



基于钢筋锈蚀时变模型的 氯氧镁水泥钢筋混凝土初裂时间

巩位¹ 乔宏霞² 余红发¹ 麻海燕¹ 陈广峰³

(¹南京航空航天大学土木工程系,南京 210016)
(²兰州理工大学甘肃省土木工程防灾减灾重点实验室,兰州 730050)
(³北京大学地球与空间科学学院,北京 100871)

摘要: 针对氯氧镁水泥混凝土中氯离子含量较高的问题,通过电化学试验研究了氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的时变模型,并结合钢筋腐蚀电流密度以及理论模型,对氯氧镁水泥混凝土中钢筋的初始锈蚀时间和混凝土开裂时间进行预测。研究表明:裸露钢筋(S1)锈蚀速率符合幂函数型时变模型,BNC[®]水性涂层钢筋(S2)、Zintek 涂层钢筋(S3)、Dacromet 涂层钢筋(S4)和 Geomet 涂层钢筋(S5)锈蚀速率均符合对数型时变模型,Magni 涂层钢筋(S6)锈蚀速率符合指数型时变模型。钢筋腐蚀电流密度限值可以作为氯氧镁水泥混凝土中钢筋初始锈蚀时间计算标准。S1、S2、S4 和 S6 开始测试时已锈蚀,S3 的初始锈蚀时间为 1 115 d,S5 的初始锈蚀时间为 2 760 d;与 S1 相比,S2、S3、S4、S5 和 S6 的混凝土开裂时间分别延迟了 345、2 127、192、3 745 和 1 877 d,验证了氯氧镁水泥混凝土中涂层钢筋应用的可行性、长期稳定性和有效性。

关键词: 氯氧镁水泥混凝土;钢筋锈蚀;腐蚀电流密度;时变模型;初裂时间
中图分类号: TU503 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-0505(2018)03-0519-09

Initial cracking time of magnesium oxychloride cement reinforced concrete based on time-varying model of reinforcement corrosion

Gong Wei¹ Qiao Hongxia² Yu Hongfa¹ Ma Haiyan¹ Chen Guangfeng³

(¹Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)
(²Key Laboratory of Disaster Prevention and Mitigation in Civil Engineering of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)
(³School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Aiming at the problem of high chloride content in magnesium oxychloride cement concrete, a time-varying model for the corrosion rate of steel in magnesium oxychloride cement concrete was studied by an electrochemical test. Combined with the corrosion current density and the theoretical model, the initial corrosion time of steel in magnesium oxychloride cement concrete and the cracking time of concrete were predicted. The results show that the corrosion rate of exposed steel (S1) is in agreement with the power function time-varying model: the corrosion rates of BNC[®] coated steel (S2), Zintek coated steel (S3), Dacromet coated steel (S4) and Geomet coated steel (S5) are all in line with the logarithmic time-varying model, and corrosion rate of Magni coated steel (S6) accords with exponential time-varying model. It is feasible to use the limit of the corrosion current density of steel as a standard for calculating the initial corrosion time of rebar in magnesium chloride cement concrete. S1, S2, S4 and S6 were corroded at the beginning of the test, and the initial corrosion time of S3 is 1 115 d and the initial corrosion time of S5 is 2 760 d. Compared with S1, the cracking time of S2, S3, S4, S5 and S6 is delayed by 345, 2 127, 192, 3 745 and 1 877 d, respectively. The feasibility, the long-term stability and the effectiveness of the coated steel bar in the magnesium oxychloride cement concrete are verified.

Key words: magnesium oxychloride cement concrete; reinforcement corrosion; corrosion current density; time-varying model; initial cracking time

收稿日期: 2017-12-06. 作者简介: 巩位(1989—)男,博士生;余红发(联系人)男,博士,教授,博士生导师, yuhongfa@nuaa.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276264, 51468039)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2015CB655102)、江苏高校优势学科建设工程(PAPD)资助项目.

引用本文: 巩位, 乔宏霞, 余红发, 等. 基于钢筋锈蚀时变模型的氯氧镁水泥钢筋混凝土初裂时间[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2018, 48(3): 519-527. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0505.2018.03.021.

西部盐湖地区钢筋混凝土的耐久性问题是实施“一带一路”倡议过程中急需解决的基础研究课题之一。钢筋混凝土使用寿命均要求在 50~100 年以上,而普通硅酸盐水泥混凝土在 3~5 年内会因严重的盐卤腐蚀破坏而降低其使用寿命^[1]。如何确保钢筋混凝土建筑物的使用寿命,不仅是工程安全性和服役寿命等科技问题,而且是能否实现“一带一路”倡议目标的社会问题^[2-3]。国内外研究结果表明,氯氧镁水泥混凝土具有较好的抗盐卤侵蚀性能,能够满足盐湖地区对混凝土抗盐卤侵蚀性能的要求;但由于氯氧镁水泥混凝土 pH 值只有 10~11,且混凝土中氯离子含量较高(约为 1.5%~6.0%)使氯氧镁水泥混凝土中钢筋较难形成钝化膜,钢筋锈蚀较快^[4-7]。李成栋等^[8]发现普通硅酸盐水泥混凝土中钢筋的平均腐蚀速率范围为 0.616~0.717 g/m²,氯氧镁水泥混凝土中钢筋的平均腐蚀速率范围为 2.326~3.35 g/m²;马建慧等^[9]通过电化学测试发现,普通硅酸盐水泥混凝土中钢筋的腐蚀电流密度范围为 0.4~0.8 μA/cm²。乔宏霞等^[10]研究结果表明,氯氧镁水泥混凝土中钢筋的腐蚀电流密度范围为 2.5~4.5 μA/cm²。不难看出氯氧镁水泥混凝土中钢筋的腐蚀速率约为普通硅酸盐水泥混凝土中钢筋的腐蚀速率的 5~6 倍,如能解决氯氧镁水泥混凝土中钢筋腐蚀问题,有利于解决西部盐湖地区建筑物使用寿命的问题,也能为氯氧镁水泥混凝土开拓新的研究和应用领域。在 1991 年加拿大蒙特利尔召开的第二届混凝土耐久性国际会议上,Mehta^[11]将钢筋的锈蚀作为混凝土结构破坏最重要的因素。混凝土结构中钢筋锈蚀过程大致分为 3 个阶段:①前期(锈蚀诱导期),从结构建成到混凝土保护层碳化或氯离子侵入混凝土使钢筋脱钝;②中期(锈蚀膨胀期),从钢筋开始锈蚀发展到混凝土表面因钢筋锈蚀膨胀而出现顺筋裂缝;③后期(锈蚀发展期),从混凝土表面因钢筋锈蚀膨胀开裂到结构不能安全使用^[12-13]。

