

钢筋混凝土实际海洋环境下的腐蚀

刘克^{1,2}, 张杰^{1,3}, 李焰², 于丰铠^{1,3}

(1.中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071;
2.中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580; 3.青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237)

摘要: **目的** 研究钢筋混凝土在实际海洋环境中的腐蚀行为。**方法** 记录浸泡在青岛水域1 a时间内钢筋混凝土表面生物的附着情况, 并通过XRD等测试手段分析海洋环境中的污损生物对混凝土基体表面组分腐蚀行为的影响。通过测试氯离子含量, 监测钢筋在实际海洋环境下的临界氯离子含量, 同时通过动电位极化, 比较钢筋在海水中腐蚀1 a的点蚀电位和极化电阻等电化学参数, 通过SEM观察钢筋表面腐蚀形貌, 监测钢筋的腐蚀情况。**结果** 海洋污损生物导致重金属元素在混凝土表层富集, 钢筋混凝土在实际海洋环境下的临界氯离子含量为0.375%, 钢筋混凝土在实际海洋环境下180 d钝化状态消失, 产生局部腐蚀。**结论** 海水中的生物主要是对混凝土表层的物质产生了影响, 但并未对钢筋的腐蚀产生影响。导致钢筋产生腐蚀的主要因素在于氯离子的渗透。

关键词: 钢筋混凝土; 生物腐蚀; 氯离子; 局部腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.04.016

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)04-0096-09

Corrosion of Reinforced Concrete in Marine Environment

LIU Ke^{1,2}, ZHANG Jie^{1,3}, LI Yan², YU Feng-kai^{1,3}

(1. Key Laboratory of Marine Environment Corrosion and Biofouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. School of Material Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 3. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Pilot Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: The paper aims to research the corrosion behavior of reinforced concrete in real marine environment. In this paper, the attachment of organisms on the surface of reinforced concrete immersed in seawater of Qingdao for one year was recorded, and the influences of fouling organism in marine environment on corrosion of the concrete matrix were tested and analyzed by means of XRD, etc. The critical chloride ion content of rebar in marine environment was monitored by measuring the chloride ion content. Simultaneously, the electrochemical parameters such as pitting potential and polarization resistance of steel

收稿日期: 2019-04-10; 修订日期: 2019-05-05

Received: 2019-04-10; **Revised:** 2019-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(41376003、41006054); 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA13040405)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41376003, 41006054) and Special Program for Strategic Leading Science and Technology of Chinese Academy of Sciences (Class A) (XDA13040405)

作者简介: 刘克(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography: LIU Ke (1993—), Male, Master's degree, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 张杰(1976—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: ZHANG Jie (1976—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: marine corrosion and protection.

bar immersed in seawater for one year was tested by potentiodynamic polarization. The corrosion morphology of rebar was observed by SEM to monitor the corrosion of the rebar. Marine fouling organisms resulted in the enrichment of heavy metal elements; the critical chloride ion content of reinforced concrete in the actual marine environment was 0.375%; the passivation state of reinforced concrete disappeared in the actual marine environment for 180 days, resulting in local corrosion. The organisms in seawater mainly affect the surface material of concrete, but have no effect on the corrosion of rebar. The main reason for the corrosion of rebar is the penetration of chloride ions.

KEY WORDS: reinforced concrete; biological corrosion; chloride ion; local corrosion

