

文章编号:1007-9629(2021)05-0977-09

珊瑚骨料混凝土中钢筋的开始锈蚀模型

牛荻涛^{1,2}, 孙振¹, 张路^{1,2}, 陈昊¹

(1. 西安建筑科技大学 土木工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学 省部共建西部绿色建筑国家重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘要:采用线性极化法和电化学交流阻抗谱法,分析了不同电压下珊瑚骨料混凝土中钢筋腐蚀电位和腐蚀电流的时变性;测试了珊瑚骨料混凝土和普通混凝土的电阻率和孔隙率,研究了2种混凝土的临界氯离子浓度.结果表明:在相同电压下,珊瑚骨料混凝土腐蚀电位的稳定期和腐蚀电流的平稳期较普通混凝土短;珊瑚骨料混凝土的临界氯离子浓度小于普通混凝土.

关键词:珊瑚骨料混凝土;临界氯离子浓度;开始锈蚀;线性极化;电化学交流阻抗谱

中图分类号:TU502^{+.5}

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.011

Model of Reinforcement Incipient Corrosion in Coral Aggregate Concrete

NIU Ditao^{1,2}, SUN Zhen¹, ZHANG Lu^{1,2}, CHEN Hao¹

(1. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The time-varying of the corrosion potential and corrosion current of coral aggregate concrete reinforcement at different voltage values was analyzed by linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy. The resistivity and porosity of coral aggregate concrete and ordinary concrete were tested. The critical chloride ion concentration of two kinds of concrete was studied. The results show that the stable period of corrosion potential and corrosion current of coral aggregate concrete is shorter than that of ordinary concrete under the same voltage. The critical chloride ion concentration of coral aggregate concrete is lower than that of ordinary concrete.

Key words: coral aggregate concrete; critical chloride ion concentration; incipient corrosion; linear polarization resistance; electrochemical impedance spectroscopy

海工混凝土是海洋工程发展的基础.多数岛礁都远离陆地,岛上建筑材料和淡水资源极其有限.若岛礁建设采用普通混凝土,不仅运输困难、成本高,而且对岛上环境有一定的污染,这在很大程度上制约了岛礁的开发和建设.研究表明^[1-8],在不破坏珊瑚礁自然生态环境的前提下利用珊瑚礁配制混凝土,可以解决材料短缺的问题,减轻岛屿的环境负荷.然而,珊瑚骨料自身携带的氯离子会导致混凝土耐久性劣化,这是一个迫在眉睫的问题.

钢筋锈蚀将给国家基础建设带来巨额经济损失和巨大的安全隐患^[9-10].部分学者对珊瑚骨料混凝土中钢筋的锈蚀进行了研究^[11-16].近几十年来,混凝土中钢筋的氯离子腐蚀在现场和实验室条件下得到了广泛的研究,特别是关于临界氯离子浓度^[17-18].目前,关于海洋环境下钢筋混凝土临界氯离子浓度的研究虽然已有不少成果^[19-21],但结论差别较大、数据较为离散,钢筋锈蚀临界点的判断是影响研究结果的关键因素.

收稿日期:2020-06-18; 修订日期:2020-08-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51590914,51808438)

第一作者:牛荻涛(1963—),男,陕西华县人,西安建筑科技大学教授,博士生导师,博士.E-mail:niuditao@163.com

本文采用线性极化法(LPR)和电化学交流阻抗谱法(EIS),对不同电压下珊瑚骨料混凝土中的钢筋锈蚀情况进行了监测,深入分析了电压值对珊瑚骨料混凝土中钢筋的锈蚀速率以及腐蚀电位的影响;测试了珊瑚骨料混凝土和普通混凝土的电阻率以及孔隙率;采用扫描电子显微镜(SEM)观察了钢筋锈蚀/未锈蚀交界处的表面形貌;探讨了钢筋锈蚀临界点的判断方法,得到了珊瑚骨料混凝土的临界氯离子浓度(质量分数,文中涉及的浓度、减水率等除特别说明外均为质量分数),为珊瑚骨料混凝土结构耐久性设计及寿命预测提供了试验参数.

1 试验

1.1 原材料及配合比

胶凝材料为P·O42.5普通硅酸盐水泥、Ⅱ级原状粉煤灰,其化学组成和物理性能如表1、2所示.普通混凝土(O30)细集料采用细度模数为2.4的河砂,粗集料采用粒径为5~20 mm的玄武岩碎石;珊瑚骨料混凝土(S30)采用细度模数为2.4的珊瑚砂,粗骨料粒径为5~20 mm的珊瑚碎石.减水剂采用25%~30%减水率的聚羧酸型高效减水剂.拌和水为自来水.混凝土的配合比如表3所示.细骨料和粗骨料均

满足骨料级配曲线的要求.珊瑚粗细骨料的物理性质如表4所示.珊瑚骨料外观如图1所示.

将HRB400级 ϕ 10 mm钢筋打磨光亮,用丙酮去脂,在其一端连接500 mm导线,并用环氧和直径12 mm的热缩管密封钢筋端部,把暴露的钢筋(长为20 mm,暴露面积6.28 cm²)作为工作电极.钢筋下部埋置 ϕ 20 mm的316L不锈钢棒,作为对电极,再用2块塑料端头板将其固定在150 mm $\times$ 150 mm $\times$ 150 mm的钢模中,确保混凝土保护层厚度为20 mm;浇筑混凝土,24 h后拆模,在标准条件下养护56 d;用环氧树脂对钢筋混凝土试件2个端面及2个侧面进行密封,只留出上下2个平行面作为氯离子侵蚀面.试件56 d抗压强度分别为35.1、37.3 MPa.同时,制备100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 100 mm立方体试件用于混凝土孔隙率和电阻率测试.钢筋的元素含量和力学性能如表5所示.