通过国内外对普通混凝土中防腐涂层的研究与应用,发现涂层钢筋是解决钢筋腐蚀的可行思路^[14-16]。本文将该研究方法引入对氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀与防腐研究中,尝试研究氯氧镁水泥混凝土中涂层钢筋应用的可行性。通过氯氧镁水泥混凝土中钢筋的电化学试验,得到钢筋的腐蚀电流密度。基于普通硅酸盐水泥混凝土中钢筋锈蚀速率时变模型,提出适合氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀时变模型;基于国家标准和混凝土保护层开裂模

型计算出钢筋初始锈蚀时间和氯氧镁水泥混凝土开裂时间。通过钢筋初始锈蚀时间和氯氧镁水泥混凝土开裂时间对比分析防腐效果,验证钢筋涂层的长期稳定性和有效性。

1 理论基础

采用微极化区线性极化法(电位极化值 $\Delta E = \pm 10$ mV)根据腐蚀电位附近的线性关系得到钢筋的极化电阻 R_p ,然后根据如下 Stern-Geary 公式计算其腐蚀电流密度^[17]:

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

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

式中 Δi 为电位极化值相应的电流密度变化值, A/cm²; R_p 为极化电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; i_{corr} 为腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; B 为常数,取值范围为 13~52 mV^[18-20]; b_a 和 b_c 为常用对数阳极和阴极 Tafel 斜率, μV 。

对于相同条件下的同种材料,腐蚀速率与腐蚀电流密度之间存在正比关系^[21],即

$$V_R = \frac{3.27 \times 10^3 M}{\rho N} i_{\text{corr}} \quad (3)$$

式中 V_R 为材料的腐蚀速率, mm/a; M 为材料的分子量, g/mol; ρ 为材料的密度, g/cm³; N 为金属离子的价数。

混凝土中钢筋可采用下式将腐蚀电流密度转化为腐蚀速率^[21-23]:

$$V_R = A i_{\text{corr}} \quad (4)$$

式中 A 为常数,其取值范围为 0.011 5~0.011 7,本文取 0.011 6。

2 钢筋锈蚀速率时变模型

2.1 钢筋锈蚀速率基本时变模型

混凝土开裂前钢筋锈蚀速率基本时变模型较多^[24-29],本文仅选取 3 种具有代表性的基本时变模型进行研究。

2.1.1 Kim 模型

Liu 等^[24]在研究氯离子侵蚀作用下混凝土开裂前且钢筋锈蚀发生后腐蚀速率时发现,由于钢筋表面的锈蚀产物阻碍了铁离子在钢筋表面的扩散,锈蚀速率将随时间增长而呈现减慢的趋势,并最终趋于稳定,因而利用相关数据建立了腐蚀电流密度与时间的关系,其相应的腐蚀速率模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = 0.85 i_{\text{corr}}(t_p) (t - t_p)^{-0.29} \quad (5)$$

$$i_{\text{corr}}(t_p) = \frac{37.8(1-w/c)^{-1.64}}{C} \quad (6)$$

式中, $i_{\text{corr}}(t)$ 为 t 时刻钢筋腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $i_{\text{corr}}(t_p)$ 为 t_p 时刻钢筋腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; t_p 为钢筋开始锈蚀的 p 时刻, a ; t 为钢筋锈蚀试验测试时间, a ; w/c 为水灰比; C 为保护层厚度, mm .

Vu^[25] 基于 Liu 等^[24] 模型并利用其试验结果, 提出了如下新的钢筋锈蚀速率时变模型:

$$i_{\text{corr}}(t) = 0.85i_{\text{corr}}(1)t_c^{-0.29} \quad (7)$$

$$i_{\text{corr}}(1) = \frac{37.8(1-w/c)^{-1.64}}{C} \quad (8)$$

式中 $i_{\text{corr}}(1)$ 为锈蚀膨胀期开始时的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; t_c 为钢筋锈蚀时间, a .

2.1.2 指数模型

Yalçın 等^[26-27] 在研究氯离子侵蚀作用下混凝土开裂前钢筋锈蚀速率发现, 钢筋锈蚀速率在开始时很高, 但随时间呈指数关系逐渐减小, 因而利用相关数据建立了腐蚀电流密度与时间的关系, 相应的腐蚀速率模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = i_{\text{corr}}(0)e^{-0.402t} \quad (9)$$

式中 $i_{\text{corr}}(0)$ 为第 1 次测试钢筋的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.1.3 Li Chun Qing 模型

Li^[28] 对海洋环境下钢筋混凝土弯曲构件进行大量的模型试验, 发现钢筋锈蚀速率随时间增长呈现增长减慢的趋势, 因而利用相关数据建立了腐蚀电流密度与时间的关系, 给出以下经验公式:

$$i_{\text{corr}}(t) = 0.3683 \ln(t) + 1.1305 \quad (10)$$

2.2 氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率时变模型

大气环境下氯氧镁水泥混凝土中钢筋发生的腐蚀主要是吸氧腐蚀, 腐蚀发生的最根本原因是氧气和水在钢筋表面发生电化学腐蚀使钢筋因氧化而腐蚀. 在钢筋发生腐蚀的过程中, 氯离子虽然不是钢筋产生腐蚀的根本原因, 但是氯离子在腐蚀过程中起到了诱导、催化的加速作用^[29-30]. 镁水泥材料中的钢筋 1 d 后就发生了严重腐蚀, 钢筋端部 7 d 后就产生锈水^[6]; 而普通混凝土中钢筋至少 8.7 a 才会发生锈蚀^[31]. 因此本文认为上述 3 种模型作为氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率预计模型存在较大误差, 需要新的符合氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀的时变模型.

