿交替的加速试验方法研究了 1.5Cr 和 5Cr 钢筋在模拟混凝土孔隙液和在混凝土砂浆试块中的腐蚀行为,同时也对 1.5Cr 和 5Cr 钢筋混凝土砂浆试块在我国高温高湿高盐雾的南海湛江海水试验站浪溅区进行了为期 1 年的实海投样。通过对室内加速与实海定标投样结果相关性的分析,可以进一步明确低合金耐蚀钢筋在严酷海洋环境下的腐蚀行为。

7.2 实验方法

7.2.1 实验材料

实验材料为南京钢铁股份有限公司生产的成品 HRB400 普通钢筋、1.5Cr、5Cr 钢筋,HRB400 钢筋的直径为 16mm,1.5Cr 钢筋的直径为 16-20mm,5Cr 钢筋的直径为 22mm,其化学组成见表 3-1。

7.2.2 快速宏电池试验

快速宏电池实验采用 ASTM 955/955M-09a 中的测试方法^[95]。钢筋试样长为 125mm,实验前需去除钢筋端部的毛刺,一端钻螺纹孔,通过长 10mm 的不

锈钢螺钉连接一根 1.5mm^2 的铜导线, 连接处用环氧涂层密封以防止缝隙腐蚀, 并除去钢筋表面油污和灰尘。阴极由 2 根钢筋试样和模拟混凝土孔隙液组成, 1L 的模拟孔隙液由 974.8g 蒸馏水, 18.81gKOH, 17.87gNaOH 组成; 阳极由 1 根钢筋试样和含 15wt.%NaCl 的模拟混凝土孔隙液组成, 1L 的模拟孔隙液中加入 172.1gNaCl 即可获得含 15wt.%NaCl 的混凝土模拟孔隙液。溶液每 5 周更新一次, 所有溶液均用去离子水和分析纯化学试剂配制。测试温度为室温, 测试时间为 15 周。

实验开始后, 第一周每天记录一次读数, 此后, 每周记录一次读数。按照式 (7-1) 将电压降换算成腐蚀速率 ($\mu\text{m/a}$) [95]:

$$\text{腐蚀速率} = 11.6 \cdot i_c = 11600 \cdot V / (A \cdot R) \quad (7-1)$$

式中, i_c 为腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; V 为 10 欧姆电阻上的电压降, mV; R 为电阻, Ω ; S 为阳极钢筋裸露的面积, cm^2 。

7.2.3 裸钢加速腐蚀实验

采用周浸加速腐蚀试验的方法, 实验溶液为饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液, 并添加质量分数分别为 0wt.%, 0.05wt.%, 0.1wt.%, 0.25wt.%, 0.5wt.%, 1.0wt.% 的 NaCl。溶液温度约为 25°C , 干燥室内最高温度为 35°C , 每一循环周期 60 min, 其中浸润时间 12 min; 腐蚀时间为 144h。

钢筋试样长度为 50mm, 每组实验采用 3 个平行样, 实验前将钢筋用去离子水、无水乙醇依次清洗, 冷风吹干, 待干燥后称重并记录试样初始重量为 w_0 (精确度为 0.001g)。实验结束后取出钢筋棒并用去离子水浸洗, 然后冷风吹干, 待干燥后称重并记录试样腐蚀后重量 w_t (精确度为 0.001g)。采用失重法计算腐蚀速率 (公式 4-1)。

腐蚀产物的去除按照《GBT16545-1996 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》的标准进行。用洗液(500ml HCl+500ml H_2O +3~10g 六次甲基四胺)超声波清洗 3min 去除腐蚀产物、去离子水超声波清洗, 再用丙酮清洗除水, 吹干后观察, 以排除残留溶液及腐蚀产物的影响。采用 D/max-rA 转靶多晶体 X 射线衍射仪 (XRD) 分析锈蚀产物。实验仪器选用 UltimalV X 射线衍射仪, 测试选用 Cu 靶, 管电压 40KV, 管电流 40MA。扫描范围为 $10^\circ\sim 100^\circ$, 扫描速率设为 $4^\circ/\text{min}$ 。通过机械法刮下钢筋表面的腐蚀产物, 研磨成粉末状, 粒度小于 $10\mu\text{m}$, 以达到晶粒细小、无择优取向的条件。XRD 实验前将腐蚀产物粉末填充至玻璃板中, 滴入丙酮, 固定粉末。

7.2.4 砂浆试块加速腐蚀试验

钢筋混凝土砂浆试块加速腐蚀的研究电极的制备如图 7-1 所示。腐蚀溶液为湛江湾海水，其化学成分及含量为 Cl^- 19.10g/kg, Na^+ 10.62g/kg, SO_4^{2-} 1.28g/kg, Ca^{2+} 0.4g/kg, K^+ 0.38g/kg, pH 值约为 7.9~8.4。

使用 Autolab 电化学工作站进行电化学测试。采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞参比电极，对电极选 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 铂网电极，混凝土钢筋电极作为工作电极。电化学测试在干/湿循环的湿循环结束前进行。开路电位的测试时间为 30min；电化学阻抗谱测试频率范围为 100 kHz~10mHz，交流激励信号幅值为 10 mV，并用 NOVA1.10 软件对测量的阻抗结果进行分析与拟合；线性极化曲线测试中电位扫描范围为相对于开路电路 $\pm 15 \text{ mV}$ ，扫描速度为 0.01667 mV/s ，采用线性区拟合自腐蚀电流密度 (I_{corr})、自腐蚀电位 (E_{corr}) 和极化电阻 (R_p)。干湿循环周期为室外浸泡 4 天，暴晒 3 天，7 天为一个加速循环。浸泡两周后，更换腐蚀溶液。

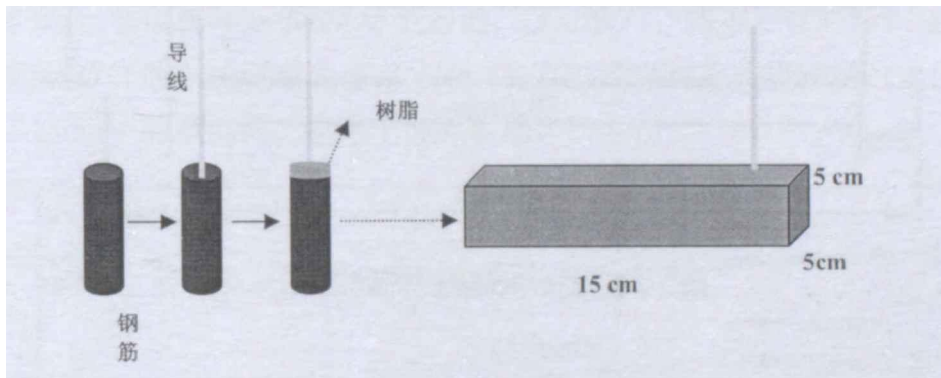


图 7-1 室内加速钢筋混凝土砂浆试块电极制作示意图

混凝土钢筋试样制备前，钢筋材料经过除锈、除油、干燥、称量，制备的混凝土钢筋试样经过养护、干湿循环浸泡后破除混凝土保护层，对钢筋材料进行形貌观察，除锈、称量，获得钢筋的均匀腐蚀速率。

7.2.5 实海投样

实海投样选择耐蚀钢筋和耐蚀钢筋+环氧涂层，环氧涂层选择普通环氧涂层和高性能环氧涂层。普通环氧涂层钢筋的加工参考国家标准 GB/T25826-2010《钢筋混凝土用环氧涂层钢筋》^[165]，高性能环氧涂层钢筋的加工参考中科院《混凝土用高性能环氧涂层钢筋技术规范》^[166]。

实海投样钢筋混凝土试样加工尺寸为 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 200\text{mm}$ 。钢筋的直径为 $16\text{--}22\text{mm}$ ，钢筋在混凝土中的保护层厚度约为 $12\text{--}9\text{mm}$ ，若选择普通硅酸盐水泥 P.O42.5。浇注配合比为水泥：水：砂= $1:0.5:2.5$ 的砂浆试块，钢筋的长度为 250mm ，两端露出钢筋 25mm ，露出端采用塑料软管套保护并用硅胶密封，如图 7-2 所示。试验前钢筋采用 $12\text{wt.}\%$ 的盐酸溶液进行酸洗，并经清水漂净后，用石灰水中和，再用清水冲洗干净，擦干后在干燥器中存放 4h 。试件成型前将套有定位板的钢筋放入试模，定位板应紧贴试模的两个端板，安放完毕后使用丙酮擦净钢筋表面。试件成型后，在 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的温度下盖湿布养护 24h 后编号拆模，并拆除定位板。试件在就地潮湿养护 24h 后，移入标准养护室养护 28d 。砂浆试块投样周期为 1 年，投样场所为南海湛江海水腐蚀试验站。投样区域为海洋浪溅区，每组平行样 3 个。



图 7-2 实海投洋混凝土样品示意图

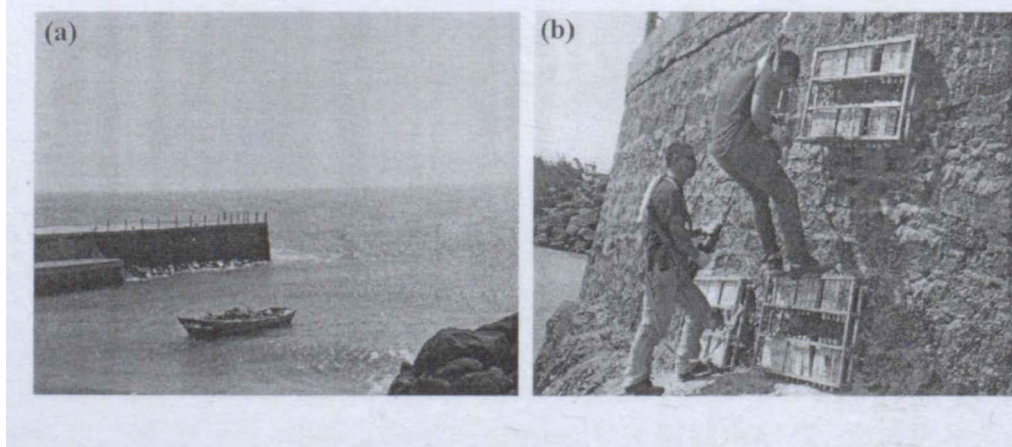
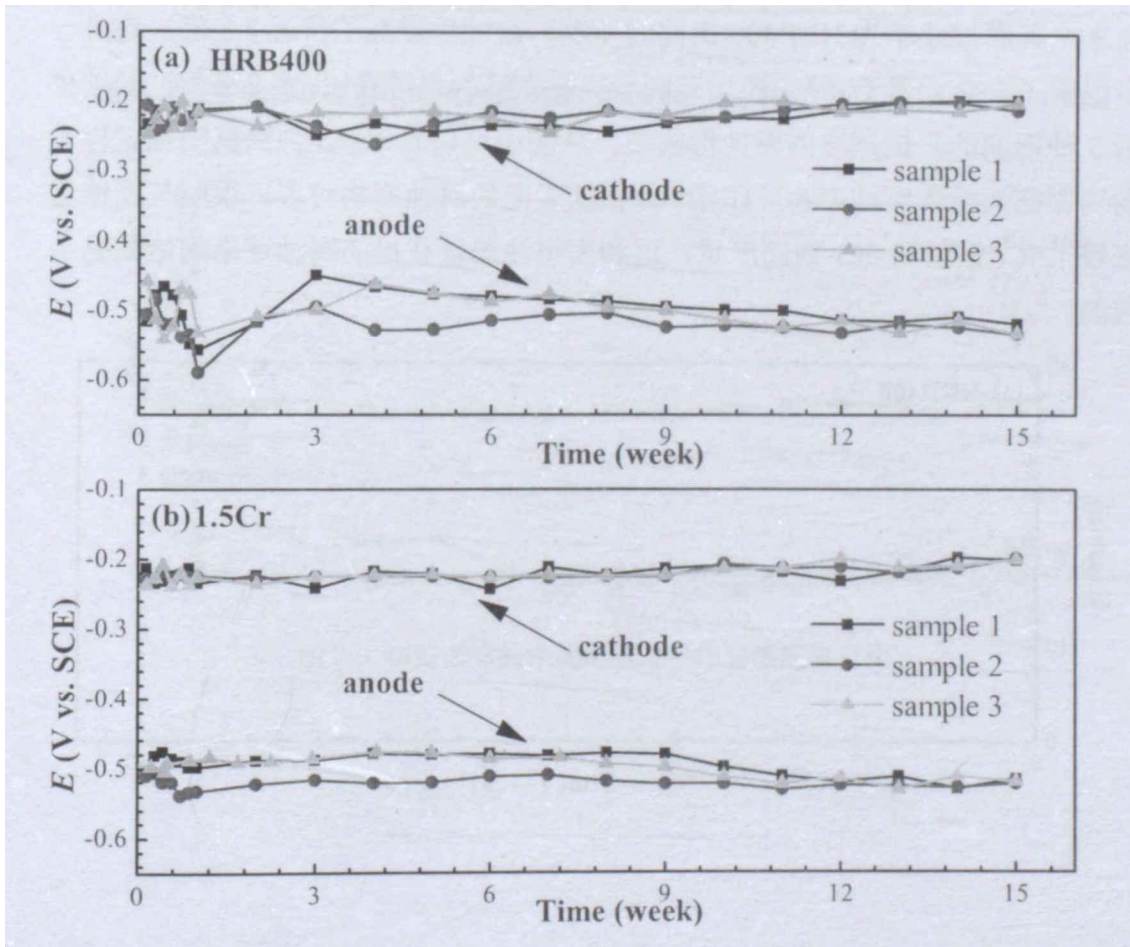