表 1 水泥和粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical compositions of cement and fly ash

	kg/m ³									
Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	
Cement	57.70	18.48	4.82	3.26	1.51	1.83	0.33	1.07	0.23	
Fly ash	21.14	35.71	16.57	8.92	1.41	1.94				

表 2 水泥和粉煤灰的物理性能
Table 2 Physical properties of cement and fly ash

Material	Water requirement of normal consistency (by mass)/%	Setting time/min		Compressive strength/MPa		Flexural strength/ MPa		Specific surface area/(cm ² ·g ⁻¹)	Density/ (g·cm ⁻³)	Fineness	Moisture content(by mass)/%
		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d				
Cement	25	102	152	24.6	56.5	5.6	8.4	390	3.09		
Fly ash	101								2.16	10.2	0.5

表 3 混凝土配合比
Table 3 Mix proportions of concretes

Group	Mix proportion/(kg·m ⁻³)						m_w/m_b
	Cement	Fly ash	Water reducer	Water	Fine aggregate	Coarse aggregate	
O30	370.80	0	1.48	163.00	658.40	1 222.70	0.44
S30	446.25	78.75	2.63	183.80	900.00	600.00	0.35

1.2 电迁移氯离子加速钢筋锈蚀方法

基于自然浸泡法、内掺氯盐加速法和阳极通电加速法的不足,考虑到电迁移法在混凝土中氯离子扩散系数的测试以及迁移型阻锈剂的渗透研究已经得到广泛应用,探索使用电迁移法来加速氯离子在混凝土保护层中的传输过程,并结合电化学方法来研究混凝土中钢筋的锈蚀行为.

表 4 珊瑚粗骨料和珊瑚砂的物理性能
Table 4 Physical properties of coral coarse aggregate and coral sand

Property	Coral coarse aggregate	Coral sand
Bulk density/(kg·m ⁻³)	904	1 181
Void content(by volume)/%	45.8	23.2
Cylinder compressive strength/MPa	2.27	
Fineness modulus		2.8
w (chloride ion)/%	0.025	0.050

图2为电迁移氯离子加速钢筋锈蚀试验装置.在混凝土试件表面安装塑料套管,内部注入3.5%NaCl溶液,NaCl溶液中放置不锈钢钉子连接电源的负极,混凝土中的不锈钢棒与电源的正极相连,整个试件浸没在自来水中.通过直流稳压电源,

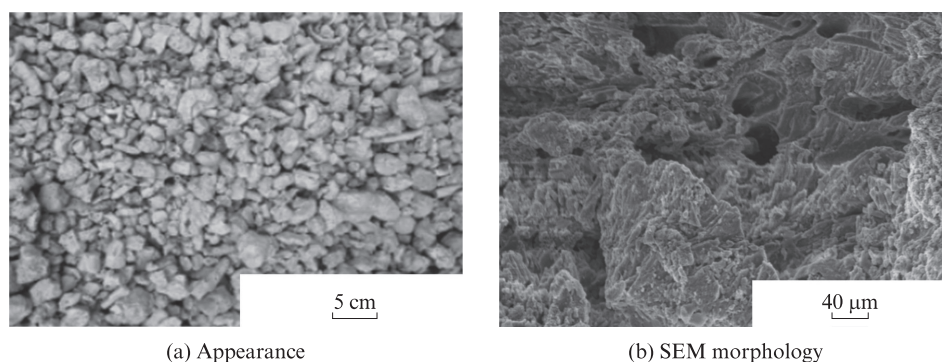


图1 珊瑚骨料
Fig. 1 Coral aggregate

表5 钢筋性能
Table 5 Properties of steel bar

w/%						Yield strength /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation/%	Yield strength ratio
C	Si	Mn	P	S	Fe				
0.250	0.310	1.080	0.015	0.025	98.32	480	630	14.2	1.29

在不锈钢钉子和不锈钢棒间施加0.6、1.0、2.0、3.0 V的直流电压.为保证钢筋表面及钢筋-混凝土界面

区的稳定性,电化学测试均在电源关闭24 h后进行,电迁移过程持续70 d.

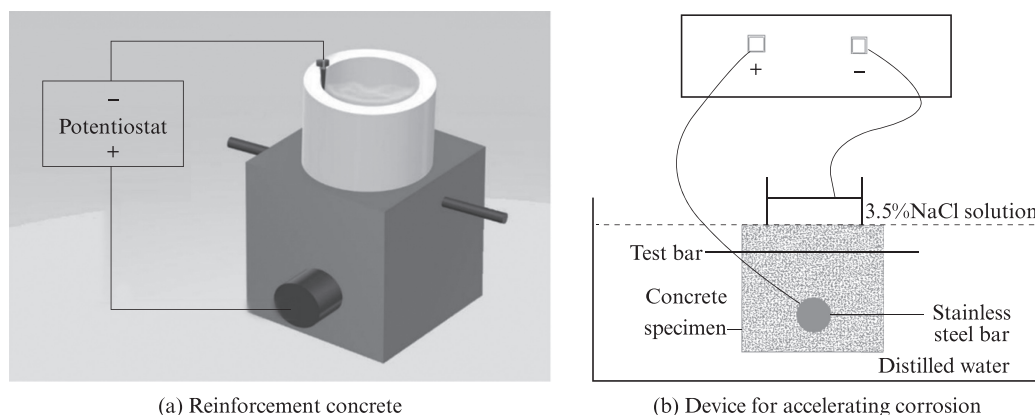


图2 电迁移氯离子加速钢筋锈蚀试验装置
Fig. 2 Electro-migration chloride ion device for accelerating corrosion of steel bar

1.3 外加电场的影响

试验过程考虑了外加电场的影响.在初始时刻,混凝土中的钢筋处于钝化状态,即处于图3中曲线的第3部分(E_F-E_{tr}).随着电场电压的增加,钢筋在阳极方向极化.当钢筋的电位超过临界值 E_{tr} 时,钢筋表面会发生氧化还原反应: $H_2O \rightarrow O^{2-} + 4H^+ + 4e^-$.氢离子的产生会使钢筋表面的孔隙流体局部酸化,导致钢筋表面钝化膜局部击穿.文献[22]研究了杂散电流对混凝土中钢筋腐蚀的影响,发现杂散电流对钢筋腐蚀的影响主要与钢筋的极化电流密度和混凝土中氯离子的浓度有关.