1) 基于 Kim 模型, 氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的幂函数型时变模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = at^b \quad a > 0 \quad b < 0 \quad (11)$$

式中 a b 为常数, 与钢筋混凝土的特性有关, 通过试验拟合获得.

由于氯氧镁水泥混凝土中氯离子含量较高, 加速了钢筋锈蚀, 钢筋开始时就发生严重锈蚀. 为了提高拟合结果的可靠性和准确性, 提出氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的修正幂函数型时变模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = a(t+d)^b \quad a > 0 \quad b < 0 \quad (12)$$

式中 d 为常数, 与钢筋混凝土的特性有关, 通过试验拟合获得.

2) 基于指数模型, 氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的指数型时变模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = fe^{gt} \quad f > 0 \quad g < 0 \quad (13)$$

式中 f g 为常数, 与钢筋混凝土的特性有关, 通过试验拟合获得.

氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的修正指数型时变模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = fe^{gt} + h \quad f > 0 \quad g < 0 \quad (14)$$

式中 h 为常数, 与钢筋混凝土的特性有关, 通过试验拟合获得.

3) 基于 Li Chun Qing 模型, 氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的对数型时变模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = j \ln(t) + k \quad j > 0 \quad (15)$$

式中 j k 为常数, 与钢筋混凝土的特性有关, 通过试验拟合获得.

氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的修正对数型时变模型为

$$i_{\text{corr}}(t) = j \ln(t+p) + k \quad j > 0 \quad (16)$$

式中 p 为常数, 与钢筋混凝土的特性有关, 通过试验拟合获得.

3 氯氧镁水泥钢筋混凝土初裂时间

混凝土结构开裂前钢筋锈蚀过程大致分为 2 个阶段: ① 锈蚀诱导期, 即从结构建成到混凝土保护层碳化或氯离子侵入混凝土使钢筋脱钝; ② 锈蚀膨胀期, 即从钢筋开始锈蚀发展到混凝土表面因钢筋锈蚀膨胀而出现顺筋裂缝^[12-13].

3.1 钢筋初始锈蚀时间

当混凝土碳化深度达到临界值或钢筋表面氯离子浓度达到临界值时钢筋开始锈蚀, 通常把钢筋表面氯离子浓度达到临界值的时间作为钢筋初始锈蚀时间 t_b ^[31]. 而本文氯氧镁水泥混凝土中氯离子含量高达 1.9%, 远大于混凝土临界氯离子浓度 0.05%^[32], 说明氯氧镁水泥混凝土中钢筋在极短时间就发生锈蚀, 故无法采用氯氧镁水泥钢筋混凝土

土钢筋表面氯离子浓度达到临界值的时间作为计算钢筋初始锈蚀时间 t_b 的依据. 本文根据《建筑结构检测技术标准》(GB/T 50344—2004) 给出的电化学腐蚀判断依据, 通过钢筋的腐蚀电流密度限值计算得到钢筋初始锈蚀时间 t_b .

3.2 氯氧镁水泥混凝土开裂时间

钢筋混凝土开裂时变模型较多, 如日本繁永森模型、西班牙 Rodriguez 模型和牛荻涛模型等^[13, 33]. 迟丽华等^[31] 研究结果表明不同试验模型得到试验结果相差较大, 故本文采用 Youping Liu 理论模型. 该模型考虑锈蚀产物向钢筋周边混凝土扩散的影响, 将周边混凝土孔隙过渡区近似等效为钢筋周边等厚的圆环, 由于扩散反比于氧化层的厚度, 因此随着锈蚀层逐渐变厚, 铁离子扩散距离增加, 锈蚀产物的产生率逐渐减小, 钢筋锈蚀量可采用下式计算^[34]:

$$\frac{dW_{rust}}{dt} = \frac{k_p}{W_{rust}} \quad (17)$$

式中, W_{rust} 为锈蚀量, mg/mm; k_p 为与金属损失率有关的系数, $k_p = 0.105(1/\alpha)\pi Di_{corr}(t)$, α 为与锈蚀物有关的系数, 当锈蚀产物为 $Fe(OH)_3$ 时取 $\alpha = 0.523$, 锈蚀产物为 $Fe(OH)_2$ 时取 $\alpha = 0.622$, 通常取 $\alpha = 0.57$ ^[27], D 为钢筋直径, mm.

对式(17)进行整理可得

$$W_{rust} = \sqrt{2 \int_{t_b}^t k_p dt} \quad (18)$$

混凝土开裂的临界锈蚀量 W_{cr} 可由下式计算^[27]:

$$W_{cr} = \frac{\pi \rho_{st} \rho_{rust} \left[\frac{Cf_t}{E_{cf}} \left(\frac{n^2 + m^2}{n^2 - m^2} + \nu_c \right) + d_0 \right] D}{\rho_{st} - \alpha \rho_{rust}} \quad (19)$$

$$m = \frac{D + 2d_0}{2}, \quad n = C + \frac{D + 2d_0}{2}$$

式中 ρ_{st} , ρ_{rust} 为钢筋密度 (7850 kg/m^3)、铁锈密度 (3600 kg/m^3); f_t 为混凝土抗拉强度, 本文氯氧镁水泥混凝土取 1.76 MPa ^[7, 35]; E_{cf} 为混凝土有效弹性模量, $E_{cf} = E_c / (1 + \varphi_{cr})$, E_c 为混凝土弹性模量, 本文氯氧镁水泥混凝土取 33.4 GPa ^[7, 35], φ_{cr} 为混凝土徐变系数, 早强水泥取 2.2 , 普通水泥取 2.0 , 本文氯氧镁水泥混凝土取 2.2 ; ν 为泊松比, 根据课题组试验本文氯氧镁水泥混凝土取 0.25 ; d_0 为钢筋与混凝土界面空隙的厚度, 取值范围为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 本文氯氧镁水泥混凝土取 $12.5 \mu\text{m}$ ^[27].