图 7-3 广东湛江海水试验站钢筋混凝土样品实海投样施工照片

7.3 实验结果与讨论

7.3.1 快速宏电池试验

图 7-4 为 3 种钢筋电极快速宏电池试验测量的阳极电位和阴极电位随时间的变化关系。从图 7-4 (a) 可以看出, 实验初期 HRB400 钢筋的阳极试样电位在 $-470\sim-550\text{mV}$ 范围内波动, 并且随着实验的进行, 阳极电位逐渐趋于稳定, 负于 -530mV ; 整个测试期间, HRB400 阴极试样的电位稳定在 $-190\sim-250\text{mV}$ 范围内, 通常钢筋处于完全钝化时, 开路电位值正于 -276mV (SCE)^[86-88]。因此, HRB400 钢筋的阴极试样处于钝化状态。从图 7-4 (b) 可以看出, 实验初期 1.5Cr 钢筋阳极试样的电位在 $-480\sim-550\text{mV}$ 范围内存在较小的波动, 随着测试时间的延长, 电位逐渐趋于稳定, 略负于 -500mV ; 1.5Cr 钢筋阴极试样的电位稳定在 $-200\sim-240\text{mV}$ 范围内, 1.5Cr 钢筋阴极试样处于钝化状态。从图 7-4 (c) 5Cr 钢筋的阳极试样电位和阴极试样电位随实验时间的变化关系可以看出, 5Cr 钢筋的的阳极电位在 $-480\sim-540\text{mV}$ 范围内, 波动较小, 随着测试时间的进行, 5Cr 钢筋阳极试样的电位逐渐稳定在 -510mV 左右; 5Cr 钢筋阴极试样的电位稳定在 $-180\sim-230\text{mV}$ 的范围内, 也处于钝化状态。



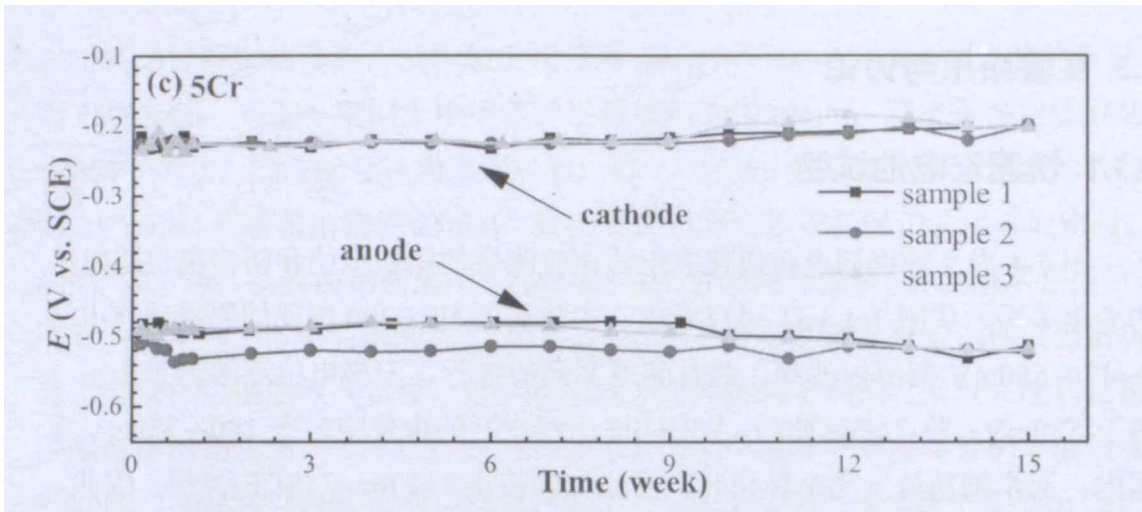
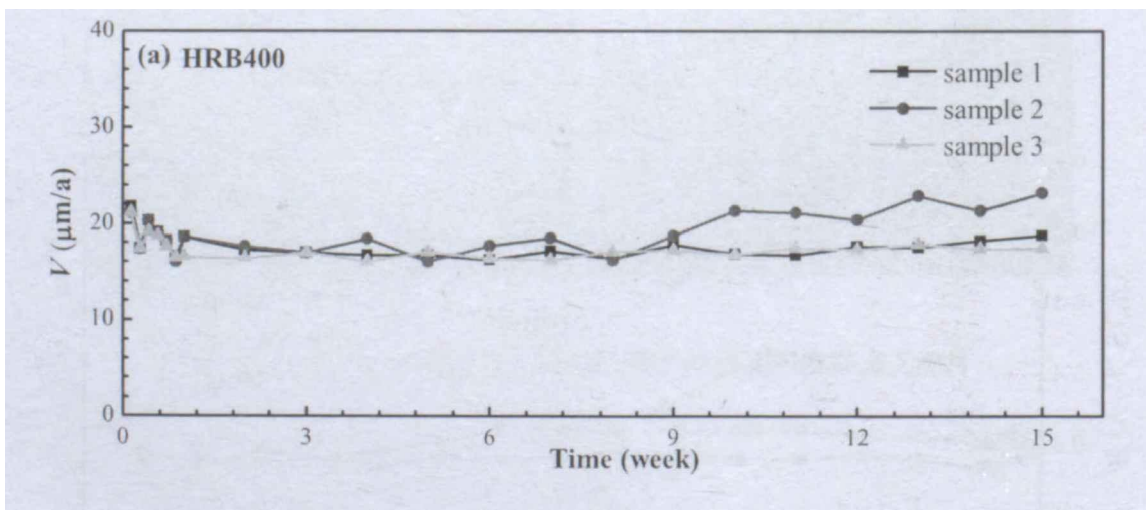


图 7-4 钢筋试样快速宏电池电位：(a) HRB400，(b) 1.5Cr，(c) 5Cr

图 7-5 为分别采用式 (7-1) 计算的 HRB400、1.5Cr 和 5Cr 钢筋的腐蚀速率随时间的变化关系。从图中可以看出，实验初期，每组 3 个平行样的数据较为一致，3 种钢筋的腐蚀速率随试验时间的延长逐渐下降并趋于稳定，与钢筋阳极试样的电位测试结果相一致。图 7-6 为计算的比较 3 种钢筋的平均腐蚀速率，从图中可以看出，HRB400 钢筋的腐蚀速率最大，1.5Cr 钢筋次之，其腐蚀速率为 HRB400 钢筋的 71%，耐蚀性提高了 1.4 倍；5Cr 钢筋具有最小的腐蚀速率，其腐蚀速率为 HRB400 钢筋的 40%，耐蚀性提高了将近 2.5 倍；这进一步说明了合金元素 Cr 等的添加有利于提高钢筋的耐蚀性能。图 7-7 为试验结束后 3 种钢筋的阳极试样的腐蚀形貌图，从图中可以看出，3 种钢筋阳极试样表面均存在大量的腐蚀产物，HRB400 钢筋表面的腐蚀产物较多，说明其腐蚀程度较 1.5Cr 钢筋和 5Cr 钢筋严重，这和宏电池测量获得的腐蚀速率的结果是一致的。



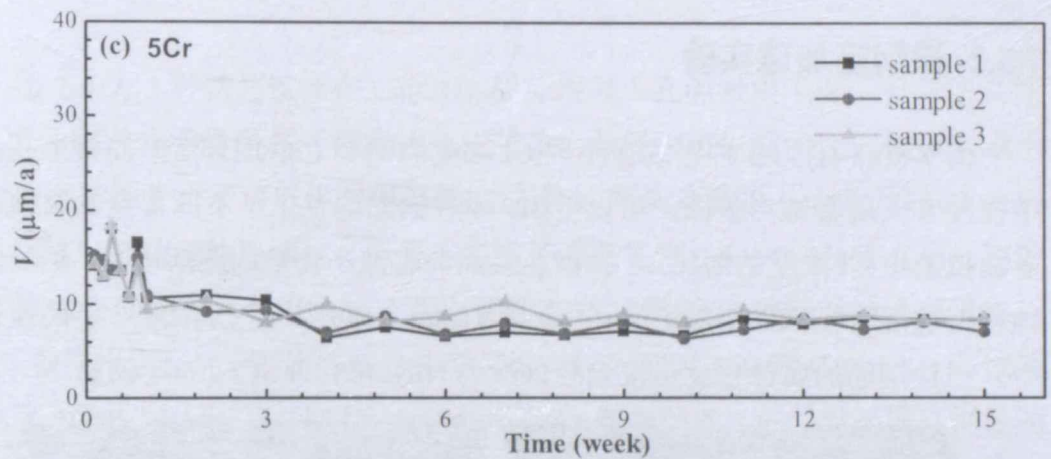
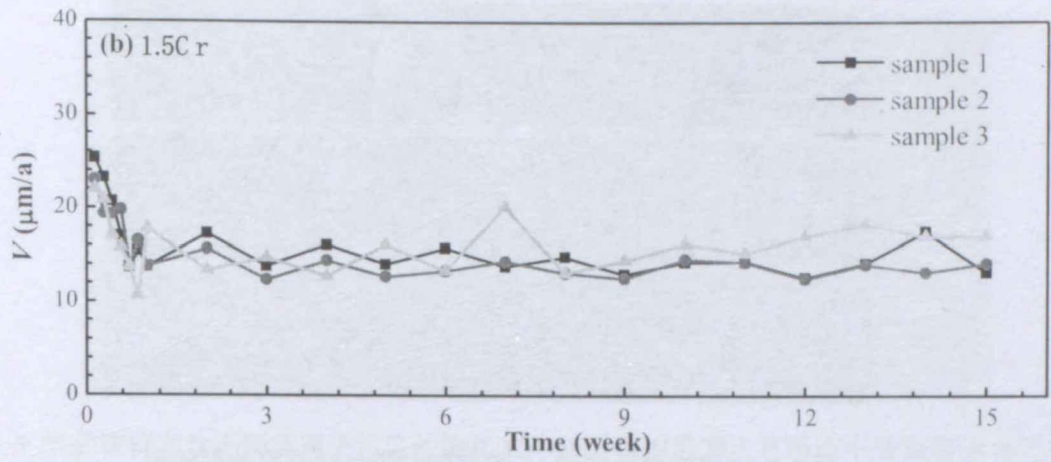


图 7-5 钢筋试样快速宏电池腐蚀速率随时间变化: (a) HRB400; (b) 1.5Cr; (c) 5Cr

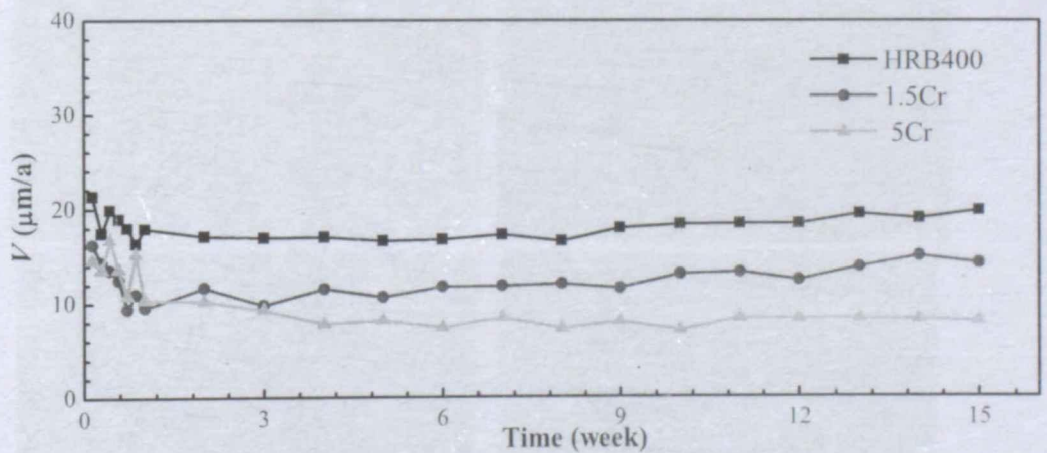


图 7-6 钢筋试样的快速宏电池平均腐蚀速率对比

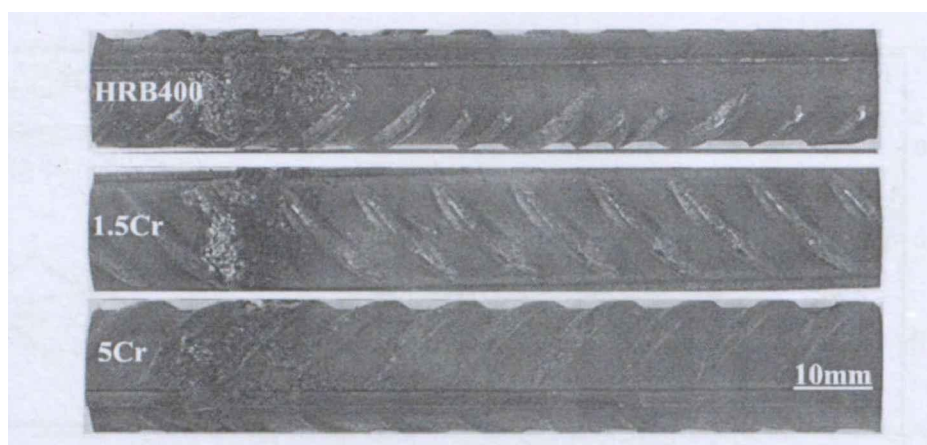
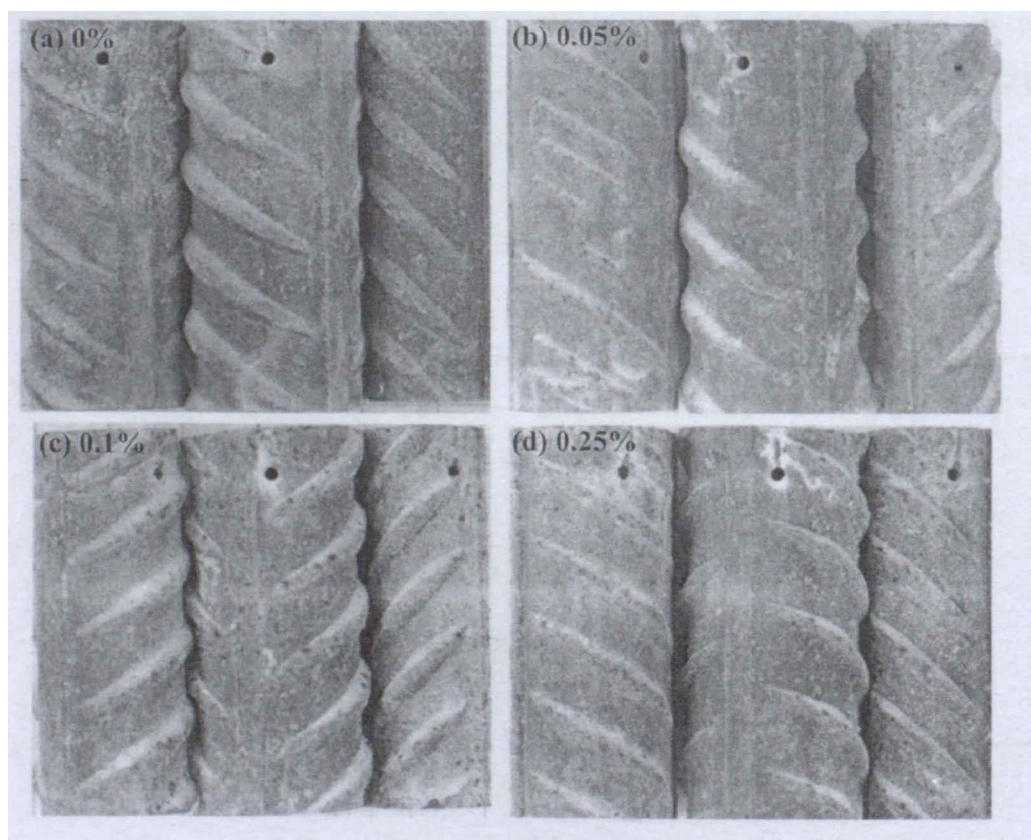