钢筋混凝土由于优异的性能，在港口码头等工程被大规模应用^[1]。在海洋环境中，随着时间的延长，钢筋混凝土会受到较为严重的海洋腐蚀^[2]。海洋环境中混凝土的腐蚀包括很多方面，碳化侵蚀^[3]、氯盐腐蚀^[4]、镁盐硫酸盐侵蚀^[5]、生物腐蚀^[6]等。海洋环境中对于钢筋混凝土的腐蚀主要分为两个方面：一方面是对钢筋的腐蚀，主要的腐蚀因素是碳化侵蚀和氯盐腐蚀；另一方面是对混凝土基体的侵蚀，主要的腐蚀因素包括镁盐硫酸盐侵蚀和生物腐蚀。Castro P 等人^[7]通过电化学手段监测了钢筋混凝土在实际海洋中的氯离子腐蚀情况。Veleva L^[8]测试了不同水灰比的钢筋混凝土在实际海洋环境下，以及加速条件下钢筋的氯离子腐蚀情况。De Rincon O.T^[9]检测了不同水灰比的钢筋混凝土在实际海洋环境下不同深度氯离子的渗透，并做了实际海洋条件下钢筋混凝土氯离子渗透的剖面图。Vidal T^[10]通过对钢筋混凝土在硫酸盐中腐蚀的微观结构和微观分析，发现在硫酸盐环境下的腐蚀主要导致脱钙和钙矾石的形成，进而导致混凝土基体强度减弱和体积扩展，形成微观裂缝。Ranjeeta.M^[11]研究了硫酸盐对有无粉煤灰的钢筋混凝土的腐蚀状况，发现添加了粉煤灰的钢筋混凝土比普通混凝土对于硫酸盐的腐蚀有抵抗作用。Azam Yousefi^[12]研究了两种硫杆菌对于砂浆的加速腐蚀，最终因为强酸的腐蚀造成了强度和重量都大幅下降。Jeffrey L. Davis^[13]采用了一种嗜酸性硫氧化细菌和一种嗜中性硫氧化细菌，模拟污水管道中的生物腐蚀，发现混凝土强度的降低主要是因为嗜酸性硫杆菌产生的硫酸渗透到混凝土内部，导致强度降低。从以上科研工作者的研究对象可以看出，目前关于实际海洋下钢筋混凝土的腐蚀研究，往往将两方面割裂开来，或是集中于钢筋的锈蚀，或是集中于混凝土基体的侵蚀，而缺少结合两者进行综合考虑的研究。因此文中通过在实际海洋环境下的挂片研究，将实际海洋环境下两个重要的腐蚀因素（氯离子腐蚀和微生物腐蚀）结合起来，探究了钢筋混凝土在实际海洋条件下 1 年内的腐蚀情况，发现生物对钢筋混凝土结构中的钢筋和混凝土的腐蚀行为都产生了影响。

1 试验

1.1 条件

试验地点位于青岛某海域，试验周期为 1 a（从 2017 年 11 月开始）。资料显示，该时段，海水表面温度在 15°~到 25°范围内波动，表层流动海水的氧溶解度为 8.5 mg/L。海水平均盐度为 3.5%，平均 pH 值为 8.05^[14]。区域代表性的污损生物有海洋细菌、海洋微藻、浒苔、牡蛎、海鞘和藤壶^[15]等等。

1.2 试样制备

试验采用 Q235 钢筋，尺寸为 $\phi 25 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 。将钢筋一个底面焊接上铜导线，露出一个底面，并用不同型号的砂纸逐级打磨至 1000#。采用 P·I.52.5 型的硅酸盐水泥，以 $m_{\text{水泥}} : m_{\text{水}} : m_{\text{石子}} : m_{\text{砂}} = 21.7 : 12.6 : 76 : 43$ 浇筑成 10 cm×10 cm×10 cm 的块状试样。浇筑完成后在室温、相对湿度为 100%的环境下养护 28 d，保证混凝土水化反应彻底完成。将钢筋试样裸露的底面放置在块状试样内部距离试样底部 20 mm 的平面中心，具体结构如图 1 所示。

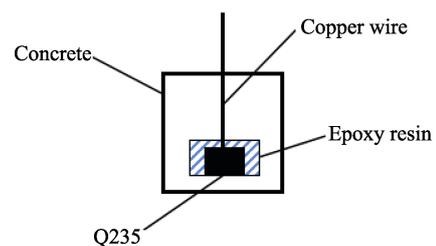


图 1 实际海洋挂样钢筋混凝土结构
Fig.1 Reinforced concrete structure of real ocean sample

1.3 表面污损生物观察

污损生物分为早期的微生物附着以及后期大型生物附着所形成的污损生物群落，所以污损生物观察分为两部分，早期的微细菌以及微藻附着通过拍摄荧光显微照片进行观察，后期大型生物通过拍照进行记录。使用荧光显微镜观察试样表面附着的微生物，需要对试样进行以下处理：首先，在取出样品后，用磷酸盐缓冲液冲洗试样表面的淤泥，随后再将试样浸泡在 2.5%的戊二醛磷酸盐缓冲液中 30~40 min 进行固

