

不同保护层厚度新型海工混凝土的 钢筋锈蚀行为研究

李森林¹, 刘金文², 达 波^{2, 4, 5}, 余红发³, 陈 达^{2, 4}, 吴 烨¹

(1. 南京水利科学研究院, 江苏 南京 210029; 2. 河海大学 港口海岸与近海工程学院, 江苏 南京 210098;
3. 南京航空航天大学 土木与机场工程系, 江苏 南京 210016; 4. 河海大学 海岸灾害及防护教育部重点实验室,
江苏 南京 210098; 5. 南通河海大学海洋与近海工程研究院, 江苏 南通 226300)

摘要:基于线性极化电阻法, 研究不同保护层厚度、暴露时间和钢筋类别新型海工混凝土 (new marine concrete, NMC) 的线性极化曲线、自腐蚀电位 (E_{corr}) 与极化电阻 (R_p) 等电化学参数, 探明不同保护层厚度和钢筋类别对 NMC 中钢筋锈蚀行为影响。研究发现: 随着保护层厚度的增加, E_{corr} 和 R_p 逐渐增大, 表明 NMC 中钢筋的耐蚀性能不断增强。此外, 当保护层厚度为 5.5 cm 时, NMC 具有较优防锈效果, 且满足结构要求。当暴露时间小于 180 d 时, NMC 中不同类别钢筋的耐蚀性能为改性环氧沥青涂层钢筋 > 316 不锈钢筋 > 普通钢筋, 表明暴露较短时间, 改性环氧沥青涂层钢筋的耐蚀性能优于 316 不锈钢筋。基于不同防锈措施的耐蚀性能和成本因素分析, 建议海洋 NMC 结构优先选用改性环氧沥青涂层钢筋, 保护层厚度至少为 5.5 cm, 有利于提升 NMC 结构的耐蚀性能, 延长其服役寿命。

关键词: 海洋工程; 新型海工混凝土; 保护层厚度; 钢筋锈蚀; 自腐蚀电位; 极化电阻

中图分类号: TV431

文献标识码: B

文章编号: 1007-7839(2021)08-0004-06

Study on steel corrosion behavior of new marine concrete with different protective layer thickness

LI Senlin¹, LIU Jinwen², DA Bo^{2, 4, 5}, YU Hongfa³, CHEN Da^{2, 4}, WU Ye¹

(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China;

2. College of Port, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. Department of Civil and Airport Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 4. Key Laboratory of Coastal Disaster and Protection of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

5. Institute of Ocean and Offshore Engineering, Nantong Hohai University, Nantong 226300, China)

Abstract: Based on the linear polarization resistance method, the linear polarization curve, self-corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p) of new marine concrete (NMC) with different protective layer thickness,

收稿日期: 2021-03-29

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (Y420004); 江苏省水利科技项目 (2020017); 中央高校基本科研业务费专项资金 (B210202023); 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2020Z040); 南通市科技计划项目 (JC2020120); 海岸灾害及防护教育部重点实验室 (河海大学) 开放基金 (202006)

作者简介: 李森林 (1972—), 男, 正高级工程师, 硕士, 主要从事钢及钢筋混凝土结构腐蚀与防护研究。E-mail: slli@nhri.cn

通信作者: 达 波 (1988—), 男, 副研究员, 博士, 主要从事海洋混凝土耐久性的研究。E-mail: dabo@hhu.edu.cn

exposure time and steel bar types were studied, and the effects of different protective layer thickness and steel bar types on the steel corrosion behavior in NMC were investigated. It's found that with the increase of protective layer thickness, E_{corr} and R_p gradually increased, which indicated that the corrosion resistance of steel bars in NMC was continuously enhanced. In addition, when the protective layer thickness was 5.5 cm, NMC had better anti-rust effect and met the structural requirements. When the exposure time was less than 180 d, the corrosion resistance of different steel types in NMC was the modified epoxy asphalt coated steel bar > 316 stainless steel bar > ordinary steel bar, which indicated that the corrosion resistance of modified epoxy asphalt coated steel bar was better than that of 316 stainless steel bars after a short exposure time. Based on the analysis of corrosion resistance and cost factors of different anti-rust measures, it's suggested that modified epoxy asphalt coated steel bars should be preferred for marine NMC structures. The thickness of the protective layer should be at least 5.5 cm, which was conducive to improving the corrosion resistance of NMC structures and prolonging their service life.