图 7-7 快速宏电池实验 15 周后钢筋阳极试样腐蚀形貌图

7.3.2 裸钢筋加速实验

图 7-8(a)~(f)为 3 种钢筋在不同 Cl⁻浓度的饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中周浸 8 天后腐蚀形貌图，可以看出，3 种钢筋均发生了不同程度的腐蚀。随着模拟液中 Cl⁻浓度的增加，3 种钢筋表面的腐蚀产物量均逐渐增多，钢筋的腐蚀程度随混着模拟液中的 Cl⁻浓度增加而加剧。此外，在 Cl⁻浓度一定的模拟液中，三种钢筋的腐蚀程度由重到轻依次为 HRB400、1.5Cr、5Cr 钢筋。



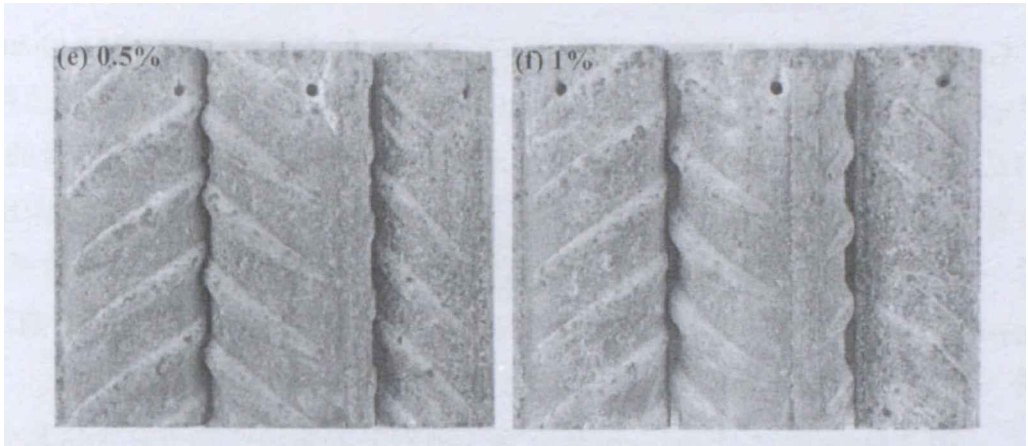


图 7-8 钢筋试样在含不同氯离子浓度的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中周浸腐蚀 8 天的腐蚀速率（注：每张图中从左至右依次为：1.5Cr、5Cr、HRB400）

图 7-9 为 3 种钢筋试样在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中干湿交替加速腐蚀 8 天后的腐蚀速率随氯离子浓度的变化关系。从图中可以看出，在模拟混凝土孔隙液中添加氯离子可以促进钢筋的腐蚀速率，在氯离子浓度从 0 增大到 0.5wt.% 时，钢筋腐蚀速率快速增大；但是当氯离子浓度达到 0.5wt.% NaCl 之后，腐蚀速率增加幅度不大。在相同的含氯的模拟液中，HRB400 钢筋腐蚀速率最大，1.5Cr 钢筋次之，5Cr 钢筋的腐蚀速率最低，仅为 HRB400 钢筋的 1/2，耐蚀性提高了 200%。因此，耐蚀钢筋中合金元素 Cr 等的加入，可以显著提高钢筋的耐腐蚀能力，这与快速宏电池实验的结果是一致的。

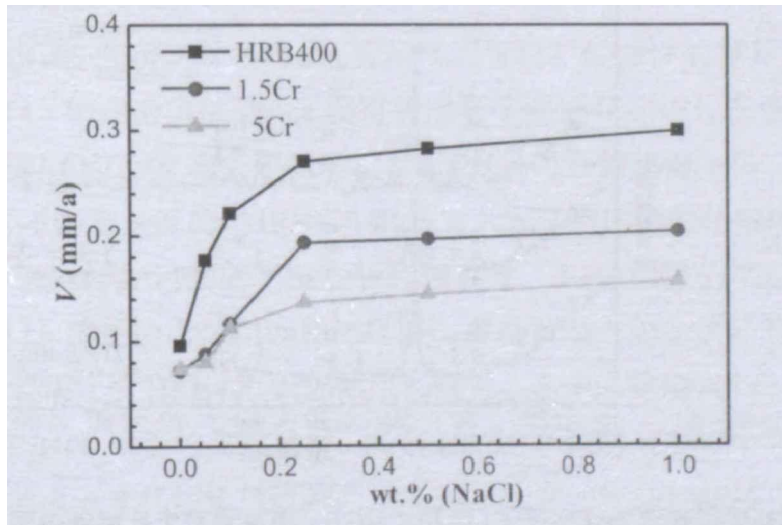


图 7-9 钢筋在含不同氯离子浓度的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中周浸腐蚀 8 天的腐蚀速率

通过 X 射线衍射 (XRD) 分析 HRB400、1.5Cr、5Cr 钢筋在含 1wt.%NaCl 混凝土模拟液孔隙液中裸钢筋试样的腐蚀产物。图 7-10 给出了钢筋的腐蚀产物的 X 射线衍射图谱，可以看出，3 种钢筋的腐蚀产物成分相同，均由 $\alpha\text{-FeOOH}$

(Goethite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite) 及 γ -Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ (Maghemite or Magnetite) 组成 (其中 γ -Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ 不能通过 XRD 鉴别出来。但值得注意的是, 比较三种钢筋的 X-Ray 衍射图谱可以看出, 随着钢筋中 Cr 含量的增加, 表征 α -FeOOH 的衍射峰的强度越高, 表征 γ -FeOOH 的衍射峰的强度则越低, 这一现象初步说明钢筋中 Cr 含量的增加导致腐蚀产物中 α -FeOOH 的含量增加, 而 γ -FeOOH 的含量降低。为验证这一规律, 本文采用 HighScore 软件, 通过 RIR 值 (取自 PDF 标准卡片) 法对三种钢筋的腐蚀产物进行半定量分析。

图 7-11 为通过 HighScore 软件对 3 种钢筋的腐蚀产物进行半定量分析所得的结果, 钢筋腐蚀产物中 α -FeOOH 含量从高到低依次为 5Cr>1.5Cr>HRB400, γ -FeOOH 含量由高到低依次为 HRB400>1.5Cr>5Cr。 γ -FeOOH 是钢筋电化学腐蚀过程中生成的一种中间产物, 电化学活性较强, 通常作为还原剂促进钢筋腐蚀; 而 α -FeOOH 是最稳定的羟基铁氧化物, 作为一种绝缘的非电化学活性物质, 是保护性锈层的主要成分, 因此钢筋的腐蚀产物中 α -FeOOH 与 γ -FeOOH 的含量比 (“ α/γ ”) 常用来表征钢筋表面锈层的保护能力, 即 “ α/γ ” 值越高, 钢筋表面腐蚀产物越稳定, 越能阻止钢筋进一步腐蚀^[138-140]。从图 7-11 中可以看出, HRB400、1.5Cr 和 5Cr 的 “ α/γ ” 值分别为 0.242、0.375 和 0.687, 可见 5Cr 钢筋表面生成的腐蚀产物最具保护性, 1.5Cr 钢筋次之, HRB400 钢筋最差, 因此 3 种钢筋耐蚀性从高到低的顺序为 5Cr>1.5Cr>HRB400。

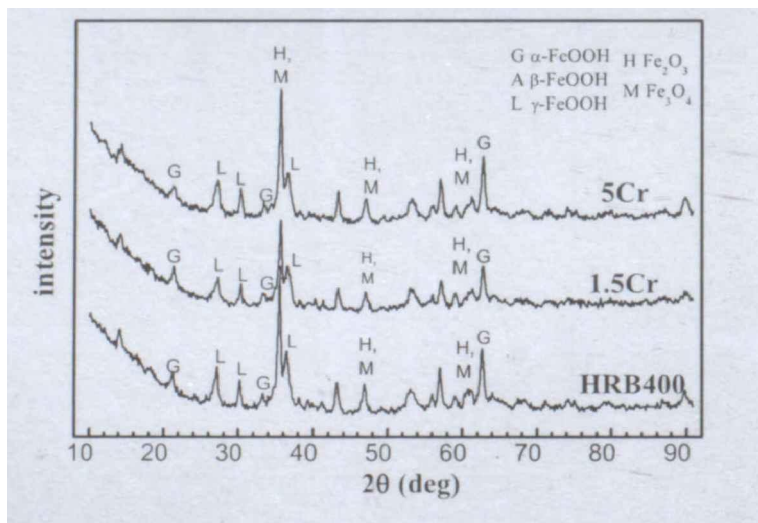


图 7-10 钢筋试样在含 1wt.%NaCl 饱和 Ca(OH)₂ 模拟混凝土孔隙液中周浸的腐蚀 8 天的 XRD 图谱

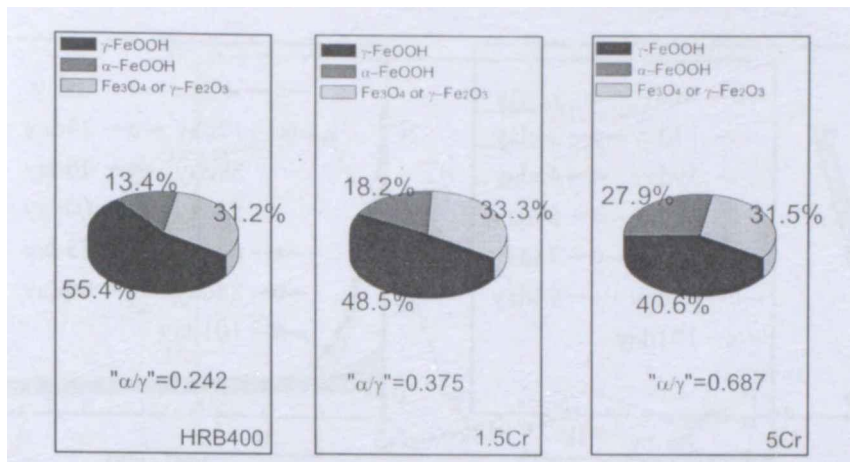


图 7-11 钢筋在含 1wt.%NaCl 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟混凝土孔隙液中周浸的腐蚀 8day 的腐蚀产物的半定量分析

7.3.3 砂浆试块加速腐蚀试验

(1) 电化学阻抗谱

图 7-12 为 HRB400、1.5 Cr 和 5 Cr 钢筋砂浆试块在湛江湾海水中加速腐蚀不同时间的电化学阻抗谱图。从图中可以看出在加速的前 20 天测量的 HRB400 钢筋的具有较大的容抗弧半径，这是由于 1.5Cr 和 5Cr 钢筋砂浆试块的外层保护层的厚度较薄，氯离子渗透速率较快的缘故，所以初期 1.5Cr 钢筋和 5Cr 钢筋的腐蚀较早发生。

电化学阻抗谱的 Bode 图中 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 可用来评价材料耐蚀性的差异^[167,168]，由 HRB400 与 1.5 Cr 钢筋的阻抗 Bode 图可见随着干湿循环的进行在低频区域的阻抗值明显的降低， $Z_{0.01\text{Hz}}$ 在干湿循环进行到 20 天时开始迅速下降、干湿循环进行到 40 天时下降到最低值，HRB400 钢筋与 1.5 Cr 钢筋的变化规律一致，但是，在起始时 HRB400 钢筋的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 要远远高于 1.5 Cr 钢筋的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 。根据 HRB400 与 1.5 Cr 钢筋的腐蚀电流变化规律，可以发现 1.5 Cr 钢筋的腐蚀速率在初期和后期皆略低于 HRB400 钢筋的腐蚀速率，在中间阶段 1.5 Cr 钢筋的腐蚀速率高于 HRB400 钢筋的腐蚀速率。根据 HRB400 钢筋与 1.5 Cr 钢筋的阻抗变化规律和腐蚀电流变化规律可以判断出 1.5 Cr 钢筋的耐蚀性略高于 HRB400 钢筋。

根据图 7-12 中 5Cr 钢筋的阻抗谱分析可以发现，Bode 图在低频区域的阻抗值变化不大，在干湿循环初期，5 Cr 钢筋的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 变化不大，在干湿循环进行到 40 天左右时，5 Cr 低合金钢的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 不但不降低、反而迅速上升，大于 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋，这说明 5Cr 钢筋具有较好的耐蚀性。