定。然后用 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的吡啶橙染色 15 min, 由于吡啶橙染料在光照环境下容易失效, 因此整个染色过程是在避光环境下进行的, 并且要求整个过程在无菌环境中操作^[16]。大型污损生物观察使用拍照记录的方法, 将样品取出后, 用磷酸盐缓冲液冲洗试样表面淤泥, 然后立即拍照记录。

1.4 电化学测量

为了尽可能准确地测量钢筋混凝土在实际海洋条件下的腐蚀状况, 在现场取样之后, 试样浸泡在现场取到的海水中, 在试样取回 2 h 之内, 对试样进行电化学测试。电化学测试采用三电极体系, 石墨板和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极, 所有电化学测试都在由挂样地点取回的新鲜海水中进行。极化曲线的测量选取的电位窗口为 $-250\sim+1000\text{ mV}$ (相对于稳定的开路电位), 扫描速率为 $0.5\text{ mV}/\text{s}$ ^[17]。测量开路电位和动电位极化曲线所使用的仪器为 PARSTAT4000+电化学工作站, 工作电极的面积为 4.9 cm^2 。

1.5 混凝土粉末氯离子和 pH 测量

采用滴定法测试固化混凝土粉末的自由氯离子含量^[18]。用角磨机分别取 0~1、10、20 mm 的混凝土粉末, 通过 200 目筛后, 在 $105^\circ\pm 5^\circ$ 烘箱内烘干 2 h, 冷却至室温备用。用电子天平每个梯度取 5 g (精确到 0.0001 g) 试样粉末, 置于锥形瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水, 而后在电炉上加热煮沸 5 min, 而后冷却静置 24 h, 以快速定量滤纸过滤, 得到滤液。每个梯度取 20 mL 滤液, 置于三个锥形瓶中, 加两滴酚酞, 然后用 6.3% (体积分数) 的稀硝酸滴定至正好无色。滴定前往溶液里加入 10 滴铬酸钾溶液, 然后用 0.0141 mol/L 的硝酸银溶液滴定至产生砖红色沉淀, 且红色不消失。水溶性氯离子含量应该按式 (1) 计算^[19]:

$$W = \frac{C_1 \times V_1 \times 3.545}{M \times V_2 / V_3} \quad (1)$$

式中: W 为硬化混凝土中氯离子占砂浆质量的百分比; C_1 为滴定所用的硝酸银溶液的浓度; V_1 为滴定消耗的硝酸银溶液的体积; M 为砂浆粉末的质量; V_2 为每次滴定所取得滤液的体积; V_3 为浸没粉末所用的蒸馏水的体积。

混凝土的 pH 测量是通过测量混凝土粉末提取液的 pH 得到的。将混凝土粉末提取液煮沸静置 24 h, 取 20 mL 滤液之后, 测量 pH。

1.6 混凝土粉末 XRD 测试

测试仪器为日本 Rigaku D/max-3C 衍射仪, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 测试电压为 40 kV, 测试电流为 30 mA, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 采样点间隔为 0.02° , 采样点总数 3432 个^[20]。

1.7 SEM 观察钢筋锈蚀情况

用扫描电镜表征试验后期 (315、360 d) 钢筋去除腐蚀产物后的腐蚀形貌。将待处理的钢筋按照 GB/T 16545—2015 中的方法浸泡在酸洗液 (500 mL $\text{HCl}+3.5\text{ g}$ 六次甲基四胺配成 1000 mL 酸洗液) 中 10 min, 必要时还要用毛刷清理不易溶解的腐蚀产物^[21]。然后用蒸馏水冲洗试样, 并于 60°C 的烘箱中烘干 24 h 后, 在扫描电镜下进行观察。