Key words: ocean engineering; new marine concrete; thickness of protective layer; steel corrosion; self-corrosion potential; polarization resistance

随着对海洋战略环境愈发重视,海洋的开发探索日新月异,海洋工程项目规模也与日俱增^[1-3]。但是,海洋环境中天然砂石和淡水资源短缺,为解决工程材料与工期问题,就地利用海砂与海水作为原材料^[4],制备新型海工混凝土(new marine concrete, NMC),并将其广泛应用于海洋工程^[5-6]。然而,海水和海砂中含有大量氯离子,造成 NMC 中钢筋加速锈蚀^[7-9],影响 NMC 结构的安全与耐久性。因此,为提升钢筋 NMC 结构的耐久性,研究其在海水条件下钢筋的锈蚀行为,具有重要的工程意义与实用价值。

1991 年, Ehbort^[10]对太平洋比基尼环礁建筑结构进行了实地科考,认为大气暴露程度、保护层厚度和表面开裂是影响海工混凝土耐久性的主要因素。2009 年, Wattanachai 等^[11]对海工混凝土氯离子侵蚀扩散问题进行了研究,认为海工混凝土由于所含氯盐使得它比普通混凝土更易锈蚀。2016 年, 达波等^[7, 12-13]对我国南部海洋混凝土结构进行了实地科考,发现多风、高温、潮湿的海洋环境下混凝土极易发生锈蚀破坏,其表观氯离子扩散系数(D_a)比普通骨料混凝土高 1~8 倍;2017 年, 窦雪梅等^[14]对海工混凝土氯离子进行扩散实验,发现其 D_a 与养护龄期、暴露时间和暴露环境密切相关。综上所述,目前国内外对海工混凝土的研究主要集中于耐久性调研及基本力学性能研究,而对其钢筋锈蚀行为的研究较少。

因此,本文通过采用线性极化电阻法(linear polarisation resistance, LPR),测试了不同保护层厚度、暴露时间和钢筋类别 NMC 的线性极化曲线,计算了其自腐蚀电位(E_{corr})和极化电阻(R_p),研究了

不同保护层厚度和钢筋类别对 NMC 钢筋耐蚀行为影响,为 NMC 结构提供耐久性设计建议。

1 实验

1.1 原材料

水泥采用 P·II 52.5 型硅酸盐水泥。粗细骨料为产于我国南部海洋的珊瑚和珊瑚砂,详见表 1。矿物掺合料为 I 级粉煤灰和 S95 级磨细矿渣。外加剂为 3% 亚硝酸钙阻锈剂(CN)和 PCA-I 型高性能减水剂。模拟海水为 3.5% 的氯化钠溶液。钢筋为普通钢筋、改性环氧沥青涂层钢筋、316 不锈钢钢筋,详见表 2,其暴露长度为 15 cm,保护层厚度分别为 1.5 cm、2.5 cm、3.5 cm、4.5 cm、5.5 cm 和 7 cm。

1.2 配合比设计与试件制备

NMC 的配合比和试件编号见表 3 和表 4。首先,将水泥、粗细骨料、粉煤灰和矿渣进行干拌 1 min,倒入混合液后继续搅拌。出料后,测定其坍落度,并浇注振捣成型,得到尺寸为 150 mm × 150 mm × 300 mm 混凝土试件(图 1),浇洒海水养护 24 h 之后,进行不同时间浸泡。

1.3 测试方法

测试环境为饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,测试仪器为 CHI600E 型电化学工作站(图 2),测试方法为采用三电极体系(参比电极(RE)为饱和甘汞电极,辅助电极(AE)为不锈钢棒,工作电极(WE)为待测钢筋),在 $-10 \sim +10 \text{ mV}$ 开路电位内通过 0.1667 mV/s 速率进行线性极化测试,得到极化电阻(R_p)^[15-16]:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (1)$$