4 试验

4.1 原材料及配合比

氯氧镁水泥钢筋混凝土的原材料包括轻烧氧化镁、工业氯化镁、I 级粉煤灰、河砂和碎石、磷酸 (H_3PO_4 的含量不小于 85.0% , 色度大于 25 黑曾)、UNF 型萘系高效减水剂 (减水率 21% , Na_2SO_4 含量 0.5%)、自来水和 HPB300 光圆钢筋 (抗拉强度 $f_y = 270 \text{ MPa}$) 其化学成分和性能指标见表 1~表 4, 氯氧镁水泥混凝土配合比见表 5.

表 1 轻烧氧化镁化学成分 %

| w (MgO) | w (MgO) | w (SiO ₂) | w (CaO) | 烧失量 | 其他 |
|--------------|--------------|----------------------------|--------------|-----|-----|
| 90 | 54 | 3.2 | 1.1 | 3.8 | 1.9 |

表 2 工业氯化镁化学成分 %

| w (MgCl ₂ · 6H ₂ O) | w (K + Na) | w (CaCl ₂) | w (SO ₄ ²⁻) | 其他 |
|--|-----------------|-----------------------------|---|-----|
| 96 | 1.2 | 0.4 | 0.2 | 2.2 |

表 3 I 级粉煤灰化学成分 %

| w (SiO ₂) | w (Al ₂ O ₃) | w (Fe ₂ O ₃) | w (CaO) | w (MgO) | w (SO ₃) | 烧失量 | 其他 |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|------------------------|------|------|
| 54.3 | 20.9 | 9.4 | 5.3 | 1.2 | 0.4 | 3.26 | 5.24 |

表 4 河砂和碎石性能指标

| 材料 | 含泥量/% | 表观密度/ (kg · m ⁻³) | 松散堆积密度/ (kg · m ⁻³) | 紧密堆积密度/ (kg · m ⁻³) | 空隙率/% | 含水率/% |
|----|-------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|-------|
| 河砂 | 2.40 | 2 610 | 1 600 | 1 640 | 38.89 | 2.74 |
| 碎石 | 0.5 | 2 780 | 1 520 | 1 640 | 45.3 | 0.3 |

表 5 氯氧镁水泥混凝土配合比

| ρ (轻烧氧化镁) | ρ (减水剂) | ρ (I 级粉煤灰) | ρ (磷酸) | ρ (砂) | ρ (石) | ρ (工业氯化镁) | ρ (水) | 塌落度/mm |
|----------------|--------------|-----------------|-------------|------------|------------|----------------|------------|--------|
| 388.96 | 16.02 | 68.64 | 4.58 | 625.00 | 1 162.00 | 147.81 | 135.59 | 120 |

4.2 试件制备

4.2.1 钢筋处理

试验选用钢筋长度 80 mm , 直径 6 mm ; 参照《金属镀覆和化学处理标识方法》(GB/T13911—

2008) 对钢筋表面进行打磨处理, 并用蒸馏水清洗干净. 然后, 经过碱洗、酸洗等步骤, 去除钢筋表面油污, 并使其表面光滑. 对表面光滑的钢筋进行暴露和涂敷 5 种不同涂层. 裸露钢筋记为 S1; 5 种涂

敷防腐涂层钢筋(BNC[®]水性涂层钢筋、Zintek 涂层钢筋、Dacromet 涂层钢筋、Geomet 涂层钢筋和 Magni 涂层钢筋)依次记为 S2、S3、S4、S5 和 S6。

4.2.2 试件浇筑

试件尺寸为 100 mm × 100 mm × 100 mm, 本试验共制作 6 个试件, 分别用 MOC-S1、MOC-S2、MOC-S3、MOC-S4、MOC-S5 和 MOC-S6 来表示, 试件示意图见图 1。试件浇筑过程为: ① 在模具中放入钢筋和钢筋支撑件; ② 配制氯化镁溶液; ③ 称量所需氧化镁、粉煤灰、砂子和石子, 搅拌均匀, 加入配制好的 MgCl₂ 溶液, 再搅拌均匀; ④ 倒入磷酸、水和减水剂; ⑤ 将氯氧镁水泥混凝土倒入模具中, 24 h 后进行拆模, 并标准养护 28 d, 之后对试件端部混凝土用环氧树脂进行密封。

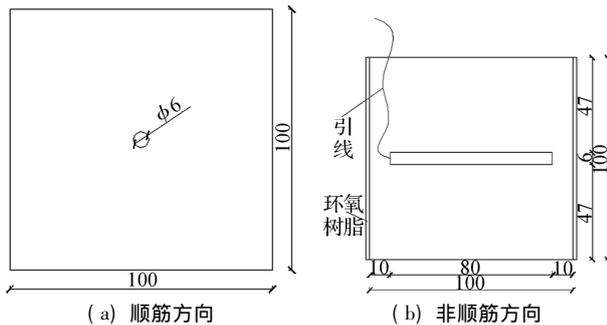


图 1 试件示意图(单位: mm)

4.3 试验方法

试验采用三电极测试系统测定, 测量仪器为 CS350 电化学工作站(基本参数设置: 相对开路电位为 ±0.01 V, 扫描速率为 0.167 mV/s), 饱和甘汞电极作为参比电极, S1、S2、S3、S4、S5 和 S6 作为工作电极, 薄钢片作为辅助电极, 测试示意图见图 2。将标准养护 28 d 的氯氧镁水泥钢筋混凝土试件置于室内自然环境, 数据采集时间点分别选在试验进行 0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75 和 2.0 a 时, 标准养护第 28 天记作试验开始的 0 a。