2 结果和分析

2.1 表面污损生物的变化

整个试验周期内, 钢筋混凝土试样表面代表性的污损生物更替如图 2 所示。14 d 时, 在整个混凝土表面, 肉眼观察不到大型生物的存在, 主要附着在混凝土表面的微藻有舟形藻、苘柱藻等底栖硅藻类, 但藻类并未形成致密的生物膜, 所以仍能清晰地看到混凝土基体。直到钢筋混凝土在实际海洋中浸泡 60 d 之后 (见图 2c), 混凝土基体已经被絮状物质覆盖, 已经完全看不到混凝土基体了, 但此时其表面仍未附着大型生物, 而是一些生物幼体、孢子和软体动物。180 d (见图 2d) 可以看到整个混凝土表面已经完全被大型生物覆盖, 主要的优势物种主要是丝状藻和海鞘 (主要是菊花状海鞘), 还发现了苔藓虫、草苔虫和甲壳动物类等物种。270d (见图 2e) 可以看到藻类都已经消失了, 整个覆盖混凝土表面的物种已经变成了藤壶, 几乎覆盖了整个混凝土表面。360 d 时, 混凝土表面大部分区域被大型生物贻贝和牡蛎所覆盖。观察发现, 钢筋混凝土在海洋环境中, 2 个月就有藻类的幼体附着上去, 180 d 时各种藻类就会覆盖整个混凝土基体表面, 360 d 时藻类死亡, 而后会有一些常见的贝类生物覆盖在混凝土表面。

在实际海洋挂样的前期阶段, 试样表面附着的污损生物主要是微藻和细菌。早期使用荧光显微镜对试样中心区域附着的微生物进行观察可以揭示很多的信息。不同时期的混凝土试样染色后的荧光照片如图 3 所示。当用 510~550 nm 波长的光照射被染色的细菌与微藻时, 其体内的遗传物质或者蛋白质会被激发出红色荧光, 荧光照片中每一个光点都代表一个微生物个体的存在。

从图 3 可以看出, 14 d 时, 混凝土表面附着的微生物还较少, 整个图片中光点是比较稀疏的, 这与李晓龙等人在实际海洋中观察到的碳钢表面在 14 d 的时间内就形成了致密的微生物膜不同^[22]。混凝土在水化完成后, 表层呈现强碱性, 在浸入海水中 14 d 的时间内, 表层的 pH 还是比较高的, 因此混凝土表面附着的微生物数量比较少。随着时间的延长, 混凝土