表 1 珊瑚骨料物理性能

物理性能	堆积密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	表观密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	空隙率/ %	筒压强度/ MPa	针片状颗粒 含量/%	氯离子 含量/%	细度模数
珊瑚	1000	2300	56.5	5.2	5.5	0.074	
珊瑚砂	1115	2500				0.112	2.9

表 2 不同类别钢筋化学成分

钢筋类别	$\omega(\text{C})/\%$	$\omega(\text{Si})/\%$	$\omega(\text{Mn})/\%$	$\omega(\text{P})/\%$	$\omega(\text{S})/\%$	$\omega(\text{Cr})/\%$	$\omega(\text{Ni})/\%$	$\omega(\text{Mo})/\%$	$\omega(\text{N})/\%$
普通钢筋	0.2	0.56	1.42	0.021	0.039	—	—	—	—
316 不锈钢筋	0.029	0.60	0.80	0.013	0.073	17.14	12.58	2.28	—

注:改性环氧沥青涂层钢筋是一种以普通钢筋为基材,按照规范要求在其表面涂覆一定厚度改性环氧沥青涂层的钢筋。即其内部基材化学成分与普通钢筋一致。

表 3 NMC 试件配合比

混凝土 等级	水泥/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	粉煤灰/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	矿渣/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	珊瑚/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	珊瑚砂/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	总用水量/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	减水剂/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	阻锈剂/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	净 W/B	总 W/B	坍落度/ mm
C30	275	150	75	582	873	296	8.25	15	0.3	0.59	135
C50	620	120	60	369	860	221	16	24	0.2	0.28	90

表 4 NMC 试件编号

No.	混凝土等级	保护层厚度/cm	钢筋类别
NMC-1	C30	1.5	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-2	C30	2.5	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-3	C30	3.5	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-4	C30	4.5	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-5	C30	5.5	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-6	C30	7	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-7	C50	1.5	普通钢筋
NMC-8	C50	1.5	改性环氧沥青涂层钢筋
NMC-9	C50	1.5	316 不锈钢筋

式中: ΔE 、 ΔI 分别为极化前后电位差值 mV 和电流差值($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

2 结果与讨论

2.1 不同保护层厚度

2.1.1 自腐蚀电位

图 3 为不同保护层厚度 NMC 线性极化曲线,其

中,混凝土强度等级为 C30,钢筋为改性环氧沥青涂层钢筋,钢筋直径为 1 cm,添加 3% 亚硝酸钙(CN)。当暴露时间为 28 d,保护层厚度为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 和 7 cm 时,NMC 的自腐蚀电位(E_{corr})分别为 -0.580、-0.546、-0.535、-0.534、-0.496 和 -0.485 V。可见 NMC 的 E_{corr} 随着保护层厚度的增加而逐渐增大,当保护层厚度从 4.5 cm 增至 5.5 cm

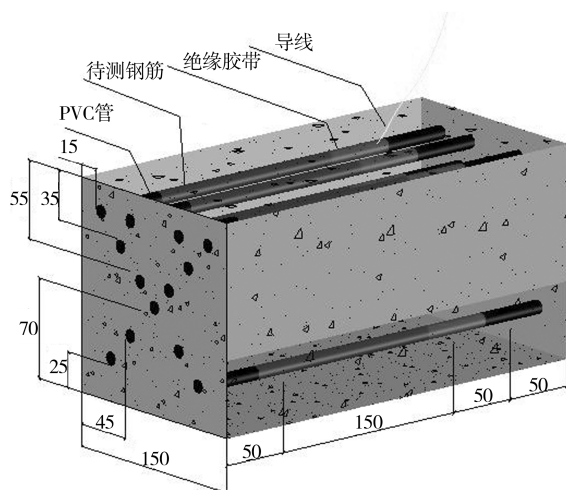


图1 NMC 试件示意图 (单位:mm)