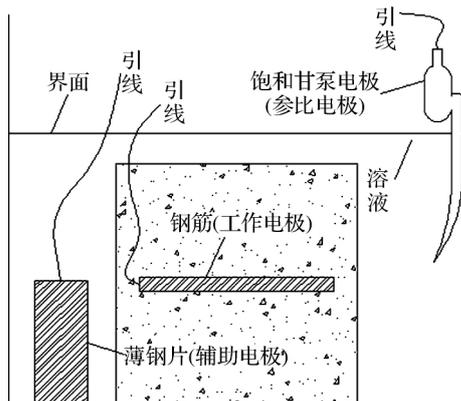


图 2 测试示意图

5 结果与分析

5.1 氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀时变模型

采用 Origin9.0 对腐蚀电流密度进行非线性拟合, 拟合公式为式(11)~式(16), 得到 S1、S2、S3、S4、S5 和 S6 锈蚀速率时变模型和修正时变模型拟合结果(见图 3)。

修正前时变模型: 从图 3(a) 散点图不难看出, MOC-S1 中 S1 腐蚀电流密度拟合曲线符合式(11)幂函数型时变模型和式(13)指数型时变模型。0 a 时 S1 腐蚀电流密度较小, 0.25 a 时 S1 腐蚀电流密度较大, 0.25~2.0 a 时 S1 腐蚀电流密度呈逐渐下降趋势, 这主要是因为 S1 在水、氧气和氯离子共同作用下, 0 a 钢筋表面已经开始锈蚀, 同时在 0~0.25 a 范围内混凝土试件放入室内自然环境, 钢筋锈蚀达到平衡也需要一个过程, 因此在此阶段钢筋锈蚀速率随时间的增加而增加。在 0.25 a 后, 混凝土内钢筋锈蚀的电流密度开始随时间的增加而出现逐渐减小的变化趋势, 这主要因为此时钢筋锈蚀基本达到平衡, 钢筋锈蚀产物的数量也逐渐增多并开始填充混凝土孔隙, 混凝土氧气的扩散系数受到影响而使钢筋锈蚀速率减少^[36], 在 S1 腐蚀电流密度拟合过程中, 屏蔽 0 a 时腐蚀电流密度拟合过程中按式(13)指数型时变模型拟合相关系数较小需要舍去, 故 MOC-S1 中 S1 锈蚀速率拟合曲线符合式(11)幂函数型时变模型。从图 3(b)~(e) 散点图可以看出, S2~S5 锈蚀速率拟合曲线符合式(15)对数型时变模型; 由于对数函数的特性 ($t > 0$), S2~S5 腐蚀电流密度拟合过程中屏蔽了 0 a 时的腐蚀电流密度。从图 3(f) 散点图可以看出, MOC-S6 中 S6 锈蚀速率拟合曲线符合式(15)指数型时变模型和式(11)幂函数型时变模型, 拟合过程中按式(11)幂函数型时变模型拟合相关系数较小需要舍去, 故 MOC-S6 中 S6 锈蚀速率拟合曲线符合式(13)指数型时变模型。

修正时变模型: 从图 3(a) 散点图不难看出, MOC-S1 中 S1 腐蚀电流密度拟合曲线符合式(12)修正幂函数型时变模型, S1 腐蚀电流密度拟合过程中屏蔽了 0 a 时的腐蚀电流密度。从图 3(b)~(e) 散点图可以看出, S2~S5 锈蚀速率拟合曲线符合式(16)修正对数型时变模型。从图 3(f) 散点图可以看出, MOC-S6 中 S6 锈蚀速率拟合曲线符合式(14)修正指数型时变模型。