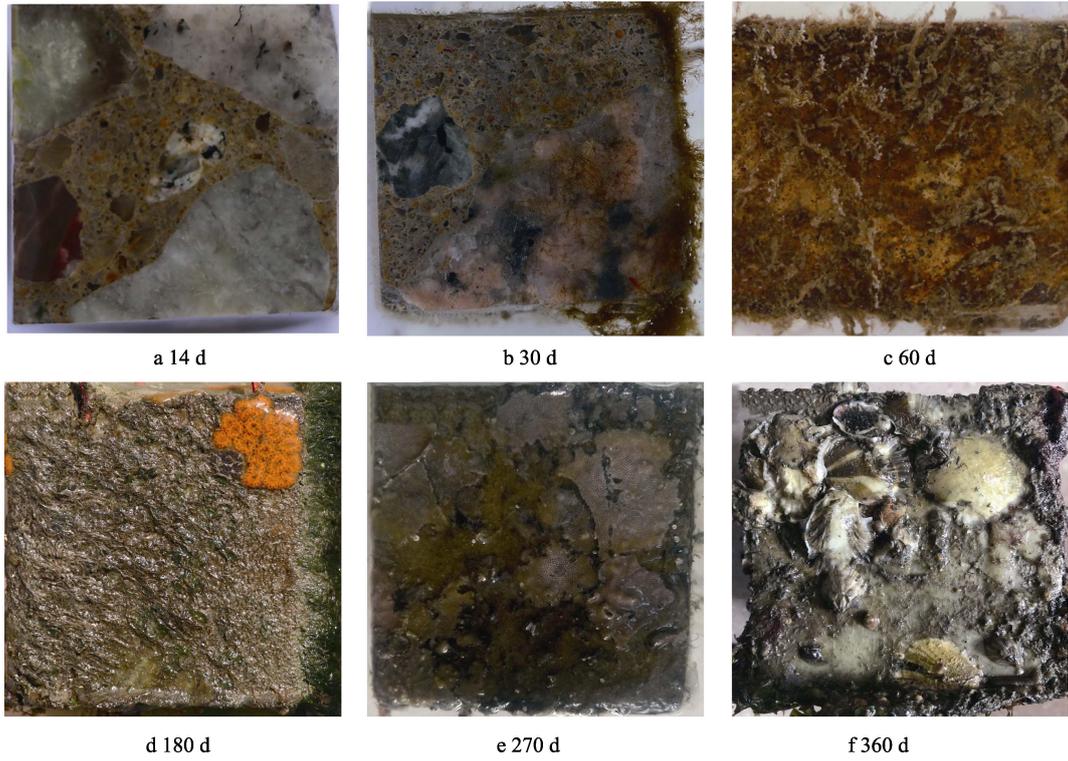


图 2 实际海洋中钢筋混凝土表面宏观照片

Fig.2 Macroscopic photos of reinforced concrete surface in real ocean

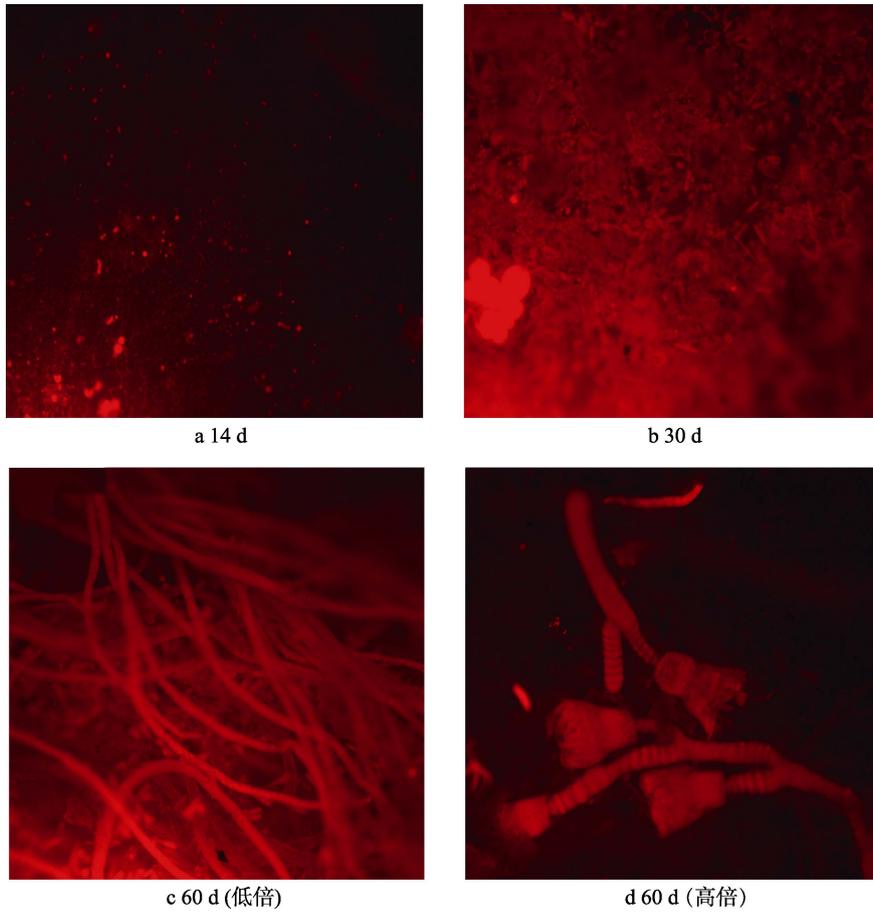


图 3 挂样前期混凝土表面的微生物荧光显微照片

Fig.3 Microfluorescence microphotographs of concrete surface in early stage
a) 14 d; b) 30 d; c) 60 d (low power); d) 60 d (high power)

浸入海水 30 d 后，随着混凝土表层的碱性物质的渗出，混凝土表面几乎全部被微藻和细菌覆盖，光点比较密集。这表明在 30 d 时，混凝土表面已经生成了一层由细菌和微藻组成的生物膜。60 d 后，从荧光显微照片可以看出，此时的混凝土表面已经附着了丝状藻和其他原生生物的幼体，此时的混凝土表面已经有一些大型生物附着在上面了。

经过对为期 1 年的实际海洋混凝土挂样的表面微生物的观察记录可以看出，微生物在 60 d 的时间内，会在混凝土表层形成一层致密的生物膜，而后有大型生物覆盖在上面，大型生物每隔一个季度都会变换一个优势物种，最终有一些贝壳类生物覆盖在上面。这些生物对混凝土表层的物质变化产生很大的影响。同时根据谭志军^[23]等人的研究，生物膜的形成对于氯离子的渗透也会有很大的影响。