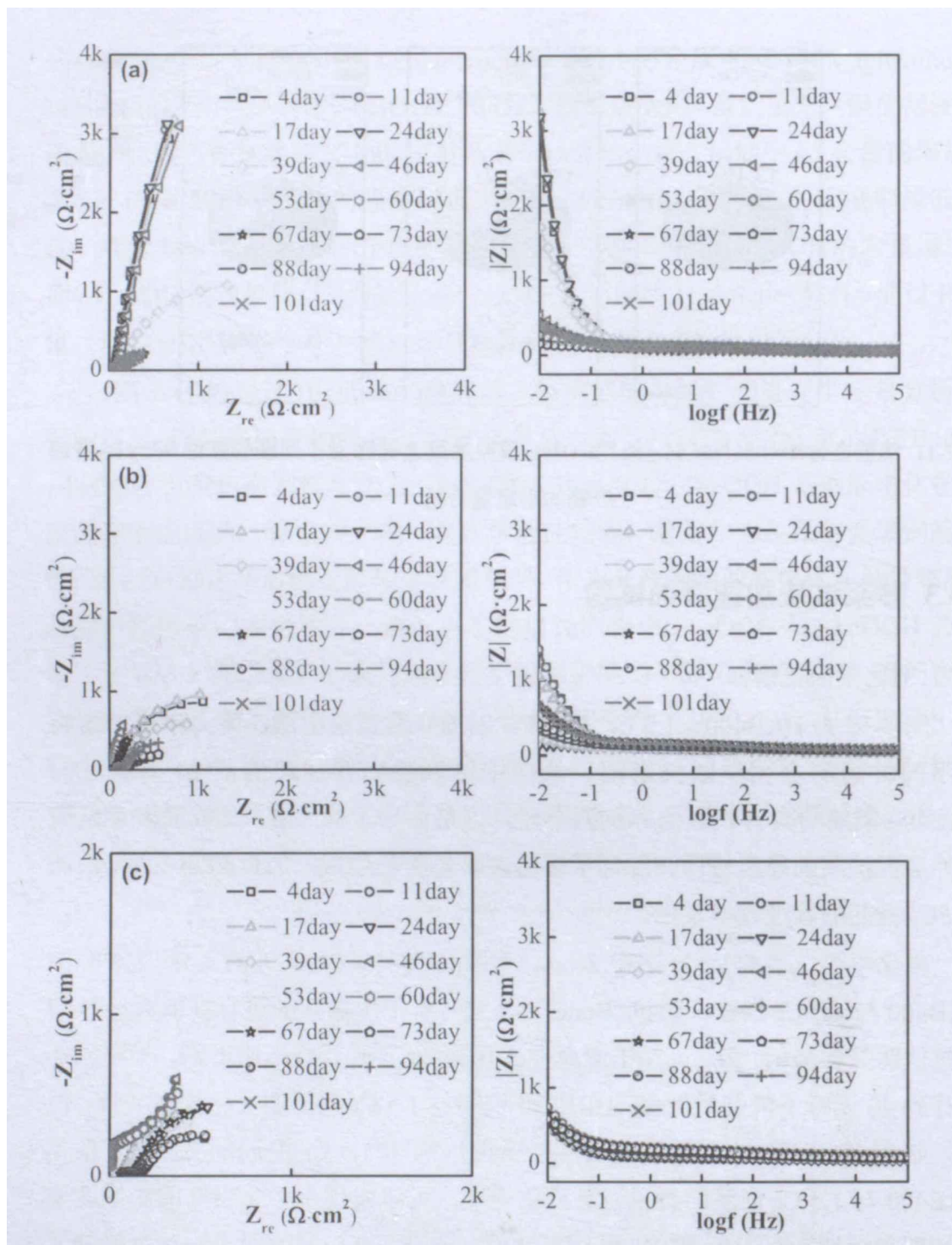


图 7-12 钢筋混凝土砂浆试样干湿交替加速腐蚀不同时间测试的电化学阻抗谱图 (a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 5Cr

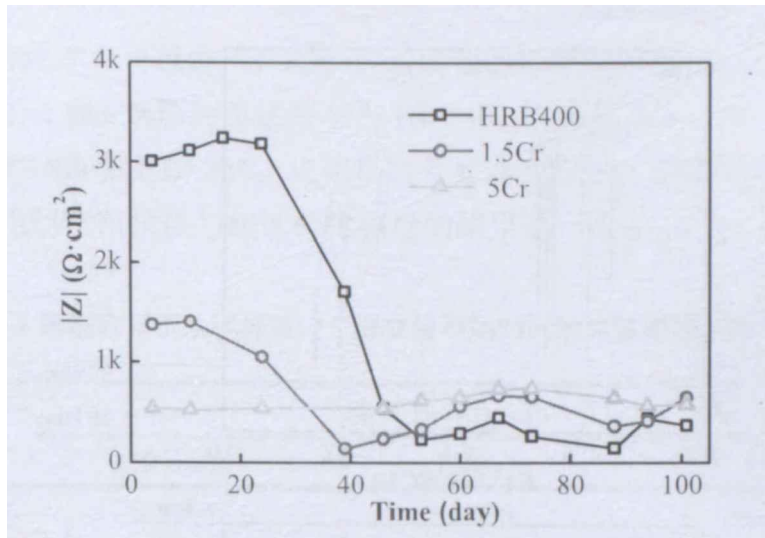
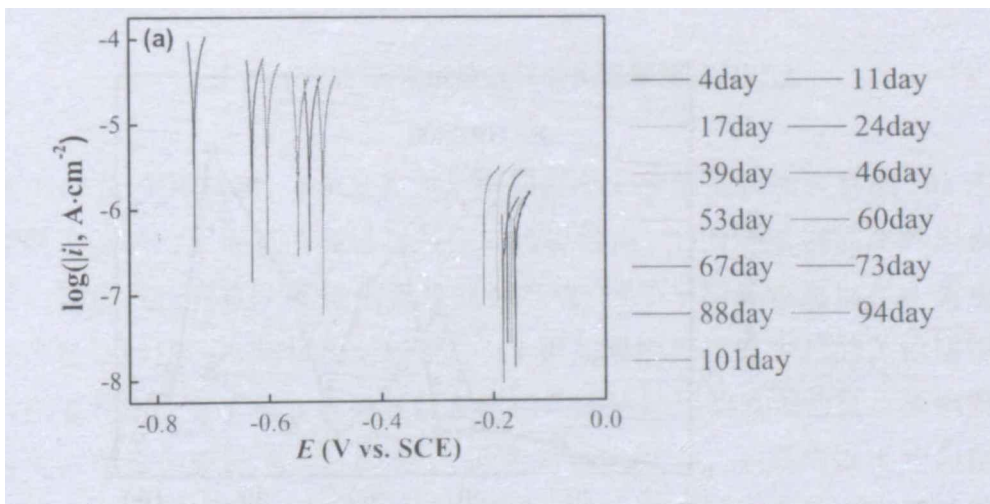


图 7-13 钢筋混凝土砂浆试样在 0.01Hz 阻抗值随时间变化关系

(2) 线性极化曲线

图 7-14 为 HRB400、1.5Cr 和 5Cr 钢筋砂浆试样加速循环周期内的线性极化曲线，图 7-15 为计算的 3 种钢筋腐蚀电流密度随时间的变化关系。从图中可以看出 5Cr 钢筋的腐蚀电流在初期略大于 HRB400 和 1.5Cr 钢筋，这是由于钢筋的直径大，混凝土保护层厚度较薄的原因导致的。在加速 20 天以后，1.5Cr 钢筋的自然腐蚀电流密度小于 HRB400 钢筋，5Cr 钢筋的自然腐蚀电流密度明显低于 HRB400 钢筋，说明腐蚀后期 5Cr 钢筋表现出较好的耐蚀性，这和电化学阻抗谱测量的结果是一致的。



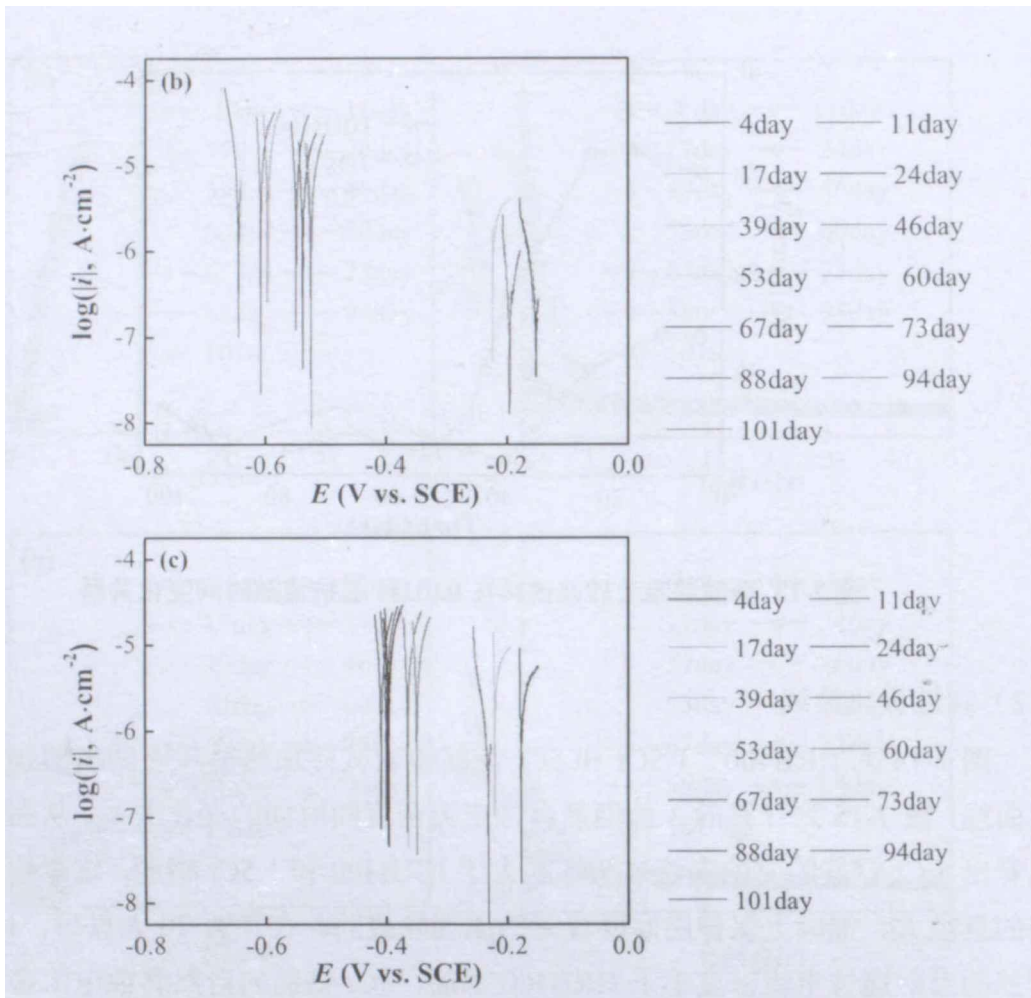


图 7-14 钢筋混凝土砂浆试样在干湿交替加速腐蚀不同时间测试的线性极化曲线图 (a) HRB400, (b) 1.5Cr, (c) 5Cr

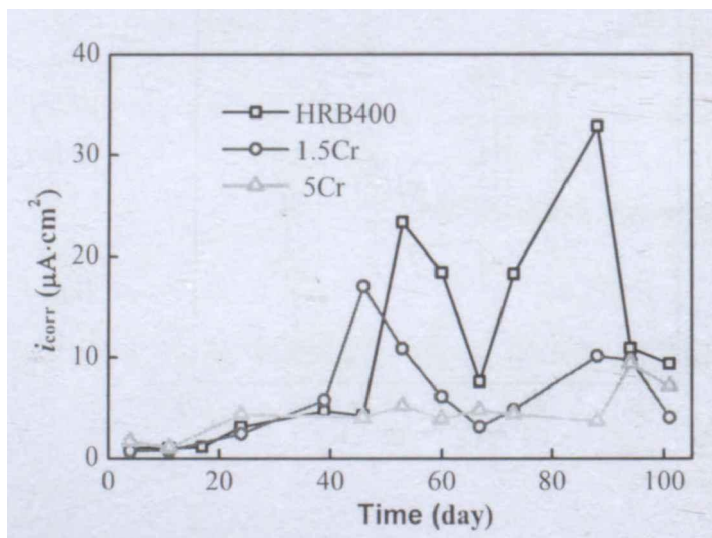


图 7-15 钢筋混凝土砂浆试样腐蚀电流随时间的变化关系

(3) 失重试验

表 7-1 和图 7-16 为通过失重法计算的不同时间段的钢筋混凝土砂浆试样中

3种钢筋的腐蚀速率，可以看出，随着加速腐蚀的进行腐蚀速率逐渐降低，加速腐蚀150天后1.5Cr钢筋的腐蚀速率为HRB400钢筋的74%，5Cr钢筋的腐蚀速率仅为HRB400钢筋的32%，说明钢筋开始腐蚀后5Cr钢筋表现出优异的耐蚀性，这和电化学阻抗谱与线性极化测量的结果是一致的。

表 7-1 钢筋砂浆试块试样室内干湿交替不同时间的失重腐蚀速率

时间 day	腐蚀速率/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$		
	HRB400	1.5Cr	5Cr
60	6.5297	5.1326	2.5718
150	4.0551	3.0149	1.3140