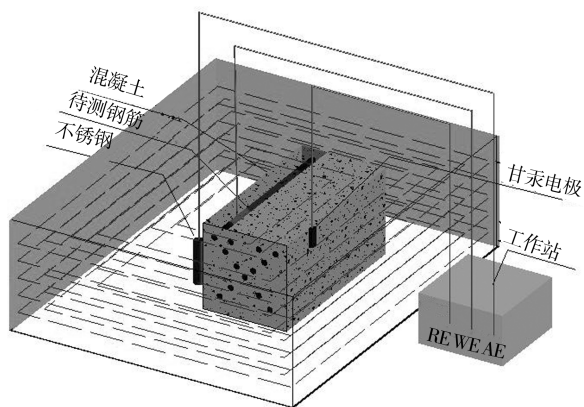


图2 NMC 工作示意图

时, E_{corr} 增大 7%, 明显大于保护层厚度从 1.5 cm 增至 2.5 cm、2.5 cm 增至 3.5 cm、3.5 cm 增至 4.5 cm 的增长幅度, 其他暴露时间也呈现同一规律(图 4)。另外, 依据《建筑结构检测设计技术标准》(GB/T50344-2019), 当保护层厚度小于 4.5 cm 时, 其 E_{corr} 均介于 $-350 \sim -200$ mV, 可判断钢筋锈蚀概率为 50%, 可能发生锈蚀现象, 当保护层厚度不小于 5.5 cm 时, 其 $E_{\text{corr}} > -200$ mV, 可判断钢筋锈蚀概率为 5%, 几乎没有锈蚀倾向。表明当保护层厚度为 5.5 cm 时, 对于 C30 NMC 中改性环氧沥青涂层钢筋具有良好防锈效果。

2.1.2 极化电阻

图 5 为不同保护层厚度 NMC 极化电阻 (R_p), 其中, 混凝土强度等级为 C30, 钢筋为改性环氧沥青涂层钢筋, 钢筋直径为 1 cm, 添加 3% 亚硝酸钙。当暴露时间为 28 d, 保护层厚度为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 和 7 cm 时, NMC 的 R_p 分别为 29、58、66、78、97 和 120 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可见 NMC 的 R_p 随着保护层厚度的增加而逐渐增大, 且 R_p 始终介于 250 ~

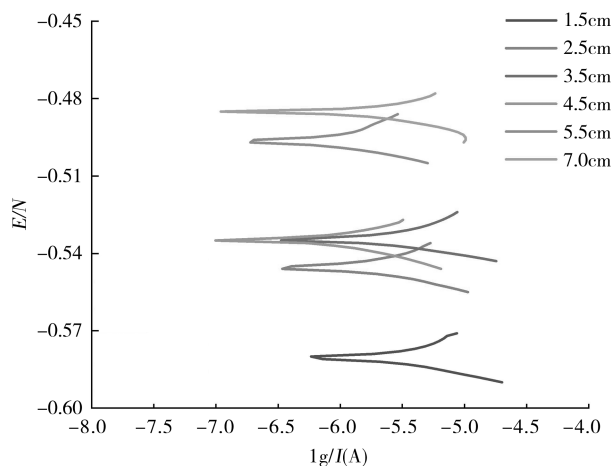
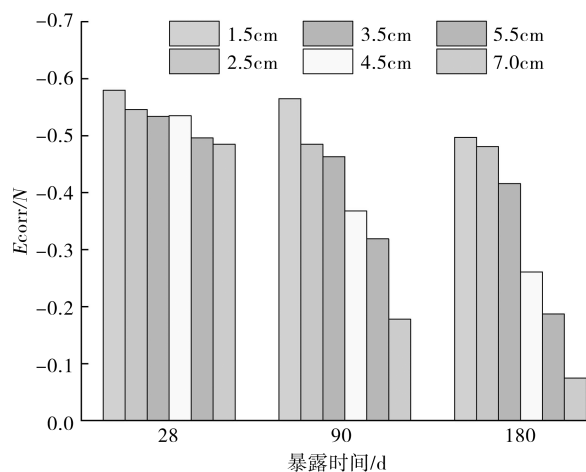
图3 不同保护层厚度 NMC 线性极化曲线
(相对于参比电极,下同)