2.2 表层混凝土物质变化

通过对每个周期的表层混凝土粉末进行 XRD 分析，取出其中有代表性的物质变化，如图 4 所示。除了主要的物质，图 4a 中 B 代表的物质是溴化亚砷酸钙，化学式为 $Ca_{1.72}As_{0.78}Br_{1.28}$ ；图 4b 中 B 代表的物质是氯化碘化铜，化学式为 $(CuI)_{0.95}(CuCl)_{0.05}$ 。从这两个周期的 XRD 分析测试结果可以看出，海洋生物对于混凝土表层物质的改变主要集中于富集了一

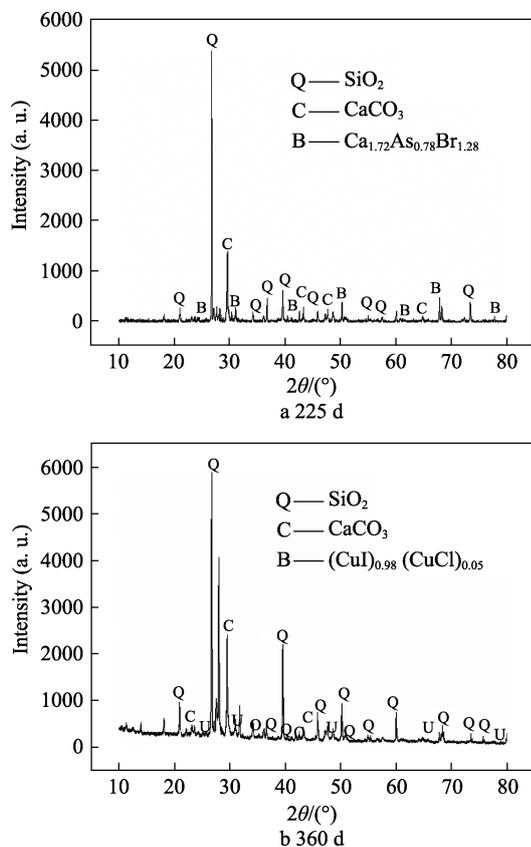


图 4 混凝土表层物质 XRD 分析结果

Fig.4 XRD analysis results of concrete surface materials

些重金属元素和卤族元素形成的盐。除了主要物质二氧化硅外，后期混凝土表层物质的 XRD 测试结果显示，氢氧化钙变成了碳酸钙，而实海挂样的位置处在水线之下，海水中的二氧化碳溶解量很少。碳化进程如此之快主要是由于附着在混凝土表层的藻类植物的呼吸作用产生的二氧化碳导致的。

2.3 氯离子含量和 pH

混凝土水化过程产生的 $Ca(OH)_2$ 会使钢筋表面的 pH 达到 12 以上，长期保持一种稳定的钝化状态，而在腐蚀环境中，氯离子渗透到钢筋表面，破坏钝化膜，导致钢筋发生点蚀。同时混凝土与钢筋界面的 pH 降低，也会导致钝化状态的消失，因此监测氯离子含量和 pH 对钢筋腐蚀状态的影响是比较重要的。1 年周期内，固化混凝土粉末的氯离子含量如图 5 所示，取样周期为：前 30 天，每 14 天一次；第 60~90 天，每 30 天一次；第 135~360 天，每 45 天一次，共 10 次。分别取表层 0~1、10~11、20~21 mm 的混凝土粉末，测试氯离子含量。

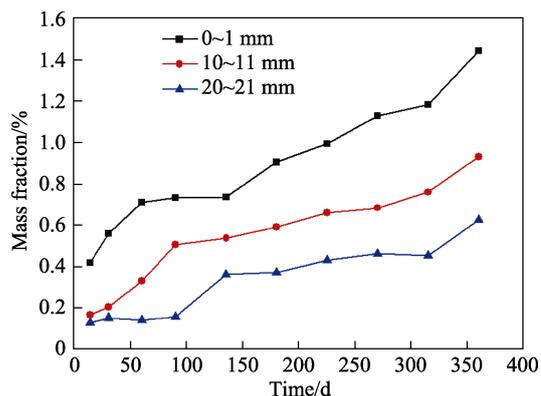


图 5 1 a 周期内混凝土不同深度的氯离子含量随时间的变化

Fig.5 Chloride ion content changes with time at different depths of concrete in 1 a