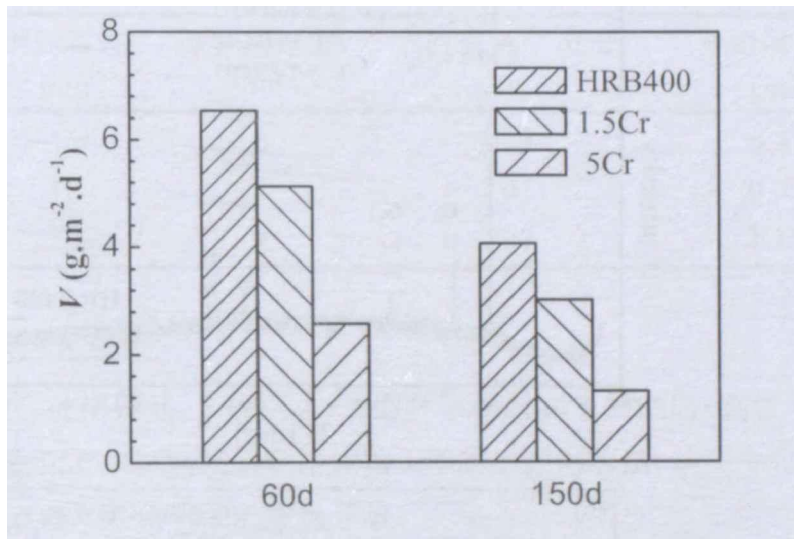


图 7-16 钢筋砂浆试块试样的失重腐蚀速率对比

图 7-17 为 HRB400、1.5Cr 和 5Cr 钢筋混凝土砂浆试块加速腐蚀 101 天后去除混凝土保护层后钢筋的腐蚀形貌图。可以看出，HRB400 钢筋腐蚀面积较为广泛，钢筋表面存在大量的黄褐色腐蚀产物；1.5Cr 钢筋表面也存在黄褐色的腐蚀产物，但腐蚀产物量相对较少；5Cr 钢筋表面仅存在少量的黄色腐蚀产物。这也进一步证实了第 6 章中低合金耐蚀钢筋锈蚀后的腐蚀特征，碳钢腐蚀面积较大，以均匀腐蚀为主，随着 Cr 元素含量的增大，钢筋则以不均匀腐蚀为主。图 7-18 为 HRB400 钢筋、1.5Cr 钢筋、5Cr 钢筋加速腐蚀 101 天的腐蚀产物 XRD 谱图。可以看出，3 种钢筋的腐蚀产物成分相同，均由 $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)、 $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite) 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 (Maghemite or Magnetite) 组成，可能由于砂浆试块腐蚀时间短的原因，没有观察到明显的保护锈层的形成。

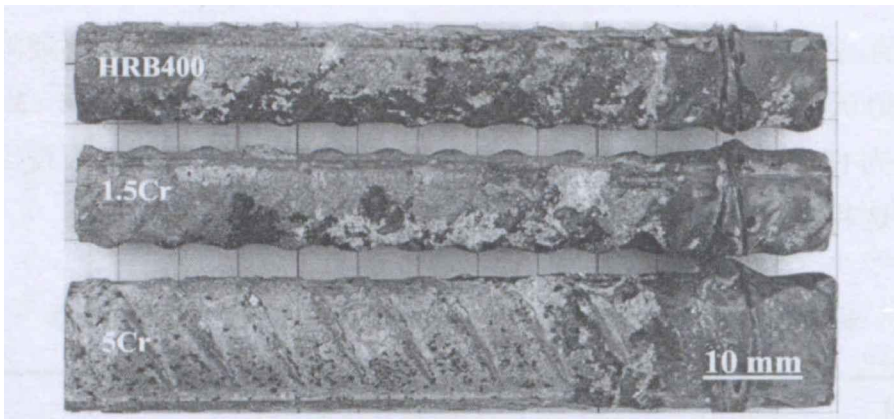


图 7-17 钢筋混凝土砂浆试块钢筋干湿交替加速腐蚀 101 天后的腐蚀形貌图

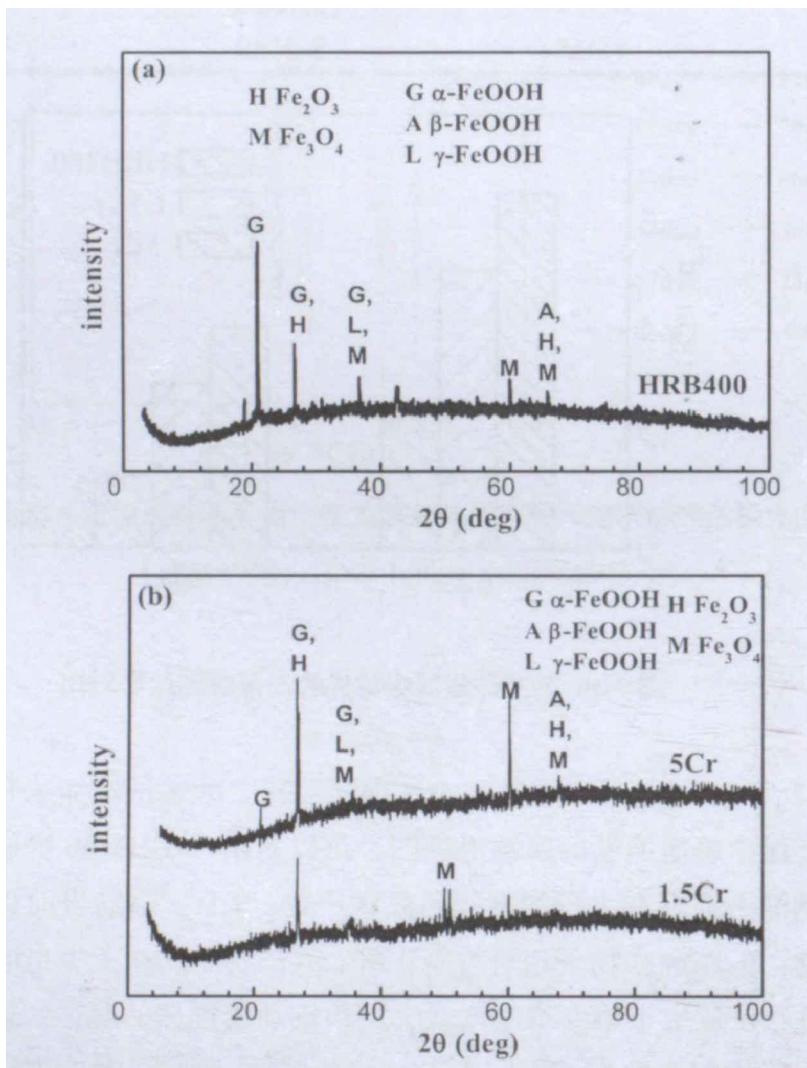


图 7-18 钢筋混凝土砂浆试样干湿交替加速腐蚀 101 天后的 XRD 图

7.3.4 实海投样分析

为了在短时间内对比获得 3 种钢筋混凝土试样耐蚀性的差异, 实海投样采用降低混凝土保护层厚度方法加速氯离子的扩散过程, 钢筋混凝土砂浆试块加

正尺寸定为 40mm×40mm×200mm。HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋的直径为 16mm，5Cr 钢筋的直径为 22mm，钢筋在混凝土中的保护层厚度约为 12-9mm，若选择普通硅酸盐水泥 P.O 42.5 等级混凝土，扩散系数约为 1.56cm²/a。根据第 5 章室内临界氯离子测试结果，对湛江浪溅区投样的砂浆试块中裸钢筋开始腐蚀的时间（ T_1 ）进行了预测（表 7-2），HRB400 钢筋开始腐蚀的时间约为 0.47 年，1.5Cr 钢筋开始腐蚀的时间约为 0.63 年，5Cr 钢筋开始腐蚀的时间约为 1.15 年。从预测的结果可以看出，1 年后 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋已到锈蚀发展期，5Cr 钢筋应处于钝化期。

表 7-2 湛江实海钢筋混凝土砂浆试样中钢筋开始腐蚀时间预测（浪溅区）

钢筋	钢筋直径 mm	保护层厚度 mm	临界氯离子浓度 kg/m ³	开始腐蚀时间 year
HRB400	16	12	5.77	0.47
1.5Cr	16	12	7.01	0.63
5Cr	22	9	10.7	1.15

（1）腐蚀形貌观察

图 7-19 为 3 种裸钢筋、3 种钢筋+普通环氧涂层和 3 种钢筋+高性能环氧涂层砂浆试块在湛江海水试验站浪溅区腐蚀 1 年的宏观形貌图，从图中可以看出，砂浆试块表面完好，未见明显的腐蚀开裂。

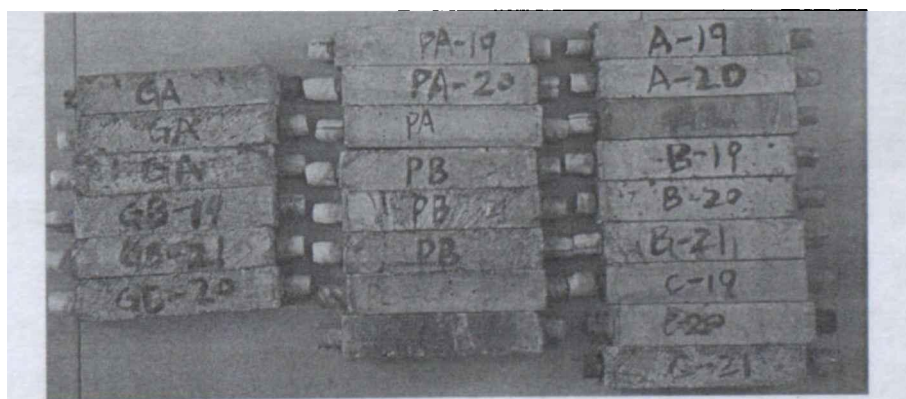


图 7-19 钢筋砂浆试块实海投样腐蚀宏观形貌图

图 7-20 为去除砂浆保护层后的 3 种裸钢筋的腐蚀形貌图，从图中可以看出，HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋表面存在明显的局部腐蚀区域，HRB400 腐蚀区域较为广泛，1.5Cr 相对较轻，5Cr 钢筋表面没有明显肉眼可见的腐蚀区域，这和表 7-3 的预测结果完全一致。这也说明 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋已经破钝，处于锈蚀期，而 5Cr 钢筋具有较高的临界氯离子浓度，处于钝化期，表现出了较好

的耐蚀性。图 7-21 和图 7-22 分别为去除砂浆保护层后的 3 种钢筋—普通环氧涂层和高性能环氧涂层的腐蚀形貌图。从图中可以看出，普通环氧涂层和高性能环氧涂层钢筋涂层均完好，未见明显的锈蚀点，采用环氧涂层钢筋可以提高钢筋混凝土结构的耐久性。

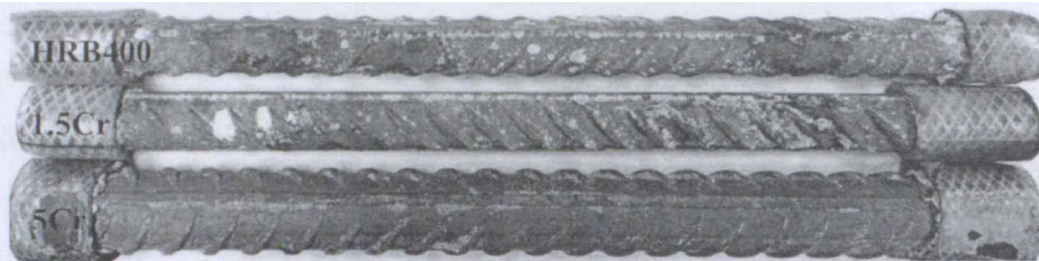


图 7-20 裸钢筋砂浆试样湛江海水试验站浪溅区投样 1 年后的腐蚀形貌图

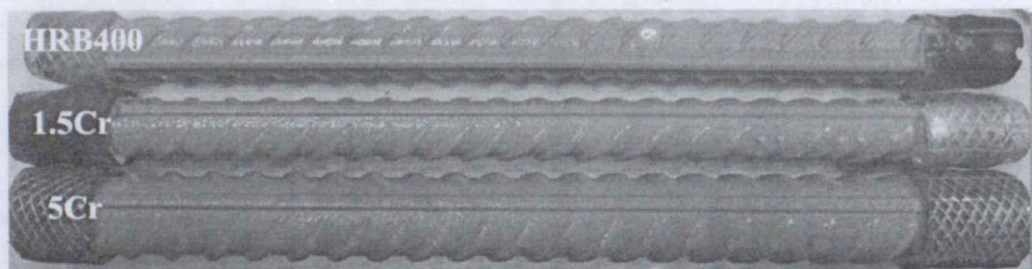


图 7-21 钢筋+普通环氧涂层试样在湛江海水试验站浪溅区投样 1 年后的腐蚀形貌图

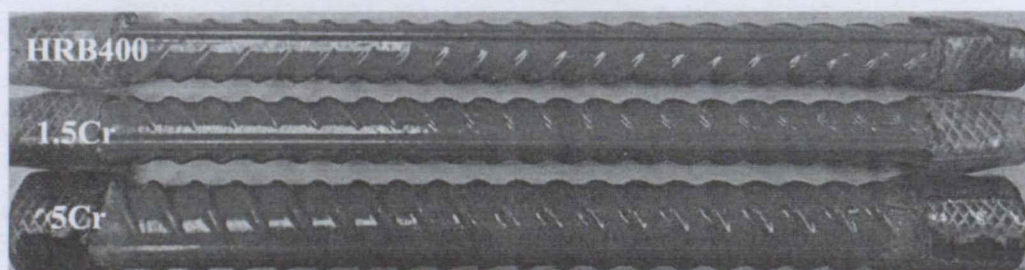


图 7-22 钢筋+高性能环氧涂层试样在湛江海水试验站浪溅区投样 1 年后的腐蚀形貌

(2) 腐蚀产物分析

图 7-23 为在湛江海水试验站浪溅区腐蚀一年后 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋的样品的腐蚀产物 XRD 物相分析结果。从 XRD 分析结果可以看出，2 种钢筋的腐蚀产物组成相同，均由 α -FeOOH (Goethite)， γ -FeOOH (Lepidocrocite)，和 γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ 组成，腐蚀产物的组成和由室内干湿交替加速腐蚀后的产物相同，说明室内加速腐蚀与室外暴露一年现场试验的结果具有较高的相关性，一些关于不锈钢钢筋和 MMFX 钢筋的研究结果也表明耐蚀钢筋和碳钢钢筋锈蚀产物相同^[111]，室内干湿交替加速腐蚀方法可以作为一种快速评价钢筋耐蚀性的方法。