根据上面的分析,如果采用电场加速测试得到

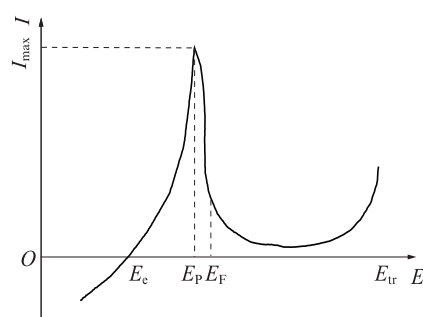


图3 金属阳极极化曲线
Fig. 3 Metal anodic polarization curve

的临界氯离子浓度代表实际工作条件下的临界氯离子浓度,有必要确保钢筋的极化势小于 E_{tr} ,防止氧化

还原反应的发生.为了进一步研究外加电场电压对钝化膜的影响,Xu等^[23]测试了不同电位下钢筋的应用电化学阻抗谱(EIS)响应,通过测试钢筋的极化曲线,确定钢筋在混凝土中的析氧电极反应发生在590 mV左右,这与其他学者的研究结果相似.在本试验中施加的最大电压为3.0 V,钢筋两端的电压为60 mV,均远小于临界电压590 mV.因此,杂散电流对钢筋的影响很小,可以忽略不计.

1.4 钢筋锈蚀监测方法

如图4所示,采用电化学工作站对混凝土中钢筋的锈蚀状况进行监测.电化学测试通过PARSTAT 2273电化学工作站使用的三电极法系统,即Ag/AgCl

电极作为参比电极,不锈钢为辅助电极,混凝土试件中的钢筋为工作电极.首先将试件置于3.5%的NaCl溶液中,对体系的开路电位进行测试,如果5 min内体系的开路电位变化范围不超过 ± 2 mV,则判定测试体系处于稳定状态,即可进行线性化电阻(LPR)测试.然后,根据LPR测试结果对混凝土中钢筋状态进行判断:若钢筋未锈蚀,则继续通电加速试验;若钢筋开始锈蚀,则对试件进行EIS测试,以便进一步判断钢筋的锈蚀状态.LPR采用的弱极化电压为 $-20\sim 20$ mV,测试步距为0.1 mV,扫描速率为0.15 mV/s.所有电化学测试的电位均相对于Ag/AgCl电极.

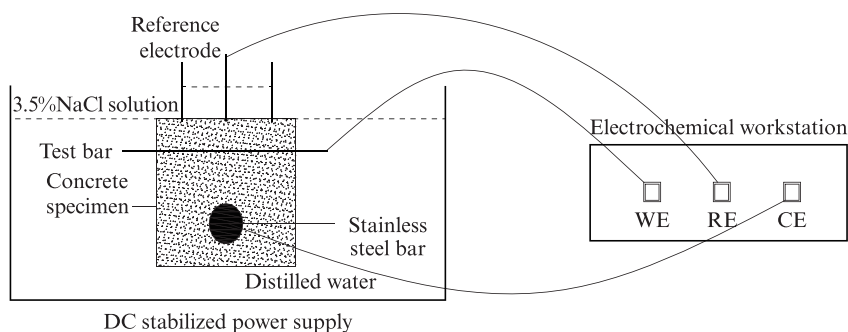


图4 钢筋锈蚀电流密度测定

Fig. 4 Determination of corrosion current density of steel bars

2 结果与讨论

2.1 腐蚀电位值

图5为钢筋的腐蚀电位在70 d电迁移过程中的时变曲线.由图5可见:(1)不同电压值下同批钢筋的电位值变化趋势基本一致,但均有较小波动.普通混凝土在通电21 d时,电位曲线急剧下降,腐蚀电位值变化较快,表明钢筋发生了腐蚀反应.(2)在3.0 V的电压作用下,珊瑚骨料混凝土在17 d时,腐蚀电压值

在 $-280\sim -300$ mV间波动;普通混凝土在通电21 d时,电压值小于 -276 mV.依据文献[24],腐蚀电压值低于 -276 mV(相对于Ag/AgCl电极),说明此时钢筋具有90%的腐蚀概率.由此可见,在3.0 V的电压作用下,珊瑚骨料混凝土在17 d时钢筋开始锈蚀,普通混凝土在21 d后钢筋开始锈蚀.(3)珊瑚骨料混凝土在电压值为0.6 V时通电63 d后钢筋开始锈蚀,在电压值为1.0 V时通电49 d后钢筋开始锈蚀,在电压值为2.0 V时通电35 d钢筋开始锈蚀.(4)对于珊