从图 5 中可以看到，不同深度的氯离子含量都是不断增大的，0~1 mm 最表层的氯离子含量从第一个周期就比另外两个深度高，说明氯离子在表层的扩散比较快，而另外两个深度的氯离子含量是混凝土本身所含有的。10~11 mm 的氯离子在 60 d 的时候，已经受到氯离子扩散的影响，含量已经开始增加。20~21 mm 深度在前 4 个周期（即 90 d 的时间里），自由氯离子的含量都没有变化，说明在前 90 d，20~21 mm 深度自由氯离子的含量并未受外界扩散的影响，所测出的氯离子的含量都是混凝土本身所含有的氯离子。本次实验的所有钢筋试样的混凝土包覆层厚度为 20 mm，因此 20~21 mm 深度的自由氯离子含量对于钢筋的腐蚀影响是比较大的，本实验也以此深度的自由氯离子含量作为临界氯离子含量。对于目前关于自由氯离子占胶凝材料的百分比表示临界氯离子含量

的离散性是比较大的,以这种方式代表临界氯离子含量的范围为 0.1%~2.5%。结合钢筋的极化测试结果,1 a 内钢筋在第 180 天时,钝化状态已经消失。据此判断,临界氯离子浓度应该是 0.375%。

在测试固化混凝土中自由氯离子含量的同时,还监测了每个周期固化混凝土粉末浸出液的 pH 值,如图 6 所示。可以看出,在钢筋混凝土界面附近(即 20~21 mm 和 10~11 mm)的固化混凝土粉末浸出液的 pH 在 1 a 的时间内,一直保持着比较高的数值,到实验最后一个周期即 360 d 时,这两个深度的 pH 仍然保持在 12.3 以上。这说明钢筋钝化状态的消失与混凝土界面 pH 的降低无关,因为钢筋混凝土界面的 pH 一直保持比较高的状态。钢筋钝化状态的消失,只能是由氯离子破坏钢筋钝化膜造成的。

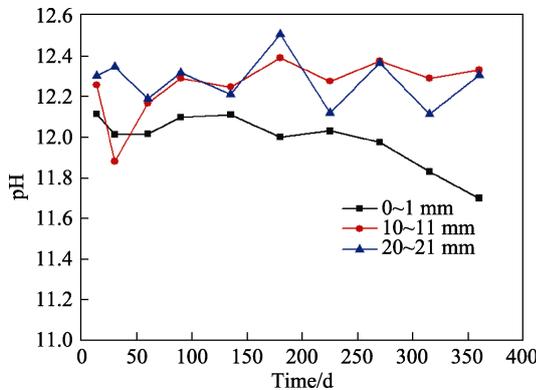


图 6 1 a 周期内混凝土不同深度的 pH 含量随时间的变化
Fig.6 pH changes with time at different depths of concrete in 1 a

同时可以看到,混凝土表层 0~1 mm 内的 pH 经过 1 a 的时间,降低到了 11.7。pH 值的降低是有多方面原因的,其中最主要的原因是混凝土表层的碳化。还监测了每个周期混凝土表层的物质变化,XRD 结果如图 7 所示。分别对比了第 14 天和 315 天表层物质的 XRD 结果,可以看到,前期的表层物质还是含有很多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,而第 315 天很多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰已经消失,取而代之的是明显的 CaCO_3 的特征峰。