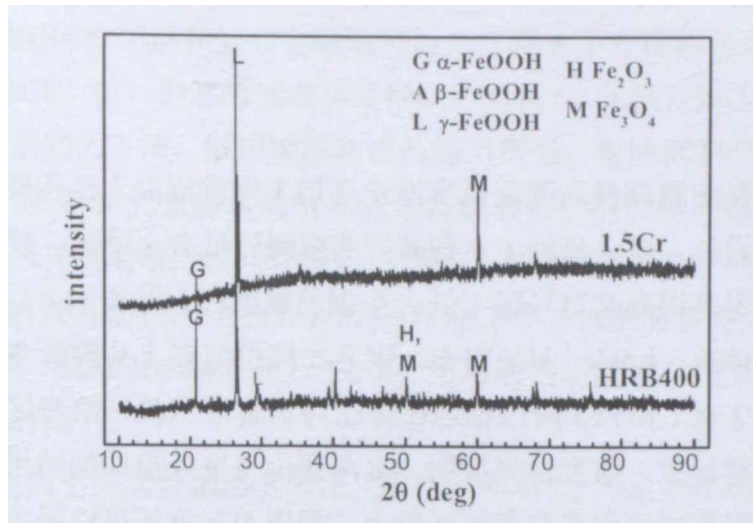


图 7-23 裸钢筋砂浆试样在广东湛江海水试验站浪溅区投样 1 年后的 XRD 谱图

7.4 本章小结

(1) 快速宏电池 15 周试验结果表明, HRB400 钢筋耐蚀性较差, 随着钢筋中 Cr 元素含量的增加, 钢筋腐蚀速率降低, 5Cr 钢筋具有最低的腐蚀速率, 耐蚀性提高了近一倍。

(2) 室内裸钢筋干湿交替结果表明, 氯离子促进了钢筋的腐蚀, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋腐蚀速率降低, 5Cr 钢筋具有最低的腐蚀速率, 1.5Cr 和 5Cr 钢筋中腐蚀产物以具有保护性的锈蚀产物 α -FeOOH 居多。

(3) 混凝土砂浆试块干湿交替加速腐蚀的结果表明, 耐蚀钢筋具有相对较低的腐蚀电流密度和腐蚀速率, HRB400 钢筋腐蚀面积较为广泛, 1.5Cr 钢筋腐蚀产物量相对较少; 5Cr 钢筋表面仅存在少量的黄色腐蚀产物。3 种钢筋的腐蚀产物成分相同, 均由 α -FeOOH (Goethite)、 γ -FeOOH (Lepidocrocite) 及 γ -Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ (Maghemite or Magnetite) 组成。

(4) 在高温高湿高盐雾的湛江海水浪溅区现场投样腐蚀 1 年后, 普通环氧涂层和高性能环氧涂层表层完好, 未见明显的锈蚀区; 裸钢筋中 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋出现了局部腐蚀, 5Cr 钢筋未见明显锈蚀区域, 室内加速腐蚀试验与室外现场投样结果具有高度一致性。采用 5Cr 钢筋可以极大的提高钢筋混凝土结构在严酷海洋环境下的耐久性。

8 结论

为了提高在南海高温高湿高盐雾海洋环境下钢筋混凝土结构的耐久性,通过成分及工艺设计,自主研制了3种新型高强耐蚀低合金钢筋。建立了一套实验室内评价高温高湿高盐雾环境下低合金钢筋腐蚀行为的实验方法,采用该方法研究了HRB400、1.5Cr、3Cr和5Cr钢筋在模拟混凝土孔隙液中的腐蚀行为与机理,并对1.5Cr和5Cr耐蚀钢筋在湛江海水腐蚀试验站浪溅区进行了为期一年的现场投样标定。研究表明,室内评价与室外投样的结果具有高度的一致性,在南海高温高湿高盐雾的环境下,使用5Cr钢筋可以极大的提高混凝土结构的耐久性。主要结论如下:

(1) Cr元素的添加阻碍了钢筋初期表面钝化膜的形成速率,随着浸泡时间的延长,钢的开路电位正移,钢的开路电位稳定在-250mV左右。耐蚀钢筋在饱和Ca(OH)₂拟混凝土孔隙液中腐蚀初期为一个时间常数的容抗弧,随着Cr元素含量的增加,钢的极化电阻增大;浸泡72h后,耐蚀钢筋的极化电阻值大于HRB400钢筋,腐蚀电流密度降低到0.1 μ A/cm²以下,5Cr钢筋钝化膜具有最大的耐蚀性。

(2) 低合金耐蚀钢筋在模拟混凝土孔隙液中钝化膜的主要由Fe的氧化物组成,耐蚀钢筋中Cr元素参与了钝化膜的形成过程,在3Cr和5Cr钢的钝化膜中存在Cr的氧化物CrO₃和Cr(OH)₃。钢筋钝化膜厚度约为5~6nm,随着Cr元素含量的增加,钝化膜厚度略有增加,5Cr钢筋具有最大的钝化膜厚度。钝化膜外层主要为Fe的氧化物,Cr元素主要参与了内层钝化膜的形成。

(3) pH值的降低使得钢筋表面钝化膜的稳定性下降,低合金耐蚀钢筋具有相对较好抵抗混凝土碳化的能力。随着模拟液pH的降低和氯离子浓度的增加,钢筋的点蚀电位均降低;当pH=9.6时,氯离子增加对钢筋点蚀电位下降的影响更为显著,说明钢筋的点蚀敏感性随模拟混凝土孔隙液的pH降低而升高。在相同的测试条件下,钢筋的点蚀电位由高到低的排序为:5Cr>3Cr>1.5Cr>HRB400。

(4) 钢筋的临界氯离子浓度随着Cr元素含量的增加而增大,在25℃时,5Cr钢筋具有最大的临界氯离子浓度,为HRB400钢筋的6.2倍,预钝化可以提高钢筋在模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度值,温度的升高降低了钢筋在模拟混凝土孔隙液中的临界氯离子浓度。不考虑混凝土存在裂纹的条件下,在海洋腐蚀最严重的浪溅区,采用低合金耐蚀钢筋可以不同程度的延长混凝土中钢筋开始腐蚀的时间,其中5Cr钢筋的作用最为显著。

(5) HRB400 钢筋和低合金耐蚀钢筋一旦腐蚀不存在再钝化行为, 当电位低于 -600 (SCE) 时, 钢筋腐蚀过程被抑制。随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋抵抗径向腐蚀的能力下降, 抵抗顺筋腐蚀的能力增强。耐蚀钢筋具有相对较高的点蚀系数, 随着 Cr 元素含量的增加点蚀系数增大。耐蚀钢筋具有较大的点腐蚀深度, 相应导致混凝土结构开裂的局部锈蚀阳极长度减小。当钢筋开始腐蚀后, 5Cr 钢筋具有最长的锈蚀开裂时间为 16.7 年, 3Cr 钢筋为 10.3 年, 1.5Cr 钢筋为 5.4 年, HRB400 钢筋仅为 3.6 年, 采用耐蚀钢筋可以延长混凝土中钢筋锈蚀开裂的时间。

(6) 室内干湿交替加速实验结果表明, 随着 Cr 元素含量的增加, 钢筋的极化电阻增大, 腐蚀电流密度降低, 5Cr 钢筋具有最好的耐蚀性; 钢筋的腐蚀产物均为 Fe 的氧化物或氢氧化物, 1.5Cr 和 5Cr 钢筋中腐蚀产物以 α -FeOOH 居多, 从而降低了钢筋的腐蚀速率。

(7) 在高温高湿高盐雾的湛江海水飞溅区进行了为期一年的混凝土砂浆试块现场投样标定试验。普通环氧涂层和高性能环氧涂层表层完好, 未见明显的锈蚀区; 裸钢筋中 HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋出现了局部腐蚀, 5Cr 钢筋未见明显锈蚀区域, 说明 5Cr 钢筋具有较高的临界氯离子浓度和较好的耐蚀性, 实海投样结果与投样前室内腐蚀预测结果完全一致。HRB400 钢筋和 1.5Cr 钢筋的腐蚀产物均为 Fe 的氧化物或氢氧化物, 锈蚀产物组成与室内加速腐蚀试验的结果一致。

参考文献

- [1] Du Y. L, Shi Z M, The State of Art on Corrosion and Prevention of Reinforced Concrete[J]. Journal Ournal of Jilin Institute of Technology, 1998, 19(2): 1-8.
- [2] Sheng D J, Wu S X. Experimental study and analysis on the mechanical performance of corroded reinforcement concrete beams in atmospheric environment [J]. China Civil Engineering Journal, 2009, 42(08): 75-83.
- [3] Mahdi V, Mohammad S, Pouria G. Comparative studies of experimental and numerical techniques in measurement of corrosion rate and time-to-corrosion-initiation of rebar in concrete in marine environments [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 48: 98-107.
- [4] F.Gameiro, J.e Brito, D. Correia da Silva. Durability performance of structural concrete containing fine aggregates from waste generated by marble quarrying industry [J]. Engineering Structures, 2014, 59: 654-662.
- [5] Wen Xiao-dong, Tu Jian-long , Gan Wei-zhong. Durability protection of the functionally graded structure concrete in the splash zone [J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 246-251.
- [6] Antonios K, Michael F P, Ioannis I. Durability performance of self-compacting concrete [J]. Construction and Building Materials, 2012, 41: 320-325.
- [7] Moetaz M. El-Hawary, Ali Abdul-Jaleel. Durability assessment of epoxy modified concrete [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8): 1523-1528.
- [8] Doug R. H, John A. B. Design for durability: The key to improving concrete sustainability[J]. Construction and Building Materials, 2014, 67(Part C): 422-430.
- [9] 施锦杰, 孙伟. 混凝土中钢筋锈蚀研究现状与热点问题分析[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9):1753-1764.
- [10] 葛燕,朱锡永,李岩.桥梁钢筋混凝土结构防腐蚀-耐腐蚀钢筋及应急保护[M].北京:化学工业出版社,2011.165.
- [11] M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez, J.M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars [J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(6) : 644-652.
- [12] Abdulrahman A, Raja R H, Rajeh A Z, Abdulaziz A N. Corrosion of

- reinforcement in concrete construction[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 38(9) : 67-81.
- [13] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corros. Sci.*, 1994, 36: 283-299.
- [14] L. Hao, S. Zhang, J. Dong, W. Ke, Evolution of corrosion of MnCuP weathering steel submitted to wet/dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere, *Corros. Sci.*, 2012, 58: 175-180
- [15] Z. Wang, J. Liu, L. Wu, R. Han, Y. Sun, Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments, *Corros. Sci.*, 2013, 67: 1-10.
- [16] Y. Huang, F. Su, An electrochemical study of the corrosion resistance of 12Cr2MoAlXt alloy steel in sea water, *J. Chinese Soc. Corros. Prod.*, 1988 8(1): 72-77.
- [17] D.A. Shifler, Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life, *Corros. Sci.*, 2005, 47: 2335-2352.
- [18] P. Zhang, H. Yu, Microstructure and properties of seawater corrosion resistant steel 10CrMoAl, *J. Wuhan Univ. Sci. Technol.*, 2010, 33 (2): 176-179.
- [19] R.E. Melchers, Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1669-1691.
- [20] Rong Wang, Sheji Luo, Ming Liu, et al. Electrochemical corrosion performance of Cr and Al alloy steels using a J55 carbon steel as base alloy, *Corros. Sci.*, 2014, 85: 270-279
- [21] Ricardo R, De Rojas, New developments in steel protection from corrosion. Massachusetts institute of technology, 2001.
- [22] B. Ingham, M. Ko, G. Kear, P. Kappen, N. Laycock, J.A. Kimpton, D.E. Williams, In situ synchrotron X-ray diffraction study of surface scale formation during CO₂ corrosion of carbon steel at temperatures up to 90°C, *Corros. Sci.*, 2010, 52: 3052-3061.
- [23] Housta Y F, Wittmannb F H. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste[J]. *Cement & Concrete Research*, 1994, 24(6):1165-1176.
- [24] Parrott L J, Killoh D C. Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete[J]. *Cement & Concrete Research*, 1989, 19(4):649-656.
- [25] Liang Q, Liu Y Z, Li X. Experimental Research on Mechancial Performance of Glazed Hollow Bead Lord-Bearing Thermal Insulation Concrete after

- Carbonization[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 488-489:479-482.
- [26] Wang J H, Jiang H D. Study of neutralization of steel fiber reinforced self-compacting concrete in action of various factors [J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2013, 45(2): 260-265.
- [27] Jian Y, Zhang X C, Chi Y, et al. Analysis of Concrete Performance Used for Non-ballasted Track Base Plate Based on the Coupling Effect of Acid and Carbonization[J]. Advanced Materials Research, 2013, 639(2): 382-388.
- [28] Yuan Y S, Jiang J H. Climate load model-Climate action spectrum for predicting durability of concrete structure[J]. Construction & Building Materials, 2012, 201(2): 291-298.
- [29] 范宏. 混凝土结构中的氯离子侵入与寿命预测[D].西安建筑科技大学,2009.
- [30] 葛燕,朱锡昶. 海洋环境钢筋混凝土的腐蚀和阴极保护技术[J]. 中国港湾建设,2004,03:28-30.
- [31] 刘薇,王佳. 海洋浪溅区环境对材料腐蚀行为影响的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(6):504-512.
- [32] 张文忠,马文田.海洋环境混凝土结构中钢筋的腐蚀机理和防护实践[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),1999,27(11):92-97.
- [33] 孙江安.海水侵蚀混凝土构筑物的作用机理和几点认识[J]. 混凝土,1998,(6):41-44.
- [34] 刘志勇等.基于氯离子渗透的海工混凝土寿命预测模型进展[J].工业建筑,2004.6(36):61-64.
- [35] Al-Amoudi OSB, Rasheeduzzafar, Maslehuddin M. Influence of sulfate ions on chloride- induced reinforcement Corrosion in Portland and blended cement concretesp[J]. Cement Concrete and Aggregates,1994,16(1):3-11.
- [36] 洪乃丰.混凝土中钢筋锈蚀与防护技术(3)-氯盐与钢筋锈蚀破坏[J].工业建筑,1999,29(10):60-63.
- [37] Montemor M F, Simoes AM P, Ferreira M G S. Chloride-induced corrosion on reinforcingsteel: from the fundamentals to the monitoring techniques[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25:491-502.
- [38] Liu M, Cheng X, Li X*, et al. Corrosion behavior of Cr modified HRB400 steel rebar in simulated concrete pore solution[J]. Construction and Building Materials, 2015, 93(15): 884-890.
- [39] Dehwah H A F, Austin S A, Maslehuddin M. Chloride-induced reinforcement corrosion in blended cement concrete exposed to chloride-sulphate environments[J]. Magazine of Concrete Research, 2002, 54(5): 355-364.