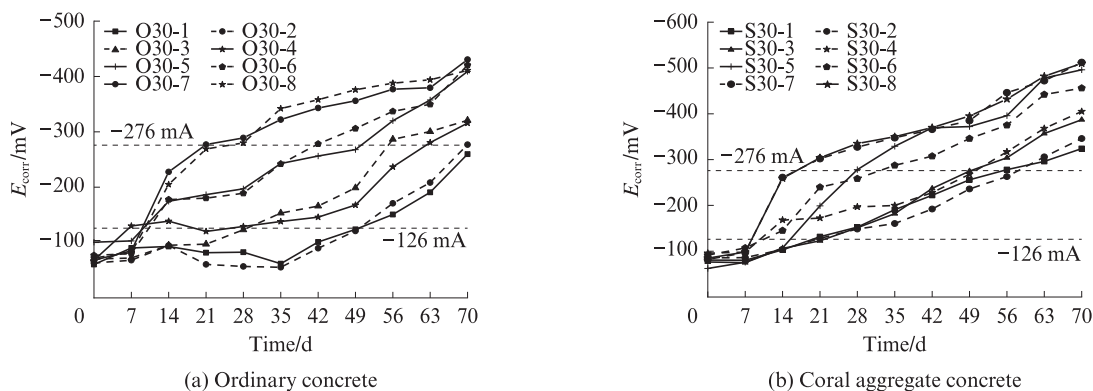


图5 钢筋的腐蚀电位

Fig. 5 Corrosion potential of reinforcement

珊瑚骨料混凝土,外加低电压值0.6、1.0 V时,钢筋的腐蚀电位值在0~7 d内腐蚀电位值较为稳定,且电压值低于-126 mV(钢筋具有50%的腐蚀概率),则钢筋存在钝化膜保护作用,未发生锈蚀;但是在通电7~42 d时,珊瑚骨料混凝土钢筋的腐蚀电位值急剧下降,钢筋钝化膜破坏,原因在于珊瑚骨料混凝土内部含有氯离子(0.100%自由氯离子含量,占胶凝材料的重量),在电场作用下迁移到钢筋表面参与了钢筋锈蚀反应,加快了钢筋的锈蚀.通电电压值为2.0、3.0 V在7~21 d时,珊瑚骨料混凝土钢筋的腐蚀电位值急剧下降,钢筋发生钝化膜破坏.

普通混凝土在外加电场作用下存在钢筋电压值的“稳定期”:在0.6 V电压作用下存在28 d的“稳定期”,1.0 V电压作用下存在21 d的“稳定期”,2.0、3.0 V电压作用下存在7 d的“稳定期”.但是,珊瑚骨料混凝土腐蚀电压的“平稳期”较短,珊瑚骨料混凝土内部的氯离子在电场作用下移动到钢筋表面,参与钢筋锈蚀反应.在初始阶段,普通混凝土电压值持续下降,直至钢筋钝化膜被破坏,定义此段时间为腐蚀电压“下降期”.相对于珊瑚骨料混凝土,普通混凝土电压“下降期”持续时间较长.在电场作用下,氯离子在钢筋表面持续聚集,参加钢筋锈蚀反应,直至钢筋钝化膜破坏.钢筋钝化膜破坏后,腐蚀电压存在“骤减期”,普通混凝土的电压值在短时间内下降较快,珊瑚骨料混凝土

腐蚀电压值“骤减期”和“下降期”变化不大.

综上所述,珊瑚骨料混凝土内的钢筋可以形成完整的钝化膜,对钢筋起到保护的作用.珊瑚骨料混凝土腐蚀电位“稳定期”较短,“下降期”和“骤减期”相差不大.普通混凝土存在明显的腐蚀电位“稳定期”,“下降期”长且斜率小.珊瑚骨料混凝土的开始锈蚀时间小于普通混凝土.

2.2 腐蚀电流密度值

腐蚀电位的测试受多种因素的影响,如混凝土保护层电阻率、混凝土内的氧气含量及相对湿度等.故腐蚀电位只是表述钢筋锈蚀的定性指标,只有腐蚀电流密度 i_{corr} 能定量表征钢筋的腐蚀程度,因此采用LPR测试钢筋的极化电阻(R_p),通过法拉第定律求得相应的腐蚀电流密度(i_{corr}),如式(1)所示.

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (1)$$

式中: B 为Stern-Geary常数,根据文献[25]得出,考虑影响值,最终取值为26 mV.

图6为钢筋的极化电阻在70 d电迁移过程中的时变曲线.由图6可见:在试验初期,珊瑚骨料混凝土中钢筋的极化电阻值小于普通混凝土,比值为1.8~2.5,其腐蚀电流密度值大于普通混凝土;在0~10 d内,珊瑚骨料混凝土中钢筋的极化电阻值曲线迅速下降,普通混凝土中钢筋相应的持续时间较长,不同电压值对钢筋的极化电阻值影响较小,曲线变化趋势较为一致.