由钢筋锈蚀速率修正时变模型计算可得, S1 腐蚀电流密度在其使用寿命范围内远大于普通混

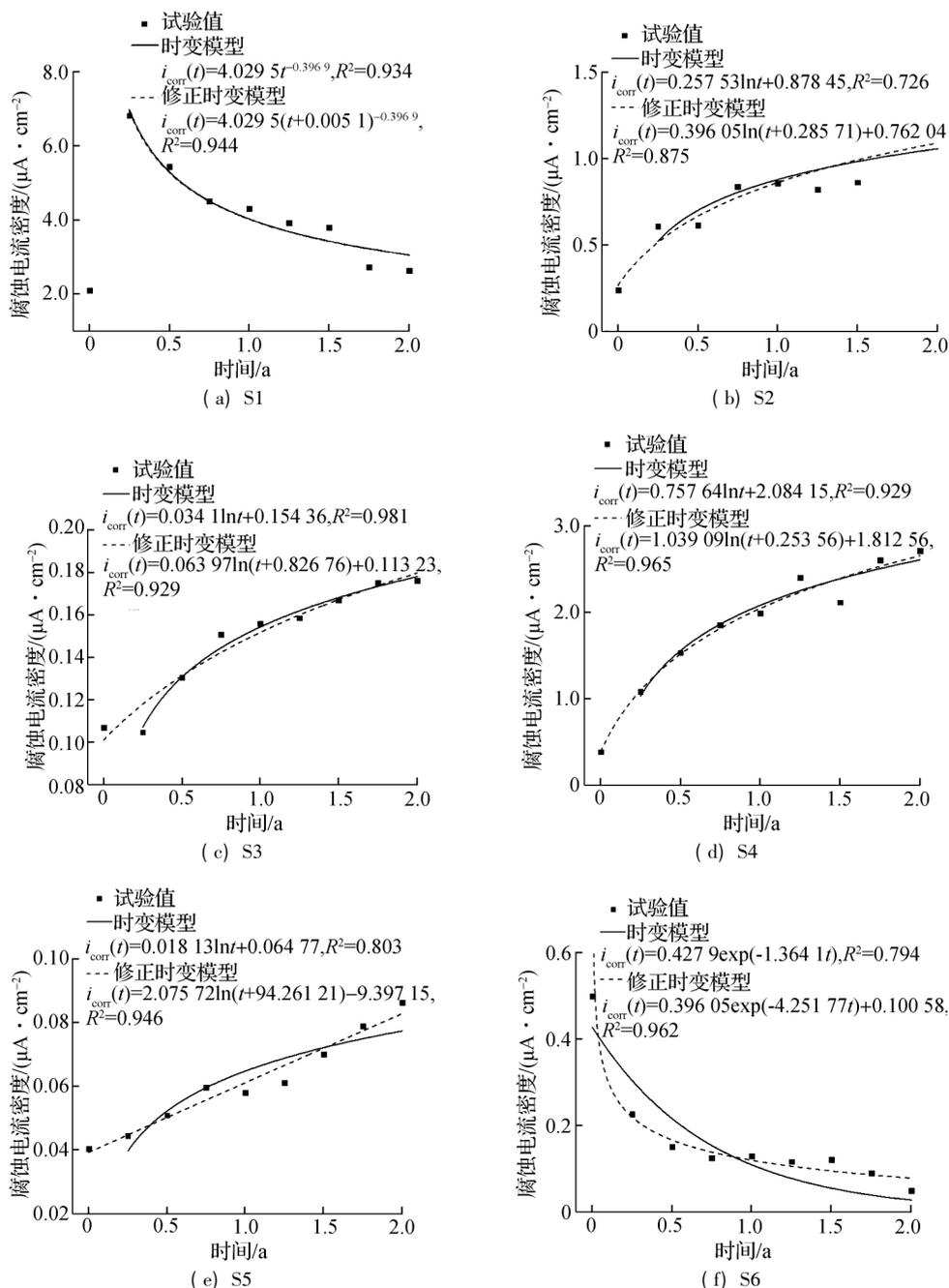


图3 时变模型拟合曲线

凝土 Kim 模型下腐蚀电流密度; S2 腐蚀电流密度在 55 d 后小于普通混凝土 Li Chun Qing 模型下钢筋腐蚀电流密度; S3 腐蚀电流密度在 22 d 后小于普通混凝土 Li Chun Qing 模型下钢筋腐蚀电流密度; S4 腐蚀电流密度恒大于普通混凝土 Li Chun Qing 钢筋模型下腐蚀电流密度; S5 腐蚀电流密度在 18 d 后小于普通混凝土 Li Chun Qing 模型下钢筋腐蚀电流密度; S6 腐蚀电流密度在 1453 d 前小于普通混凝土指数型模型下钢筋腐蚀电流密度. 结合图 3 钢筋腐蚀电流密度, S1 腐蚀电流密度范围为 $2.0 \sim 8.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, S2 腐蚀电流密度范围为 0.2

$\sim 1.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, S3 腐蚀电流密度范围为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, S4 腐蚀电流密度范围为 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, S5 腐蚀电流密度范围为 $0.04 \sim 0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, S6 腐蚀电流密度范围为 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 就钢筋腐蚀电流密度而言, S2, S3, S4, S5 和 S6 比 S1 分别缩小 6~10 倍、20~40 倍、2~3 倍、50~80 倍和 16~50 倍. 分析认为 S1 腐蚀程度严重, S4 腐蚀程度次之, S5 腐蚀程度最轻, 说明涂层防腐效果存在差距, 但对钢筋均有较好的防腐效果, 只要找到合适的涂料, 就能解决西部盐湖地区建筑物使用寿命的问题.

5.2 氯氧镁水泥钢筋混凝土初裂时间

根据《建筑结构检测技术标准》(GB/T 50344—2004)给出的电化学腐蚀判断依据,可知钢筋的腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}} \geq 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 钢筋处于脱钝状态,混凝土中钢筋开始发生锈蚀. 故当 0 a 时钢筋的腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(t) \geq 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 认为钢筋的初始锈蚀时间 $t_b = 0$ a; 当 0 a 时钢筋的腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(t) < 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 令 $i_{\text{corr}}(t) = 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 求得钢筋的初始锈蚀时间 t_b . 令式(18)中钢筋锈蚀量 W_{rust} 等于式(19)中混凝土保护层开裂的临界锈蚀量 W_{cr} , 即可算出混凝土保护层开裂时间 t_c . 氯氧镁水泥钢筋混凝土初裂时间计算结果见表 6.

表 6 氯氧镁水泥钢筋混凝土初裂时间 d

| 时间 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 |
|-------|----|-----|-------|-----|-------|-------|
| t_b | 0 | 0 | 1 115 | 0 | 2 760 | 0 |
| t_c | 11 | 356 | 2 138 | 203 | 3 756 | 1 888 |

从表 6 可知 S1 的钢筋开始测试时已锈蚀, 氯氧镁水泥混凝土开裂时间 t_c 为 11 d, 这与文献[6]研究结果基本一致, 说明将腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}} = 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 作为氯氧镁水泥混凝土中钢筋的初始锈蚀时间 t_b 的计算依据是可行的. S1, S2, S4 和 S6 开始测试时均已锈蚀; S3 和 S5 初始锈蚀时间 t_b 分别为 1 115 和 2 760 d. S1, S2, S3, S4, S5 和 S6 的混凝土开裂时间 t_c 分别为 11, 356, 2 138, 203, 3 756 和 1 888 d. 与 S1 相比, S2, S3, S4, S5 和 S6 的混凝土开裂时间 t_c 分别延迟了 345, 2 127, 192, 3 745 和 1 877 d. 再次验证了虽然涂层防腐效果存在差距, 但对钢筋均有较好的防腐效果, 证实氯氧镁水泥混凝土中涂层钢筋应用的可行性、长期稳定性和有效性. 只要找到合适的涂料, 必然能解决西部盐湖地区建筑物使用寿命的问题, 为氯氧镁水泥混凝土开拓新的研究和应用领域.

6 结论

1) 氯氧镁水泥混凝土中 S1 锈蚀速率幂函数型时变模型为 $i_{\text{corr}}(t) = 4.029 5t^{-0.396 9} + 0.005 1$, S2 锈蚀速率对数型时变模型为 $i_{\text{corr}}(t) = 0.396 05 \ln(t + 0.285 71) + 0.762 04$, S3 锈蚀速率对数型时变模型为 $i_{\text{corr}}(t) = 0.063 97 \ln(t + 0.826 76) + 0.113 23$, S4 锈蚀速率对数型时变模型为 $i_{\text{corr}}(t) = 1.039 09 \ln(t + 0.253 56) + 1.812 56$, S5 锈蚀速率对数型时变模型为 $i_{\text{corr}}(t) = 2.075 72 \ln(t + 94.261 21) - 9.39715$, 以及 S6 锈蚀速率指数型时变模型为 $i_{\text{corr}}(t) = 0.396 05e^{-4.251 77t} + 0.100 58$.