图4 不同暴露时间 NMC 自腐蚀电位

$2.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 有中等腐蚀速率, 当保护层厚度从 1.5 cm 增至 2.5 cm、2.5 cm 增至 3.5 cm、3.5 cm 增至 4.5 cm、4.5 cm 增至 5.5 cm、5.5 cm 增至 7 cm, R_p 增幅分别为 100.0%、13.8%、18.2%、24.4%、23.7%, 发现当保护层厚度从 1.5 cm 增至 2.5 cm 时, R_p 增幅最大, 从 4.5 cm 增至 5.5 cm 时, R_p 增幅次之。而根据 GB50010—2010《混凝土结构设计规范》可知, 当保护层厚度为 1.5 cm 时, 难以适应复杂海洋环境, 可见保护层厚度为 5.5 cm 时, NMC 具有较好的耐蚀性能。

2.2 不同钢筋类别

2.2.1 自腐蚀电位

图 6 为不同类别钢筋 NMC 线性极化曲线, 其中混凝土强度等级为 C50, 保护层厚度为 1.5 cm, 钢筋直径为 1 cm, 阻锈剂为 3% 亚硝酸钙, 暴露时间为 180 d。由图可知, 当保护层厚度为 1.5 cm 时, 普通钢筋、改性环氧沥青涂层钢筋和 316 不锈钢筋的 E_{corr} 分别为 -0.465 、 -0.366 和 -0.083 V。可见随

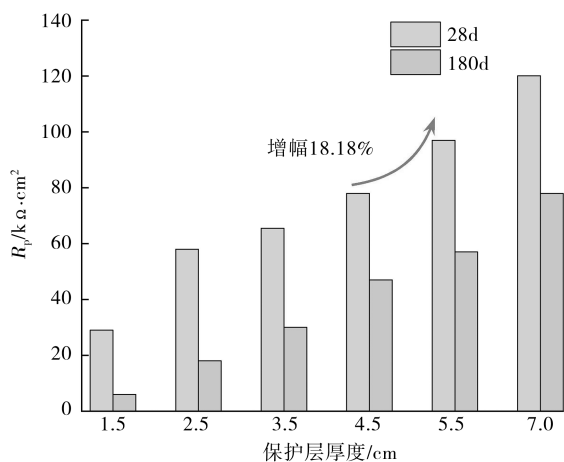


图5 不同保护层厚度 NMC 极化电阻

随着保护层厚度的增加, E_{corr} 逐渐增大, 表明钢筋耐蚀性能逐渐增强, 其中普通钢筋 E_{corr} 介于 $-500 \sim -300$ mV, 锈蚀概率为 95%, 改性环氧沥青涂层钢筋 E_{corr} 介于 $-350 \sim -200$ mV, 钢筋发生锈蚀的概率为 50%, 可能存在抗蚀现象, 316 不锈钢钢筋 E_{corr} 大于 -200 mV, 锈蚀概率为 5%, 几乎无锈蚀活动, 表明改性环氧沥青与 316 不锈钢钢筋耐蚀性能明显好于普通钢筋, 即暴露时间达到 180 d 之后, 不同类别钢筋耐蚀性能规律为: 316 不锈钢钢筋 > 改性环氧沥青涂层钢筋 > 普通钢筋。此外, 不同钢筋的电流强度 (自腐蚀电位对应的电流强度) 规律为: 316 不锈钢钢筋 < 改性环氧沥青涂层钢筋 < 普通钢筋, 表明 316 不锈钢钢筋的耐蚀性能最好, 与腐蚀电位结果一致, 原因是 316 不锈钢钢筋在侵蚀过程中, 其内层 Cr_2O_3 、 FeO 、 NiO 形成致密的氧化膜, 阻挡了外界有害物质的侵蚀, 提高了其耐蚀性能^[17-18]。