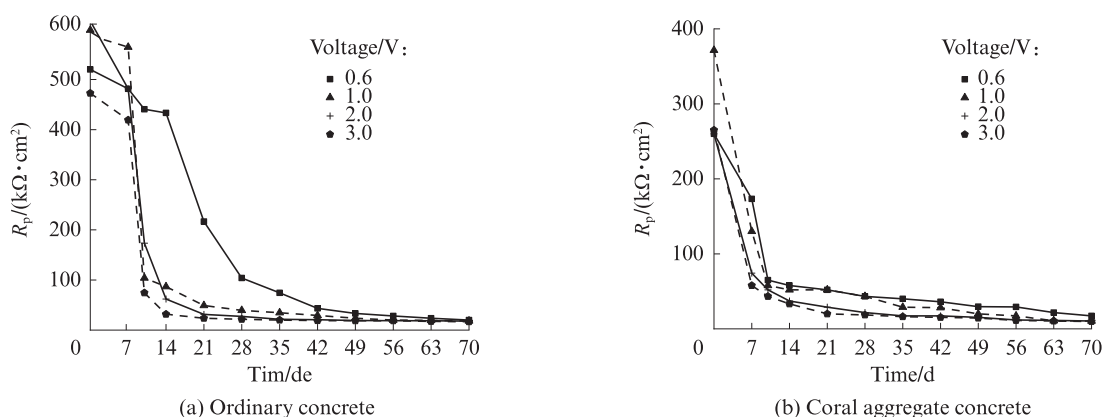


图6 钢筋的极化电阻值
Fig. 6 Polarization resistance of steel bar

图7为钢筋的腐蚀电流密度在70 d电迁移过程中的时变曲线.由图7可见:(1)当钢筋的腐蚀电流密度值大于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,钢筋的钝化膜被破坏^[26].(2)对于珊瑚骨料混凝土,在电压值为3.0 V时,通电17 d后钢筋钝化膜发生破坏;在电压值为2.0 V时,通电35 d后钢筋钝化膜发生破坏;在电压值为1.0 V时,通电49 d后钢筋钝化膜发生破坏;在电压值为

0.6 V时,通电63 d后钢筋钝化膜发生破坏.(3)对于普通混凝土,在电压值为3.0 V时通电21 d后钢筋钝化膜发生破坏;在电压值为2.0 V时,通电42 d后钢筋钝化膜发生破坏;在电压值为1.0 V时,通电63 d后钢筋钝化膜发生破坏;在电压值为0.6 V时,通电80 d后钢筋钝化膜发生破坏.最终研究结论与2种混凝土中钢筋腐蚀电位值较为一致.

2种混凝土开始锈蚀阶段的腐蚀电流密度值变化存在电流持续平稳阶段(“平稳期”),腐蚀电流密度值持续上升阶段(“上升期”).钢筋钝化膜发生破裂后,普通混凝土中钢筋的腐蚀电流密度值持续增加,但不同电压值作用下数值趋于 $0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,珊瑚骨料混凝土中钢筋的腐蚀电流密度值变化趋势与普通混凝土的数值相同,不同电压值作用下数值趋于 $0.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,2种混凝土锈蚀速率的比值为1.66

倍.普通混凝土的孔隙率小于珊瑚骨料混凝土,珊瑚骨料混凝土的孔隙率为18.95%,2种混凝土的孔隙率比为1.85.与此同时,根据二电极交流电的方法测试得出,普通混凝土试样的饱水电阻率是 $10.84 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$,而在同样情况下珊瑚骨料混凝土的饱水电阻率为 $5.87 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$,2种混凝土的电阻率比为1.85,混凝土的电阻率小,钢筋的锈蚀速率较大,这与前人的研究一致^[27].

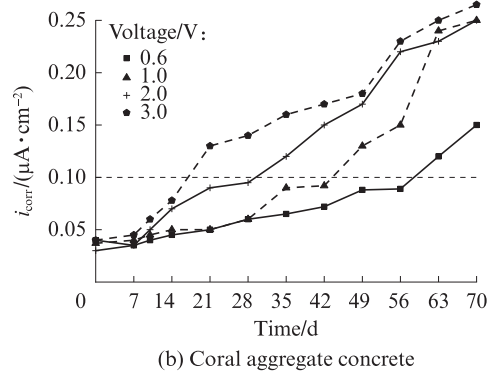
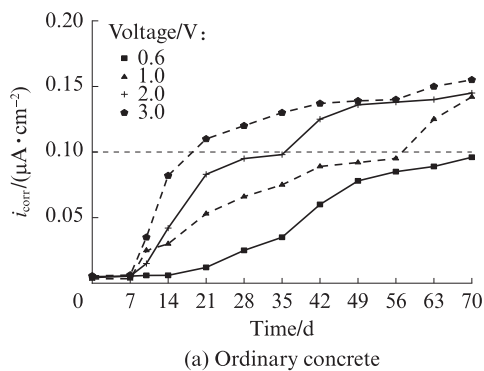


图7 钢筋的腐蚀电流密度值

Fig. 7 Corrosion current density of steel bar

图8为钢筋开始锈蚀时的弱极化曲线.当钢筋开始锈蚀时,极化曲线的开路电位值与腐蚀电位值相近.由图8可见:珊瑚骨料混凝土的锈蚀开始时间明显短于普通混凝土;在开始锈蚀时,不

同电压下钢筋的电流密度比较接近,说明钢筋开始锈蚀条件与外界环境无关(混凝土种类和通电电压值),仅与钢筋的种类和钢筋与混凝土接触面有关.

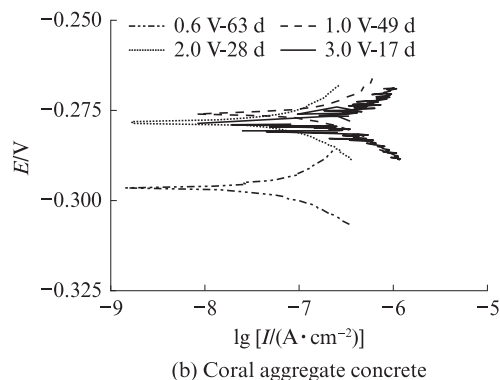
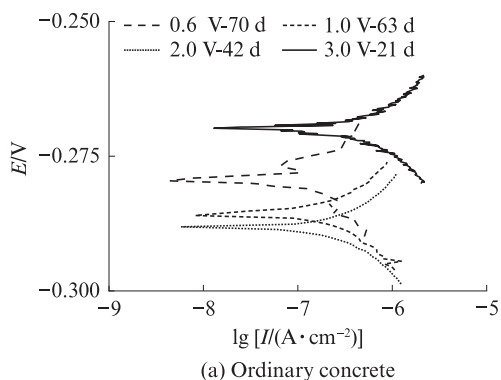