2) 将国内外普通硅酸盐水泥混凝土中钢筋锈蚀速率时变模型引入对氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀与防腐的研究中, 通过电化学试验尝试建立了氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率的时变模型. 并引入腐蚀电流密度限值, 对氯氧镁水泥混凝土(混凝土中氯离子含量大于钢筋表面氯离子浓度临界值)中钢筋初始锈蚀时间进行计算, 试验结果证明该方法可行的.

3) 通过钢筋腐蚀电流密度分析, S2, S3, S4, S5 和 S6 的钢筋腐蚀电流密度比 S1 分别缩小 6 ~ 10 倍、20 ~ 40 倍、2 ~ 3 倍、50 ~ 80 倍和 16 ~ 50 倍. 通过钢筋锈蚀时变模型分析, S1, S2, S4 和 S6 开始测试时已锈蚀, S3 和 S5 的钢筋初始锈蚀时间 t_b 分别为 1 115 和 2 760 d. 与 S1 相比, S2, S3, S4, S5 和 S6 的混凝土开裂时间 t_c 分别延迟了 345, 2 127, 192, 3 745 和 1 877 d. 验证了氯氧镁水泥混凝土中涂层钢筋应用的可行性、长期稳定性和有效性. 只要找到合适的涂料, 必然能解决西部盐湖地区建筑物使用寿命的问题, 为氯氧镁水泥混凝土开拓新的研究和应用领域.

4) 在推进绿色建筑的大环境下, 解决氯氧镁水泥混凝土的钢筋腐蚀问题, 可使具有绿色节能特色的氯氧镁水泥混凝土的发展具有更大的潜力. 本文钢筋锈蚀速率时变模型基于电化学试验, 为了更好地研究氯氧镁水泥混凝土中钢筋锈蚀速率时变模型, 可结合其他试验方法进行互相验证, 使试验结果更加准确和更具有说服力.

参考文献 (References)

- [1] 余红发. 抗盐卤腐蚀的水泥混凝土的研究现状与发展方向[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(2): 120-128. DOI: 10.3321/j.issn:0454-5648.1999.02.018.
Yu Hongfa. State-of-art and development trend in the study of bitterm-resisting concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 27(2): 120-128. DOI: 10.3321/j.issn:0454-5648.1999.02.018. (in Chinese)
- [2] Qiao Hongxia, Gong Wei, Shi Yingying, et al. Experimental study of magnesium oxychloride cement concrete [J]. *Emerging Materials Research*, 2016, 5(2): 248-255. DOI: 10.1680/jemmr.16.00012.
- [3] Gong Wei, Qiao Hongxia, Wang Penghui, et al. Corrosion of steel bar in the magnesium cement concrete based on the electrochemical method [J]. *Oxidation Communications*, 2016, 39(2A): 2101-2113.
- [4] He P P, Poon C S, Tsang D. Using incinerated sewage sludge ash to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC) [J]. *Construction and*
<http://journal.seu.edu.cn>