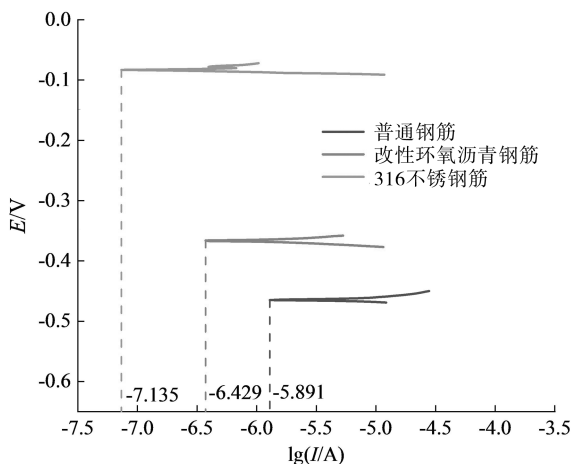


图6 不同类别钢筋 NMC 线性极化曲线

2.2.2 极化电阻

图7 为不同类别钢筋 NMC 极化电阻 (R_p), 其中混凝土强度等级为 C50, 钢筋直径为 1 cm, 添加

3% 亚硝酸钙, 暴露时间为 28 d。由图可知, 相同保护层厚度不同类别钢筋 R_p 规律为改性环氧沥青涂层钢筋 > 316 不锈钢钢筋 > 普通钢筋, 对于不同保护层厚度的普通钢筋, 其 R_p 始终介于 $250 \sim 25 k\Omega \cdot cm^2$, 钢筋锈蚀速率中等, 而当 316 不锈钢钢筋的保护层厚度达到 5.5 cm, 改性环氧沥青涂层钢筋的保护层厚度达到 3.5 cm 时, 其 R_p 均大于 $250 k\Omega \cdot cm^2$, 锈蚀速率较低。可见暴露时间较短时, NMC 中不同类别钢筋的耐蚀性能规律为: 改性环氧沥青涂层钢筋 > 316 不锈钢钢筋 > 普通钢筋, 原因是环氧沥青涂层不与酸碱等反应, 耐腐蚀性好, 并且与钢筋粘结性较好, 能有效阻止内部钢筋与侵蚀介质渗透, 隔绝内部钢筋与外界电流接触, 起到电子屏蔽作用, 从而大大提高了其耐蚀性能^[19-21]。

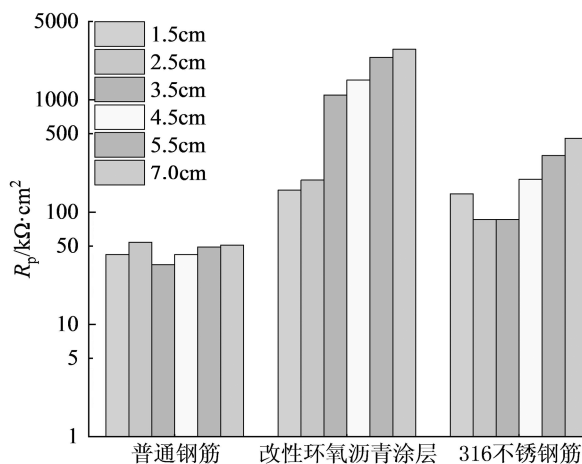


图7 不同类别钢筋 NMC 极化电阻

2.3 性价比分析

综上所述, 在添加 3% 的亚硝酸钙环境下, 随着保护层厚度的增加, NMC 中钢筋耐蚀性能逐渐增强, 且保护层厚度到达 5.5 cm 时, 其耐蚀性能明显提升。此外, 根据 GB 50204—2015《混凝土结构工程施工质量验收规范》, 混凝土保护层厚度过大易使构件产生横向裂缝, 降低其承载能力, 影响建筑结构安全。综合分析表明当 NMC 的保护层厚度为 5.5 cm 具有较优防锈效果, 且满足结构要求。

通过研究不同类别钢筋 NMC 的电化学行为, 发现改性环氧沥青涂层钢筋具有良好的耐蚀性能, 当暴露时间 $t \leq 28$ d, 改性环氧沥青涂层钢筋耐蚀性能优于 316 不锈钢钢筋, 当 $t \geq 180$ d, 两者的耐蚀性能相反^[22]。此外, 研究^[23]表明, 相同混凝土强度条件下, 316 不锈钢钢筋/混凝土的黏结强度低于普通钢筋/混凝土的黏结强度, 使得相同黏结强度下, 所需不锈钢钢筋长度增加, 增大工程成本。表5对改性环

表 5 改性环氧沥青涂层钢筋和 316 不锈钢性价比

钢筋类别	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$V_{corr}/(mm \cdot a^{-1})$	成本/(万元 $\cdot t^{-1}$)	性价比
改性环氧沥青涂层钢筋	275	-7.135	-0.366	0.55	500
316 不锈钢筋	1077	-6.429	-0.083	2.5	431