图8 钢筋开始锈蚀时极化曲线

Fig. 8 Polarization curve of steel bar at the beginning of corrosion

为了准确地反映钢筋的腐蚀过程,可以通过图9

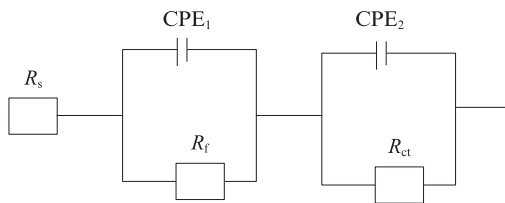


图9 EIS等效电路图

Fig. 9 Equivalent circuit diagram of EIS

所示的等效电路对混凝土中钢筋的阻抗谱进行分析和拟合,拟合结果如表6所示.其中 R_s 为模拟海水侵蚀溶液的电阻, CPE_1 为钢筋/混凝土界面双层电容的恒相角单元, R_{ct} 为电化学腐蚀反应过程中的电荷转移电阻, CPE_2 为钝化膜层电容的恒相角元件, R_f 为钢钝化膜层的电阻.增强层的极化电阻包括电荷转移电阻 R_{ct} 和钝化膜电阻 R_f . n 为扩散系数($0 < n < 1$), Y_0 为法向相角元导纳.

表6 EIS拟合结果 Table 6 EIS fitting results							
Group No.	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\frac{\text{CPE}_1}{Y_0}/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n)$	n	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\frac{\text{CPE}_2}{Y_0}/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n)$	n
S30-0.6 V	0.017 0	2 796	54.80×10^{-7}	0.422	196 944	18.56×10^{-4}	0.720
S30-1.0 V	0.002 5	3 638	495.00×10^{-7}	0.455	162 485	18.35×10^{-4}	0.715
S30-2.0 V	0.398 0	8 334	32.50×10^{-7}	0.445	170 010	7.48×10^{-4}	0.526
S30-3.0 V	0.040 0	8 732	32.50×10^{-7}	0.599	164 752	9.68×10^{-4}	0.529
030-0.6 V	0.048 0	2 737	806.00×10^{-7}	0.468	223 613	14.55×10^{-4}	0.689
030-1.0 V	0.053 0	6 106	70.00×10^{-7}	0.578	186 695	7.07×10^{-4}	0.625
030-2.0 V	0.063 0	8 035	40.40×10^{-7}	0.569	158 813	10.75×10^{-4}	0.636
030-3.0 V	0.001 0	4 200	623.00×10^{-7}	0.488	171 366	8.98×10^{-4}	0.744

钢筋开始腐蚀时的Nyquist图如图10所示.由图10可见:随着腐蚀的发展,钢筋与混凝土的界面微观结构趋于复杂,由于钢筋表面的不均匀性和混凝土的多向性,双层电容逐渐偏离理想状态;钢筋极化电阻(电子转移电阻之间的界面孔隙液体双层钢筋和混凝土)低于230 kΩ/cm²,小于250 kΩ/cm²,表明钢筋已经锈蚀.

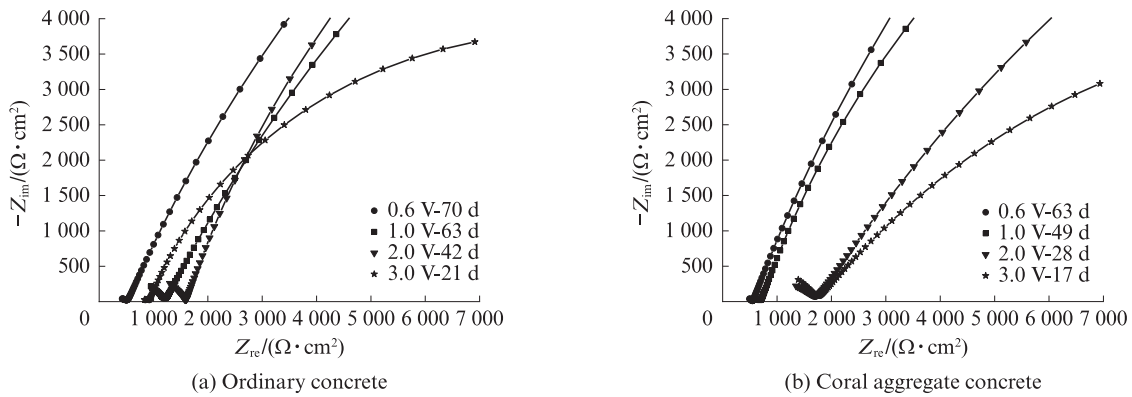


图10 钢筋开始锈蚀时Nyquist图
Fig. 10 Nyquist diagram when steel bars begin to rust

2.3 腐蚀形貌

当判断珊瑚骨料混凝土中钢筋开始锈蚀时,首先将试件置于压力试验机上顺筋劈开,观察钢筋表面的锈蚀状况,并采用SEM对钢筋表面的锈蚀/未

锈蚀交界处进行观察,如图11所示.由图11可见:钢筋表面的钝化膜已破坏,而且已开始发生锈蚀;锈蚀/未锈蚀交界处三角形区为黑锈,椭圆形区为红锈,矩形区为钢筋表面钝化膜;钢筋表面钝化膜的破