- [40] Kassir M K, Ghosn M .Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge decks[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(1):139-143.
- [41] AlnPadu K O,Torii K.Chloride ingress and steelcorrosion in cement mortars incorporating low-quality fly ashes [J]. Cement and Conerete Research, 2002, 32(6): 893-901.
- [42] Rui M F, Jalali S. Probability-based durability design of concrete structures in marine environment[J]. Taylor & Francis, 2006.
- [43] Schiessl P, Raupach M. Influence of concrete composition and microclimate on the critical chloride content in concrete [J]. Corrosion of reinforcement in concrete, 1990: 49-58.
- [44] Angst U, Elsener B, Larsen C K, et al. Critical chloride content in reinforced concrete - a review [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(12): 1122-1138.
- [45] Hope B B, Page J A, Poland J S. The determination of the chloride content of concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(5): 863-870.
- [46] Hausmann D A. Steel corrosion in concrete--How does it occur?[J]. Materials protection, 1967.
- [47] Gouda V K. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I. Immersed in alkaline solutions [J]. British Corrosion Journal, 1970, 5(5): 198-203.
- [48] Glass G K, Buenfeld N R. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete [J]. Corrosion Science, 1997, 39(5): 1001-1013.
- [49] Page C L, Havdahl J. Electrochemical monitoring of corrosion of steel in microsilica cement pastes [J]. Materials and Structures, 1985, 18(1): 41-47.
- [50] 金伟良,赵羽习.混凝土结构耐久性[M].北京:科学出版社,2002.
- [51] Ba H J, Guo A L, Yan Y Z. Mix Proportion Optimization and Shrinking of New Developed Reactive Powder Concrete[J]. Key Engineering Materials, 2009, 405-406(2):37-43.
- [52] Ragueneau F, Gatuingt F. Inelastic behavior modelling of concrete in low and high strain rate dynamics[J]. Computers & Structures, 2003, 81(12):1287-1299.
- [53] Yazıcı H. The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures[J]. Building & Environment, 2007, 42(5):2083-2089.
- [54] Chatterji S. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(7):759-765.

- [55] 马昆林, 谢友均, 李立斌. 混凝土在 NaCl 溶液中抗冻及抗渗性能的研究[J]. 混凝土, 2006, 200(6):15-17
- [56] Y. W. Chan, S. H. Chu. Effect of Silica Fume on Steel Fiber Bond Characteristics in Reactive Powder Concrete [J]. Cement and Concrete Research. 2004, 34(1):1167-1172.
- [57] R. Pierre, C. Maecel. Compostion of Reactive Powder Concretes. Cement and Concrete Research. 1995, 25(7):1501-1511.
- [58] B. Chen, J. Liu. Residual Strength of Hybrid-fiber-reinforced High-strength Concrete after Exposure to High Temperatures[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 34(6): 1065-1069.
- [59] Abouhussien A A, Hassan A A A. Experimental and Empirical Time to Corrosion of Reinforced Concrete Structures under Different Curing Conditions[J]. Advances in Civil Engineering, 2014, 2014(2014).
- [60] Zhao Y X, Chen A. Experimental and Empirical Time to Corrosion of Reinforced Concrete Structures under Different Curing Conditions [J]. Advances In Civil Engineering, 2014, 59(3):57-63.
- [61] Wan Y, Yu Z W, Liu P, et al. Experimental Study on the Corrosion Law of Chloride in Concrete under Artificial Climate[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 405-408:2520-2523.
- [62] Shang H S, Song Y P, Qin L K. Experimental study on strength and deformation of plain concrete under triaxial compression after freeze-thaw cycles[J]. Building & Environment, 2008, 43(7):1197-1204.
- [63] 金伟良, 张奕, 卢振勇. 非饱和状态下氯离子在混凝土中的渗透机理及计算模型[J]. 硅酸盐学报, 2008, 10:1362-1369.
- [64] 吴相豪, 李丽. 海港码头混凝土构件氯离子浓度预测模型[J]. 上海海事大学学报, 2006, 01:17-20.
- [65] 刘荣桂, 陆春华. 海工预应力混凝土氯离子侵蚀模型及耐久性[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2005, 06:525-528.
- [66] 余红发, 孙伟, 鄢良慧, 麻海燕. 混凝土使用寿命预测方法的研究III——混凝土使用寿命的影响因素及混凝土寿命评价 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 06:696-701.
- [67] Du Y L, Shi Z M. The State of Art on Corrosion and Prevention of Reinforced Concrete[J]. Journal Ournal of Jilin Institute of Technology, 1998, 19(2): 1-8.
- [68] Sheng D J, Wu S X. Experimental study and analysis on the mechanical performance of corroded reinforcement concrete beams in atmospheric environment [J]. China Civil Engineering Journal, 2009, 42(08): 75-83.

- [69] Mahdi V, Mohammad S, Pouria G. Comparative studies of experimental and numerical techniques in measurement of corrosion rate and time-to-corrosion-initiation of rebar in concrete in marine environments[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 48: 98-107.
- [70] Bazant Z P. Physical model for steel corrosion in concrete sea structures—theory[J]. *Journal of the Structural Division*, 1979, 105(6):1155-1166.
- [71] Liu Y, Weyers R E. Modelling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures [J]. *ACI Materials Journal*, 1998, 95(6): 675-681.
- [72] Pantazopoulou S J, Papoulia K D. Modeling Cover Cracking Due to Reinforcement Corrosion in R.C. Structures[J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 2001, 127(4):342-351.
- [73] Morinaga S. Prediction of service life of reinforced concrete buildings based on the corrosion rate of reinforcing steel[C]. *Durability of Building Materials and Components London: E&F. N. SPON*.1990.5-16.
- [74] Rodriguez J. Corrosion of reinforcing and service life of concrete structures [c]. *Durability of Building Materials and Components London: E&F. N. SPON*.1996.5-16.
- [75] Torres-Acosta A A. Concrete Cracking by Localized Steel Corrosion-Geometric Effects [J]. *Aci Materials Journal*, 2004,101(6): 501- 507.
- [76] 张伟平. 混凝土结构的钢筋锈蚀损伤预测及其耐久性评估[D]. 同济大学, 1999.
- [77] 丹辉. 基于 FCM 模型的钢筋混凝土构件锈蚀裂缝的全过程非线性有限元分析[D]. 西安建筑科技大学, 1997.
- [78] Karin L. Modeling the effete of corrosion on bond in reinforced concrete *Magazine of Concrete Research*,2002,54 (3): 165-173.
- [79] Zhao Y X, Ren H Y, Dai H, et al. Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis [J]. *Corrosion Science*, 2011, (53):1646-1658.
- [80] Selvaraj R, Selvaraj M, Iyer S V K. Studies on the evaluation of the performance of organic coatings used for the prevention of corrosion of steel rebars in concrete structures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4):454-459.
- [81] Keppert T A, Luckeneder G, -H. S K, et al. The effect of magnesium on the corrosion of hot-dip galvanized steel in chloride containing environments[J]. *Materials & Corrosion*, 2014, 65(9):871-880.
- [82] 张学元, 杜元龙, 史志明. 钢筋混凝土腐蚀与防护的技术发展动态[J].

- 腐蚀与护, 1999, 20(1):09-12.
- [83] 王钧. 耐腐蚀钢筋的成分优化及耐蚀机理的研究[D]. 山东大学, 2004.
- [84] 郭湛, 完卫国, 孙维, 等. 含稀土高强度耐腐蚀钢筋的研究[J]. 钢铁, 2010, 45(12):53-58.
- [85] 陈磊, 刘学庆. 混凝土建筑中钢筋腐蚀的检测方法综述[C]// 2008'材料腐蚀与控制学术研讨会. 2008.
- [86] ASTM C876-91 (Reproved 1999). Standard Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel In Concrete[J]. 1999, 446-451.
- [87] M G Ali. Reference Half Cells for Monitoring Corrosion Condition of Steel in Reinforced Concrete Structures[J]. Anti-Corrosion, 1990, (6): 10-11.
- [88] M Ohtsu, T Yammamoto. Compensation Procedure for Half-cell Potential Measurement[J]. Construction and Building Materials, 1997, 11(7): 395-402.
- [89] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [90] 许晨, 李志远, 金伟良. 混凝土中钢筋锈蚀的电化学阻抗谱特征研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5):393-398.
- [91] Glass G K, Page C L, Short N R. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars[J]. Corrosion Science, 1991, 32(12):1283-1294.
- [92] Rob B. P. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete- a RILEM TC-154 technical recommendation [J]. Construction and Building Materials, 200, (15):125-131.
- [93] John D G, Searsonp C, Dawson J L. Use of impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions[J]. Bri. Corros. J., 1981, 16(2): 102.
- [94] 文邦伟, 张伦武, 李继红, 等. 装甲钢自然环境试验与人工加速试验的相关性[J]. 装备环境工程, 2006, 3(3): 97-101.
- [95] Darwin D, Oreilly M E, Browning J A, et al. Multiple Corrosion Protection Systems for Reinforced Concrete Bridge Components: Laboratory and Field Tests[C]// 2010 Concrete Bridge Conference: Achieving Safe, Smart & Sustainable Bridges. 2010.
- [96] 巴恒静, 张猛. 混凝土中钢筋锈蚀的氯离子临界浓度的研究[C]// 第八届全国混凝土耐久性学术交流会. 2012.
- [97] 翟之阳. 混凝土中临界氯离子浓度的试验研究[D]. 上海交通大学, 2008.
- [98] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 普通低碳钢与细晶粒钢钝化膜在碱性介质中的耐蚀性[J]. 金属学报, 2011(4):449-454.
- [99] Hartt W H, Presuelmoreno F, Tanner R. Characterization of Chloride Thresholds in Florida Coastal Concrete Bridge Substructures[J]. Coasts, 2009.

- [100] 侯保荣等. 海洋钢筋混凝土腐蚀与修复补强技术. 科学出版社. 2012.
- [101] Jalili M M, Moradian S, Hosseinpour D. The use of inorganic conversion coatings to enhance the corrosion resistance of reinforcement and the bond strength at the rebar/concrete[J]. *Construction & Building Materials*, 2009, 23(1):233-238.
- [102] 李震、朱雅仙、蔡伟成,等. 钢筋混凝土腐蚀实海暴露试验[J]. *混凝土*, 2010(2):25-28.
- [103] Sánchez-Moreno M, Takenouti H, García-Jareño J J, et al. A theoretical approach of impedance spectroscopy during the passivation of steel in alkaline media[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(28):7222-7226.
- [104] Hakiki N E, Montemor M F, Ferreira M G S, et al. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(4):687-702.
- [105] Luo H, Dong C F, Xiao K, et al. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(1):631-639.
- [106] Freire L, Carmezim M J, Ferreira M G S, et al. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(21):6174-6181.
- [107] Mancio M, Kusinski G, Monteiro P J M, et al. Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of 9% Cr microcomposite steel in highly alkaline environments [J]. *J. ASTM Int.*, 2009, 6(5): 1-10.
- [108] Macdonald D D, Biaggio S R, Song H. Steady-state passive films interfacial kinetic effects and diagnostic criteria [J]. *J. Electrochem. Soci.*, 1992,139(1): 170-176.
- [109] Poursaee A, Hansson C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution [J]. *Cem. Concr. Res.*, 2007, 37(7): 11-27.
- [110] Li L, SagüÉS A A. Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions Open-Circuit Immersion Tests[J]. *Corrosion-Houston Tx-*, 2001, 57(1):19-28.
- [111] Hurley M F. Corrosion initiation and propagation behavior of corrosion resistant concrete reinforcing materials[J]. 2007.
- [112] Haleem S M A E, Aal E E A E, Wanees S A E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)₂ solutions[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(12):3875-3882.