- Building Materials*, 2017, **147**: 519-524. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.187.
- [5] Misra A K, Mathur R. Magnesium oxychloride cement concrete [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2007, **30** (3): 239-246. DOI: 10.1007/s12034-007-0043-4.
- [6] Li Zongjin, Chau C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, **37** (6): 866-870. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.03.015.
- [7] 巩位, 乔宏霞, 王鹏辉, 等. 氯氧镁水泥混凝土中钢筋的腐蚀与防护试验研究 [J]. *土木建筑与环境工程*, 2017, **39** (2): 84-91. DOI: 10.11835/j.issn.1674-4764.2017.02.011.
Gong Wei, Qiao Hongxia, Wang Penghui, et al. Experimental analysis of corrosion and protection for steel bar in magnesium oxychloride cement concrete [J]. *Journal of Civil Architectural & Environmental Engineering*, 2017, **39** (2): 84-91. DOI: 10.11835/j.issn.1674-4764.2017.02.011. (in Chinese)
- [8] 李成栋, 余红发. A3 钢在 $MgCl_2$ 溶液中腐蚀行为研究 [J]. *盐湖研究*, 2010, **18** (3): 58-61.
Li Chengdong, Yu Hongfa. Research on corrosion behavior of A3 steel in $MgCl_2$ solution [J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2010, **18** (3): 58-61. (in Chinese)
- [9] 马建慧, 徐锋, 刘伟庆, 等. 保护层厚度对混凝土中钢筋锈蚀的影响 [J]. *混凝土*, 2017 (5): 8-11. DOI: 10.3969/j.issn.1007-0389.2009.02.030.
Ma Jianhu, Xu Feng, Liu Weiqing, et al. Influence of the thickness of concrete cover to the corrosion of the steel in the concrete [J]. *Concrete*, 2017 (5): 8-11. DOI: 10.3969/j.issn.1007-0389.2009.02.030. (in Chinese)
- [10] 乔宏霞, 巩位, 高升, 等. 镁水泥混凝土中钢筋的电化学腐蚀研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2016, **24** (1): 63-69. DOI: 10.11951/j.issn.1005-0299.20160110.
Qiao Hongxia, Gong Wei, Gao Sheng, et al. Electrochemical corrosion of steel bar in the magnesium cement concrete [J]. *Materials Science and Technology*, 2016, **24** (1): 63-69. DOI: 10.11951/j.issn.1005-0299.20160110. (in Chinese)
- [11] Mehta P K. Durability of concrete—fifty years of progress? [C]// *2nd International Conference on the Durability*. Montreal, Canada, 1991: 126.
- [12] Montemor M F, Simoes A M P, Ferreira M G. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel from the fundamentals to the monitoring techniques [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2003, **25** (4): 491-502. DOI: 10.1016/S0958-9465(02)00089-6.
- [13] 牛荪涛. 混凝土结构耐久性与寿命预测 [D]. 北京: 科学出版社, 2003: 7.
- [14] Pour-Ali S, Dehghanian C, Kosari A. Corrosion protection of the reinforcing steels in chloride-laden concrete environment through epoxy/polyaniline- ϵ -amphorsulfonate nanocomposite coating [J]. *Corrosion Science*, 2015, **90**: 239-247. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.10.015.
- [15] Pokorný P, Kouril M. Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete—A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, **132**: 271-289. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.096.
- [16] Fihri A, Bovero E, Al-Shahrani A, et al. Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A review [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **520**: 378-390. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.057.
- [17] 贺鸿珠, 崔玉理, 史美伦, 等. 混凝土中钢筋锈蚀的实时监测 [J]. *建筑材料学报*, 2013, **16** (1): 50-54. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2013.01.009.
He Hongzhu, Cui Yuli, Shi Meilun, et al. Real time monitoring of corrosion of rebar in concrete [J]. *Journal of Building Materials*, 2013, **16** (1): 50-54. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2013.01.009. (in Chinese)
- [18] Andrade C, Alonso C. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method [J]. *Materials and Structures*, 2004, **37** (9): 623-643. DOI: 10.1007/BF02483292.
- [19] Faritov A T, Rozhdestvenskii Y G, Yamshchikova S A, et al. Improvement of the linear polarization resistance method for testing steel corrosion inhibitors [J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, **2016** (11): 1035-1041. DOI: 10.1134/s0036029516110070.
- [20] 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: 浙江大学建筑工程学院, 2012.
- [21] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [D]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 251-252.
- [22] 李超, 李宏男. 考虑氯离子腐蚀作用的近海桥梁结构全寿命抗震性能评价 [J]. *振动与冲击*, 2014, **33** (11): 70-77. DOI: 10.13465/j.cnki.jvs.2014.11.013.
Li Chao, Li Hongnan. Life-cycle seismic performance evaluation of offshore bridge structures considering chloride ions corrosion effect [J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2014, **33** (11): 70-77. DOI: 10.13465/j.cnki.jvs.2014.11.013. (in Chinese)
- [23] 乔宏霞, 巩位, 陈广峰, 等. 基于极化曲线的镁水泥混凝土中钢筋腐蚀试验 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2016, **44** (1): 6-10. DOI: 10.13245/j.hust.160102.
Qiao Hongxia, Gong Wei, Chen Guangfeng, et al. Experimental study on corrosion of steel bar in magnesium cement concrete based on polarization curves [J].

- Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science)*, 2016, **44**(1): 6-10. DOI: 10.13245/j. hust. 160102. (in Chinese)
- [24] Liu T, Weyers R W. Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structures [J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, **28**(3): 365-379. DOI: 10.1016/S0008-8846(98) 00259-2.
- [25] Vu K A T, Stewart M G. Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models [J]. *Structural Safety*, 2000, **22**(4): 313-333. DOI: 10.1016/S0167-4730(00) 00018-7.
- [26] Yalçın H, Ergun M. The prediction of corrosion rates of reinforcing steels in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, **26**(10): 1593-1599. DOI: 10.1016/0008-8846(96) 00139-1.
- [27] 朱志伟. 氯离子侵蚀下带裂缝钢筋混凝土结构耐久性分析方法研究 [D]. 天津: 天津大学建筑工程学院, 2007.
- [28] Li Chun Qing. Reliability based service life prediction of corrosion affected concrete structure [J]. *Journal of Structural Engineering*, 2004, **130**(10): 1570-1577. DOI: 10.1061/(ASCE) 0733-9445 (2004) 130: 10 (1570) .
- [29] Faroz S A, Pujari N N, Ghosh S. Reliability of a corroded RC beam based on Bayesian updating of the corrosion model [J]. *Engineering Structures*, 2016, **126**: 457-468. DOI: 10.1016/j. engstruct. 2016. 08. 003.
- [30] Morris W, Vazquez V M. Corrosion of reinforced concrete exposed to marine environment [J]. *Corrosion Reviews*, 2002, **20**(6): 469-508. DOI: 10.1515/CORREVEV. 2002. 20. 6. 469.
- [31] 迟丽华, 孙艺, 王元战. 钢筋混凝土结构钢筋锈蚀模型及影响因素分析 [J]. 港工技术, 2007, **44**(1): 17-21. DOI: 10.3969/j. issn. 1004-9592. 2007. 01. 007.
- Chi Lihua, Sun Yi, Wang Yuanzhan. Reinforcing bar corrosion models of RC structures and effect factors [J]. *Port Engineering Technology*, 2007, **44**(1): 17-21. DOI: 10.3969/j. issn. 1004-9592. 2007. 01. 007. (in Chinese)
- [32] Funahashi M. Predicting corrosion-free service life of a concrete structure in a chloride environment [J]. *ACI Materials Journal*, 1990, **87**(6): 581-587.
- [33] Rodriguez J, Ortega L M, Casal J, et al. Corrosion of reinforcement and service life of concrete structures [C] // *Proceedings of 7th International Conference on Durability of Building Materials and Components*. London, 1996: 117-126.
- [34] Liu Y P, Weyers R E. Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures [J]. *ACI Materials Journals*, 1998, **95**(6): 675-681.
- [35] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB 50010—2010 混凝土结构设计规范 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [36] 耿欧, 袁迎曙, 蒋建华, 等. 混凝土中钢筋锈蚀速率的时变模型 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2010, **40**(6): 1293-1297. DOI: 10.3969/j. issn. 1001-0505. 2010. 06. 031.
- Geng Ou, Yuan Yingshu, Jiang Jianhua, et al. Time-varying model of steel corrosion in concrete [J]. *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*, 2010, **40**(6): 1293-1297. DOI: 10.3969/j. issn. 1001-0505. 2010. 06. 031. (in Chinese)