氧沥青涂层钢筋与 316 不锈钢筋 NMC 的性价比 (R_p /成本)进行对比分析,其中,混凝土强度等级为 C50,暴露时间为 180 d,保护层厚度为 1.5 cm,钢筋直径为 1 cm,添加 3% 亚硝酸钙。由表可知,基于耐蚀性能和成本因素分析,建议在海洋 NMC 结构优先选用改性环氧沥青涂层钢筋,保护层厚度至少为 5.5 cm,有利于提升 NMC 结构的耐蚀性能,延长其服役寿命。

3 结 论

(1) 新型海工混凝土(NMC)的自腐蚀电位(E_{corr})和极化电阻(R_p)均随着保护层厚度的增加而逐渐增大,表明钢筋的耐蚀性能不断增强。当保护层厚度为 5.5 cm 时,NMC 具有较优防锈效果,且满足结构要求。

(2) 当暴露时间小于 180 d 时,NMC 中不同类别钢筋的耐蚀规律为:改性环氧沥青涂层钢筋 > 316 不锈钢筋 > 普通钢筋,表明暴露较短时间,改性环氧沥青涂层钢筋耐蚀性能优于 316 不锈钢筋。

(3) 基于不同防锈措施耐蚀性能和成本因素分析,建议海洋 NMC 结构优先选用改性环氧沥青涂层钢筋,保护层厚度至少为 5.5 cm,有利于提升 NMC 结构的耐蚀性能,延长其服役寿命。

参考文献:

[1] DA B, YU H F, MA H Y, et al. Experimental investigation of whole stress - strain curves of coral concrete[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122:81-89.

[2] MEHTA P K. Durability: Critical issues for the future [J]. Concrete international, 1997, 19(7):27-33.

[3] 赵艳林, 韩超, 张栓柱, 等. 海水拌养珊瑚混凝土抗压龄期强度试验研究[J]. 混凝土, 2011, (2):43-45.

[4] ARUMUGAM R A, RAMAMURTHY K. Study of compressive strength characteristics of coral aggregate concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1996, 48: 141-148.

[5] WANG A, LYU B, ZHANG Z, et al. The development of coral concretes and their upgrading technologies: a critical review [J]. Construction and Building Materials,

2018, 187:1004-1019.

[6] 王新志. 南沙群岛珊瑚礁工程地质特性及大型工程建设可行性研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(武汉岩土力学研究所), 2008.

[7] 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.

[8] 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, 35:564-570.

[9] SONG H W, LEE C H, ANN K Y. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(2):113-121.

[10] EHLERT R A. Coral concrete at bikini atoll [J]. Concrete international, 1991, 13(1):19-24.

[11] WATTANACHAI P, OTSUKI N, SAITO T, et al. A study on chloride ion diffusivity of porous aggregate concretes and improvement method [J]. Doboku gakkai ronbunshuu E, 2009, 65(1):30-44.

[12] LUCIANO J, MILTENBERGER M. Predicting chloride diffusion coefficients from concrete mixture proportions [J]. Materials, 1999, 96(6):698-702.

[13] 达波, 余红发, 麻海燕, 等. 南海海域珊瑚混凝土结构的耐久性影响因素 [J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2):253-260.

[14] 窦雪梅, 余红发, 麻海燕, 等. 珊瑚混凝土在海洋环境中氯离子扩散实验 [J]. 海洋工程, 2017, 35(1): 129-135.

[15] MILLARD S G, GOWERS K R, GILL J S. Reinforcement corrosion assessment using linear polarisation techniques [J]. Special Publication, 1991, 128:373-395.

[16] 许晨. 混凝土结构钢筋锈蚀电化学表征与相关检/监测技术 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

[17] 曾初升. 316L 不锈钢腐蚀性能电化学研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.

[18] 汪轩义, 吴荫顺, 张琳, 等. 316L 不锈钢钝化膜在 Cl⁻ ~ - 介质中的耐蚀机制 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(6):311-314, 328.

(下转第 14 页)