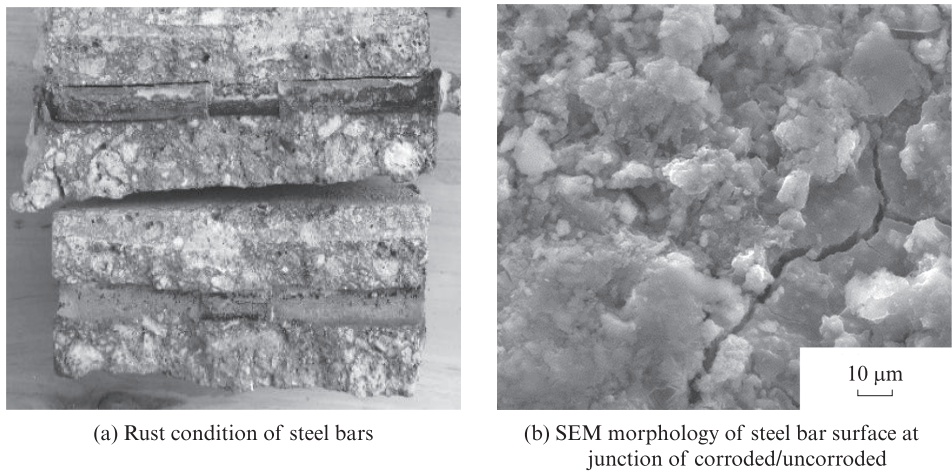


图11 钢筋的腐蚀形貌
Fig. 11 Corrosion morphology of steel bar

坏部分已经产生铁锈,而未破坏部分仍与水泥水化产物(AFT针状晶体)紧密结合;钢筋表面产生的铁锈大部分为黑色铁锈(Fe_3O_4),只有小部分为红色铁锈(Fe_2O_3)。上述分析表明,这时的钢筋已处于初始锈蚀阶段。

2.4 钢筋临界氯离子浓度测定

确定混凝土中钢筋开始锈蚀以后,测定临界氯离子浓度。由于珊瑚骨料中氯离子含量较高,改变以往逐层磨粉取值的方法,在钢筋靠近保护层一侧的上沿处沿平行于试件上表面方向淋水并切割出厚度为4 mm的混凝土切片。采用研钵将切片初步磨碎,仔细去除其中的粗细骨料,再用自动研磨机将砂浆研磨至粒径小于1.5 mm大小的粉末。采用氯离子选择电极法测定粉末样品中游离氯离子的含量。最终得到普通混凝土的临界氯离子浓度为0.54% (以胶凝材料质量计),而珊瑚骨料混凝土的临界氯离子浓度为0.41% (以胶凝材料质量计),同时 $n(\text{Cl}^-)/n(\text{OH}^-)$ 的氯离子阈值为2.01。珊瑚骨料混凝土的临界氯离子浓度小于普通混凝土。

3 结论

(1)通过改进阳极通电加速法,提出了电场加速下氯离子的快速测定方法。采用不同电压值模拟了氯离子在海洋环境中的扩散过程。

(2)珊瑚骨料混凝土腐蚀电位的稳定期和腐蚀电流的平稳期较普通混凝土短。

(3)普通混凝土和珊瑚骨料混凝土试样的饱水电阻率分别为10.84、5.87 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$,电阻率比为1.85,珊瑚骨料混凝土的电阻率较小。由于珊瑚骨料混凝土中存在氯离子,且电阻率均低于普通混凝土,珊瑚骨料混凝土中钢筋的腐蚀速度更快。

(4)普通混凝土的临界氯离子浓度为0.54%,而珊瑚骨料混凝土的临界氯离子浓度为0.41%,其临界氯离子浓度小于普通混凝土。

参考文献:

- [1] 苏丽,牛获涛,罗扬,等.粉煤灰珊瑚骨料混凝土内掺氯离子扩散和吸水性能研究[J].建筑材料学报,2021,24(1): 77-86.
SU Li, NIU Ditao, LUO Yang, et al. Research on the inner chloride diffusion and capillary water absorption properties of fly ash coral aggregate concrete[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(1): 77-86. (in Chinese).
- [2] LIU J, OU Z, WEI P, et al. Literature review of coral concrete[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2017, 43(4): 1529-1541.
- [3] DA B, YU H F, MA H Y, et al. Chloride diffusion study of coral concrete in a marine environment[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 47-58.
- [4] CHEN C Y, JI T, ZHUANG Y Z, et al. Workability, mechanical properties and affinity of artificial reef concrete[J]. Construction and Building Materials, 2015, 98(15): 227-236.
- [5] DALE P B. Influence of internal curing using lightweight aggregates on interfacial transition zone percolation and chloride ingress in mortars[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(5): 285-289.
- [6] WANG Q, LI P, TIAN Y, et al. Mechanical properties and microstructure of Portland cement concrete prepared with coral reef sand[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2016, 31(5): 996-1001.
- [7] WU W J, WANG R, ZHU C Q, et al. The effect of fly ash and silica fume on mechanical properties and durability of coral aggregate concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 185(10): 69-78.
- [8] 吴文娟,汪稔,朱长歧,等.珊瑚骨料混凝土动态压缩性能的试验研究[J].建筑材料学报.2019,22(1):7-14.
WU Wenjuan, WANG Nian, ZHU Changqi, et al. Experimental study on dynamic compression performance of Coral aggregate concrete[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(1): 7-14. (in Chinese)
- [9] POURSAEE A, HANSSON C M. Potential pitfalls in assessing chloride-induced corrosion of steel in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(5): 391-400.
- [10] DARMAWAN H S. Pitting corrosion model for reinforced concrete structures in a chloride environment[J]. Magazine of Concrete Research, 2010, 62(2):91-101.
- [11] WATTANACHAI P, OTSUKI N, SAITO T, et al. A study on chloride ion diffusivity of porous aggregate concretes and improvement method[J]. Proceedings of the Civil Society, 2009, 65(1): 30-44.
- [12] DA B, YU H F, MA H Y, et al. Reinforcement corrosion research based on the linear polarization resistance method for coral aggregate seawater concrete in a marine environment[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2018, 65(5): 458-470.
- [13] KAKOOEI S, AKIL H M, DOLATI A, et al. The corrosion investigation of rebar embedded in the fibers reinforced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2012, 35(10): 564-570.
- [14] KAKOOEI S, AKIL H M, JAMSHIDI M, et al. The effects of polypropylene fibers on the properties of reinforced concrete structures[J]. Construction and Building Materials, 2012, 27(1): 73-77.
- [15] 王芳,查晓雄.钢管珊瑚混凝土试验和理论研究[J].建筑结构学报,2013,34(增刊1):288-293.
WANG Fang, ZHA Xiaoxiong. Experimental and theoretical study on coral concrete filled steel tube[J]. Journal of Building Structures, 2013, 34(Suppl 1): 288-293. (in Chinese)