- [113] Fischer H, Hauffe K. Passivierende Filme und Deckschichten Anlaufschichten[M]// Passivierende Filme und Deckschichten : Springer. 1956.
- [114] Sánchez M, Gregori J, Alonso C, et al. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27):7634-7641.
- [115] Luo H, Su H, Dong C, et al. Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 96:502-507.
- [116] Freire L, Catarino M A, Godinho M I, et al. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2012, 34(9):1075-1081.
- [117] Faichuk M G, Ramamurthy S, Lau W M. Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(4):1383-1393.
- [118] Volpi E, Olietti A, Stefanoni M, et al. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 736:38-46.
- [119] Freire L, Carmezim M J, Ferreira M G S, et al. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(21):6174-6181.
- [120] Duarte R G, Castela A S, Neves R, et al. Corrosion Behavior of Stainless Steel Rebars Embedded in Concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopy Study[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 124(4):218-224.
- [121] Alvarez S M, Bautista A, Velasco F. Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5):1748-1755.
- [122] Hu J Z, Cheng X Q, Li X G, Deng P C, Wang G. The Coupled Effect of Temperature and Carbonation on the Corrosion of Rebars in the Simulated Concrete Pore Solutions [J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 1-6.
- [123] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 碳化对模拟混凝土孔溶液中 HRB335 钢腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2011(1):17-24.
- [124] Deus J M, Freire L, Montemor M F, et al. The corrosion potential of stainless steel rebars in concrete: Temperature effect[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65(4):556-560.
- [125] Veleza L, Alpuche-Aviles M A, Graves-Brook M K, et al. Voltammetry

- and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride-containing simulated concrete pore environment[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 578(1):45-53.
- [126] Flis J, Pickering H W, Osseo-Asare K. Interpretation of impedance data for reinforcing steel in alkaline solution containing chlorides and acetates[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(12-13):1921-1929.
- [127] Foulkes F R, Mcgrath P. A rapid cyclic voltammetric method for studying cement factors affecting the corrosion of reinforced concrete [J]. *Cement & Concrete Research*, 1999, 29(6):873-883.
- [128] Wang Y, Cheng X, Li X. Electrochemical behavior and compositions of passive films formed on the constituent phases of duplex stainless steel without coupling[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 57:56-60.
- [129] Urretabizkaya M, Pallotta C D, Cristofaro N D, et al. Changes in the composition of the passive layer and pitting corrosion of stainless steel in phosphate—borate buffer containing chloride ions[J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33(11):1645-1651.
- [130] Abreu C M, Cristóbal M J, Losada R, et al. Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8-9):1881-1890.
- [131] Wei J, Dong J H, Ke W. Corrosion resistant performance of a chemical quenched rebar in concrete[J]. *Construction & Building Materials*, 2011, 25(3):1243-1247.
- [132] Mansfeld F. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection[J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(10):1533-1544.
- [133] Macdonald J R. Impedance Spectroscopy[M]// *Imaging spectroscopy* : Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, 1981:289-305.
- [134] Zhang X, Pehkonen S O, Kocherginsky N, et al. Copper corrosion in mildly alkaline water with the disinfectant monochloramine[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(11):2507-2528.
- [135] Ghods P, Isgor O B, Brown J R, et al. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(10):4669-4677.
- [136] Gunay H B, Ghods P, Isgor O B, et al. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274(274):195-202.
- [137] Macdonald D D. The history of the point defect model for the passive

- state: a brief review of film growth aspects[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(4): 1761-1772.
- [138] Cheng X Q, Tian Y W, Li X G, et al. Corrosion behavior of nickel containing weathering steel in simulated marine atmospheric environment [J]. *Materials and Corrosion*, 2014, 8(65): 1033-1037.
- [139] Zhao Y X, Ren H Y, Dai H, et al. Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 1646-1658.
- [140] 邹妍,王佳,郑莹莹. 锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征[J]. *物理化学学报*, 2010, 09: 2361-2368.
- [141] Trejo D, Pillai R G. Accelerated chloride threshold testing - Part II: Corrosion-resistant reinforcement[J]. *Aci Materials Journal*, 2004, 101(1): 57-64.
- [142] Mohamed N. Comparative study of the corrosion behaviour of conventional carbon steel and corrosion resistant reinforcing bars [D]. Saskatoon: University of Saskatchewan, 2009.
- [143] Sagüés A A, Sannakaisa V, Patrik S. Oxygen reduction on passive steel and Cr rich alloys for concrete reinforcement [C]//The 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers, Paris, France, 2005: 305
- [144] Liu R, Jiang L, Xu J, et al. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions[J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 56(4): 16-20.
- [145] 范宏. 混凝土结构中的氯离子侵入与寿命预测[D]. 西安建筑科技大学, 2009.
- [146] Yamaji T, Hamada H, Mizuma S, et al. Study on the corrosion resistant property of stainless steel bars under marine environment [J]. *Journal of Japan Society of Civil Engineers Ser E1*, 2010, 66(2): 207-220.
- [147] Chen D, Mahadevan S. Chloride-induced reinforcement corrosion and concrete cracking simulation[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2008, 30(3): 227-238.
- [148] Snyder K A. Validation and modification of the 4SIGHT Computer Program. NISTIR, 6747, National Institute of Standards and Technology, 2001, 9.
- [149] Martín-Pérez B, Pantazopoulou S J, Thomas M D A. Numerical solution of mass transport equations in concrete structures[J]. *Computers & Structures*, 2001, 79(13): 1251-1264.
- [150] Kong J S, Ababneh A N, Dan M F, et al. Reliability analysis of chloride

- penetration in saturated concrete[J]. Probabilistic Engineering Mechanics, 2002, 17(3):305-315.
- [151] Berke N S, Hicks M C. Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor[J]. Cement & Concrete Composites, 2004, 26(3):191-198.
- [152] 刘毅. 混凝土中温度对氯离子扩散系数的影响分析[J]. 佳木斯大学学报:自然科学版, 2013, 31(3): 325-327.
- [153] 马亚丽. 基于可靠性分析的钢筋混凝土结构耐久寿命预测[D]. 北京工业大学, 2006.
- [154] 史波, 赵国藩. 基于可靠度的锈蚀钢筋混凝土结构使用寿命预测[J]. 大连理工大学学报, 2007, 47(1):61-67.
- [155] 赵维涛, 张旭. 基于 Monte-Carlo 方法的结构系统可靠度计算及灵敏度分析[J]. 计算力学学报, 2011, 28(2):200-204.
- [156] Thomas, M.D.A and Bentz E.C, life-365: computer program for predicting the service life and life-cycle costs of reinforced concrete exposed to chlorides, 2014, 12.
- [157] Murer N, Buchheit R G. Stochastic modeling of pitting corrosion in aluminum alloys[J]. Corrosion Science, 2013, 69(1):139-148.
- [158] Tian W, Du N, Li S, et al. Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2014, 85(4):372-379.
- [159] Andisheh K, Scott A, Palermo A. Modeling the influence of pitting corrosion on the mechanical properties of steel reinforcement[J]. Materials & Corrosion, 2016.
- [160] Laycock N J, Newman R C. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10):1771-1790.
- [161] Bentur A, Diamond S, Berke N S. Steel corrosion in concrete : fundamentals and civil engineering practice[M]. E & FN Spon, 2005.
- [162] 王玉军, 翟家欢, 高涛,等. 再生骨料多孔混凝土微观结构及结构模型[J]. 水利水运工程学报, 2016(2):46-53.
- [163] YB/T 4367-2014, 钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法[S].北京: 冶金工业出版社,2014.
- [164] YB/T 4368-2014, 钢筋在工业大气环境中腐蚀试验方法[S].北京: 冶金工业出版社,2014.
- [165] GB/T25826-2010, 钢筋混凝土用环氧涂层钢筋标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [166] 高学奎. SEBF/SLF 高性能环氧涂层重防腐技术推广应用[C]// 2014 海

洋材料腐蚀与防护大会. 2014.

- [167] Xia D H, Song S Z, Wang J H, et al. Corrosion behavior of tinplate in NaCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3):717-724.
- [168] Stankiewicz A, Masalski J, Szczygieł B. Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO₂, and Ni-W-P-ZrO₂ coatings exposed to 3.5% NaCl solution[J]. Materials & Corrosion. 2013, 64 (10): 908-913.

作者简历及在学研究成果

一、作者入学前简历

起止年月	学习或工作单位	备注
2005年09月至2010年07月	在西安交通大学口腔医学专业攻读学士学位	
2010年09月至2013年07月	在西安石油与中石油管工程技术研究院材料学专业攻读硕士学位	

二、在学期间从事的科研工作

(1) **国家 973 项目：海洋工程装备材料腐蚀与防护关键技术基础研究 (2013.9-至今)**

项目主要执行者。

(2) **南京钢铁股份有限公司合作项目：海洋用耐蚀钢筋的研制与开发 (2013.12-2016.6)**

项目主要执行者。

(3) **郑州煤炭机械研究所合作项目：液压支架立柱千斤顶失效分析 (2013.9-2013.12)**

项目主要执行者。

三、在学期间所获的科研奖励

北京科技大学“**优秀三好研究生**” 2014年10月

北京科技大学“**山西建邦奖学金**” 2015年10月

北京科技大学“**优秀三好研究生**” 2015年10月

北京科技大学博士研究生“**国家奖学金**” 2016年10月

北京科技大学“**优秀三好研究生**” 2016年10月

四、在学期间发表的论文

[1] **Liu M, Cheng X. Q., Li X. G.***, et al. Effect of Cr on the passive film

- formation mechanism of steel rebar in saturated calcium hydroxide solution[J]. Applied Surface Science, 2016, 389(15): 1182-1191. SCI (IF=3.15) DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.074
- [2] **Liu M**, Cheng X. Q., Li X. G.*, et al. Corrosion behavior of Cr modified HRB400 steel rebar in simulated concrete pore solution[J]. Construction and Building Materials, 2015, 93(15): 884-890. SCI (IF=2.421) DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.073
- [3] **Liu M**, Cheng X. Q., Li X. G.*, et al. Effect of carbonation on the electrochemical behavior of corrosion resistance low alloy steel rebars in cement extract solution[J]. Construction and Building Materials, 2016, 130(15): 193-201. SCI (IF=2.421) DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.003
- [4] **Liu M**, Cheng X. Q., Li X. G.*, et al. Corrosion resistances of passive films on low Cr steel and Carbon steel in simulated concrete pore solution [J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48: 981-989. SCI (IF=1.245) DOI: 10.1002/sia.6002
- [5] **Liu M**, Cheng X. Q., Li X. G.*, et al. Corrosion behavior and the durability of low alloy steel rebars in marine environment [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25: 4967-4979. SCI (IF=1.094) DOI: 10.1007/s11665-016-2342-7
- [6] **Liu M**, Cheng X. Q., Li X. G.*, et al. Indoor accelerated corrosion test and marine field test of corrosion resistant low alloy steel rebars[J]. Case Study in Construction Materials, 2016, 5: 87-99. DOI: 10.1016/j.cscm.2016.09.005
- [7] Cheng X. Q.*, Jin Z, **Liu M**, Li X. G., et al. Optimizing the nickel content in weathering steels to enhance their corrosion resistance in acidic atmospheres[J]. Corrosion Science, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.016> SCI (IF=5.154)
- [8] Wang R*, Luo S. J., **Liu M**, et al. Electrochemical corrosion performance of Cr and Al alloy steels using a J55 carbon steel as base alloy [J]. Corrosion Science, 2014, 85: 270-279. SCI (IF=5.154)
- [9] **Liu M**, Cheng X. Q., Li X. G.*, et al. Electrochemical behavior of low-Cr steel rebars in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides[J]. Cement and Concrete Research. SCI (under review)
- [10] **刘明**, 程学群, 李晓刚*, 等. 温度对钢筋在模拟混凝土孔隙液中点蚀性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(6): 999-1009. (EI)
- [11] **刘明**, 程学群, 李晓刚*, 等. Cr合金化对HRB400钢筋腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 06: 559-564. (中文核心)
- [12] **刘明**, 程学群, 李晓刚*, 等. 新型低合金耐蚀钢筋腐蚀行为[J]. 科技导

- 报,2016, 02: 205-209. (中文核心)
- [13] 赵晋斌*, **刘明**, 蔡佳兴,等. 乳化液对液压缸钢材腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(11): 1058-1062. (中文核心)
- [14] 李晓刚*, 郝文魁, **刘明**. E690 钢在南海浪溅区环境下的应力腐蚀行为与机理[J]. 2016 海洋材料腐蚀与防护大会论文集.2016.
- [15] 周成*,谭何灵,**刘明**,程学群,李晓刚. 含 Cr 钢筋在水泥萃取液中的电化学腐蚀行为[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(4): 647-653. (EI)
- [16] 程学群*,**刘明**,金柱, 李晓刚.严酷海洋环境耐蚀钢筋的腐蚀规律及混凝土耐久性预测[C].//2014 海洋材料腐蚀与防护大会论文集.2014:198-207.
- [17] 金柱, 程学群*,**刘明**, 李晓刚. Cr 对耐蚀钢筋在混凝土模拟液中耐蚀机理的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(4): 291-297.
- [18] 赵晋斌*, 蔡佳兴, **刘明**, 程学群. 耐蚀钢筋研究现状及加速腐蚀评价方法分析[J]. 腐蚀与防护, (已录用)
- [19] Pan Yi, Kui Xiao*, Chaofang Dong, Kangkang Ding, **Ming Liu**, Xiaogang Li. Field Studies of Corrosion Behaviour of printed circuit board and hot air solder levelling During the Marine Environment of Industrial Pollution. Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 7754-7770.
- [20] 丁康康, 李晓刚, 董超芳, 易盼, **刘明**, 肖葵*. PCB-ENIG 在 NaHSO₃ 溶液中的腐蚀电化学行为与失效机制. 北京科技大学学报, 2015, 37(6): 731-738. (EI)
- [21] 杜翠薇*,王胜荣,刘智勇,李晓刚,朱敏,李琼,黄一中, **刘明**. Q235 钢与 X70 钢在新加坡土壤环境中 1 年腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2015,03:231-236.

独创性说明

本人郑重声明：所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京科技大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

签名： 刘明 日期： 2016.12.14

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵循此规定)

签名： 刘明 导师签名： 李 日期： 2016.12.14

学位论文数据集

关键词*	密级*	中图分类号*	UDC	论文资助
耐蚀钢筋, 腐蚀, 钝化膜, 临界氯离子浓度, 混凝土	公开	TG174		
学位授予单位名称*		学位授予单位代码*	学位类别*	学位级别*
北京科技大学		10008	工学	博士
论文题名*		并列题名	论文语种*	
海洋环境下高强耐蚀低合金钢筋的腐蚀行为与机理研究			中文	
作者姓名*	刘明	学号*	B20130249	
培养单位名称*		培养单位代码*	培养单位地址	邮编
北京科技大学		10008	北京市海淀区学院路30号	100083
学科专业*		研究方向*	学制*	学位授予年*
材料科学与工程		腐蚀与防护	3.5年	2017
论文提交日期*				
导师姓名*	李晓刚	职称*	教授	
评阅人	答辩委员会主席*	答辩委员会成员		
	左禹	白新德, 张述威 刘建华, 春利杰		
电子版论文提交格式 文本 () 图像 () 视频 () 音频 () 多媒体 () 其他 ()				
推荐格式: application/msword; application/pdf				
电子版论文出版 (发布) 者		电子版论文出版 (发布) 地	权限声明	
论文总页数*	161			
共 33 项, 其中带*为必填数据, 为 22 项。				