- [16] 吴彰钰,余红发,麻海燕,等.全珊瑚混凝土中钢筋锈蚀的氯离子阈值研究[J].建筑材料学报,2020,23(5):1078-1085.
WU Zhangyu, YU Hongfa, MA Haiyan, et al. Determination of the chloride threshold value in reinforced coral aggregate sea-water concrete [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23 (5): 1078-1085. (in Chinese)
- [17] CAO Y, GEHLEN C, ANGST U, et al. Critical chloride content in reinforced concrete-An updated review considering Chinese experience [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 117: 58-68.
- [18] GULIKERS J. Considerations on the reliability of service life predictions using a probabilistic approach[J]. Journal De Physique IV, 2006, 136(1): 233-241.
- [19] JANG B S, OH B H. Effects of non-uniform corrosion on the cracking and service life of reinforced concrete structures [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(9): 1441-1450.
- [20] XU J, JIANG L, WANG J. Influence of detection methods on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(5): 1902-1908.
- [21] MANERA M, VENNESLAND O, BERTOLINI L. Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2):554-560.
- [22] LUCA B, MADDALENA C, PIETRO P. Corrosion behaviour of steel in concrete in the presence of stray current [J]. Corrosion Science, 2007, 49(3):1056-1068.
- [23] XU C, LI Z, JIN W, et al. Study on chloride ion ingress distribution in wetting-drying alternate area in marine environment [J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(4): 970-976.
- [24] GUILHERME Y K. Revisiting the ASTM C876 standard for corrosion of reinforcing steel: On the correlation between corrosion potential and polarization resistance during the curing of different cement mortars [J]. Electrochemistry Communications, 2018, 94: 1-4.
- [25] 骆琳,ADRIAENS A, ELIA A,等.模拟水泥孔溶液环境下钢筋阻锈剂对极化电阻常数的影响[J].硅酸盐学报,2014,42(5):574-578.
LUO Lin, ADRIAENS A, ELIA A, et al. Influence of corrosion Inhibitors on stern-geary constant in simulated cement pore solutions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(5): 574-578. (in Chinese).
- [26] MILLARD S G, LAW D, BUNGEY J H, et al. Environmental influences on linear polarization corrosion rate measurement in reinforced concrete [J]. NDT & E International, 2001, 34(6): 409-417.
- [27] KARLA H, CLAUS K L, METTE R G. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate-A literature review [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 39: 60-72.

~~~~~

(上接第945页)

- [13] PARKER C D. Mechanics of corrosion of concrete sewers by hydrogen sulfide [J]. Sewage and Industrial Wastes, 1951, 23(12): 1477-1485.
- [14] LEEMANN A, LOTHENBACH B, HOFFMANN C. Biologically induced concrete deterioration in a wastewater treatment plant assessed by combining microstructural analysis with thermodynamic modeling [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(8): 1157-1164.
- [15] OKABE S, ODAGIRI M, ITO T, et al. Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(3): 971-980.
- [16] 荣辉,高瑞晓,张磊,等.一种混凝土的表面粗糙度测量方法:CN109029304A[P].2018-12-18.  
RONG Hui, GAO Ruixiao, ZHANG Lei, et al. A surface roughness measurement method for concrete: CN109029304A [P].2018-12-18. (in Chinese)
- [17] 何吉焕. 硫代硫酸钠标准溶液有效期的探讨[J].广州化工, 2017, 45(16): 114-116.  
HE Jihuan. Discussion on effective period of sodium thiosulfate standard solution [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(16): 114-116. (in Chinese)
- [18] 荣辉,高瑞晓,高礼雄,等.污水半浸环境下混凝土的微生物腐蚀研究[J].混凝土,2019(12):18-22,28.  
RONG Hui, GAO Ruixiao, GAO Lixiong, et al. Study on microbial corrosion of concrete under semi submerged environment [J]. Concrete, 2019(12): 18-22,28. (in Chinese)
- [19] 姜磊. 硫酸盐腐蚀环境下混凝土劣化规律研究[D].西安:西安建筑科技大学,2014.  
JIANG Lei. Study on deterioration of concrete under sulfate attack [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. (in Chinese)
- [20] ALCAÁNTARA S, VELASCO A, REVAH S. Sulfur formation by steady-state continuous cultures of a sulfoxidizing consortium and Thiobacillus thioautotrophicus ATCC 23645 [J]. Environment Technology, 2004, 25(10): 1151-1157.
- [21] SOLEIMANI S, ORMECI B, ISGOR O B. Growth and characterization of Escherichia coli DH5α biofilm on concrete surfaces as a protective layer against microbiologically influenced concrete deterioration (MICD) [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(3): 1093-1102.