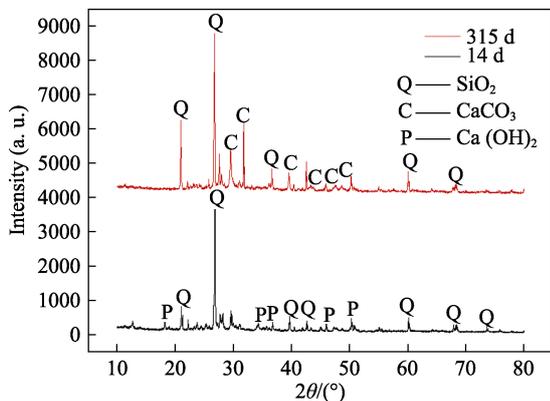


图 7 14 d 和 315 d 的 XRD 结果对比
Fig.7 XRD results of 14 d and 315 d

这说明在经过 315 d 后,混凝土表面受到了碳化的影响,这也很好地解释了混凝土表层 pH 降低的现象。

2.4 钢筋混凝土的电化学测试结果

1 a 周期内,钢筋混凝土实际海洋腐蚀挂样的极化曲线如图 8 所示。从图 8a 可以看到,前 135 d 的 5 次动电位极化均出现了钝化区,说明了前 135 d 钢筋在混凝土中一致处于钝化状态。同时,从 14~135 d,稳定钝化区的范围一直在减小,说明随着海水中腐蚀性物质(主要是氯离子)的侵蚀,钢筋在混凝土中的腐蚀倾向随着时间不断增大。从第 180 天开始,钢筋的钝化消失了,180~360 d 内的 5 次测试,钝化均消失了,极化曲线显示钢筋出现活化腐蚀。

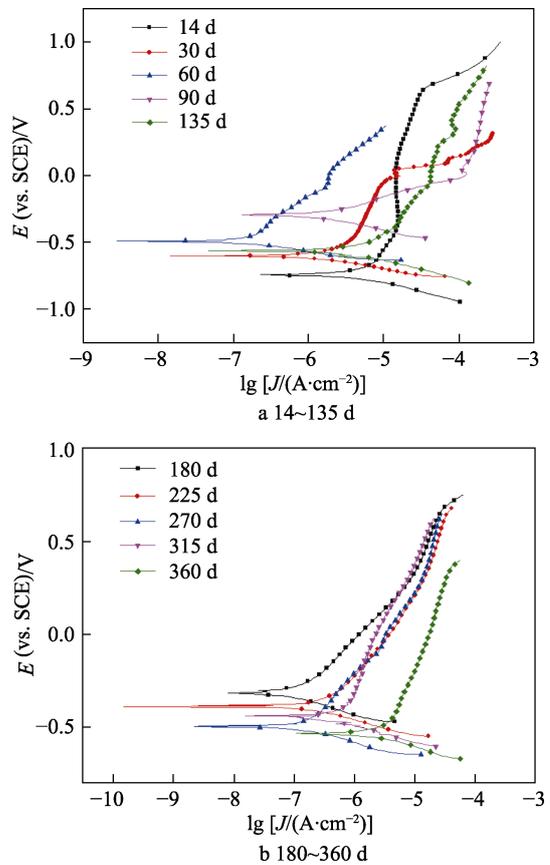


图 8 1 a 周期内 10 次取样极化曲线测试结果
Fig.8 Test result of 10 potentiodynamic polarization curves in 1 a

10 次动电位极化曲线的自腐蚀电位如图 9 所示。电位大致呈现先上升后下降的趋势,前期主要是随着微生物和大型生物(主要是微藻和大型藻类)在混凝土表面的附着,形成了生物膜,对氯离子等侵蚀性离子的扩散和渗透产生了阻碍,对钢筋产生了保护作用。后期随着钢筋界面的氯离子含量不断增加,钝化膜被破坏,钢筋腐蚀倾向越来越大,因此电位不断降低。

处于钝化状态的 5 次极化曲线的拟合数据见表 1,可以看到,维钝电流随时间增大,到 135 d 时,

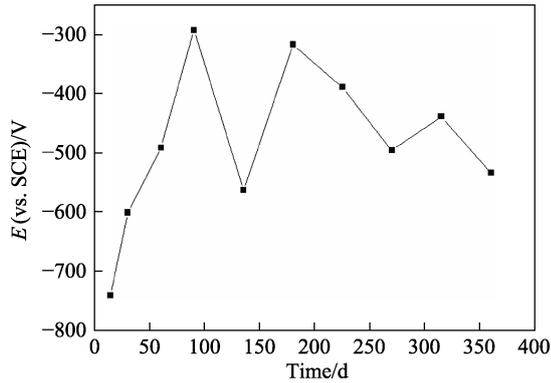


图9 钢筋的自腐蚀电位

Fig.9 Self-corrosion potential of reinforcement bars

维钝电流密度 (J_{mpc}) 已经增加到 $4.2039 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 而稳定钝化区 (E_{spa}) 从一开始的 445.2 mV 降低到了 69.21 mV。说明随着时间的推移, 钢筋的钝化状态虽然没有消失, 但是钢筋确实是受到了侵蚀, 直到 180 d 时, 钢筋钝化状态消失。钝化消失后, 5 次动电位极化曲线的拟合数据见表 2, 可以看到, 极化电阻 (R_p)

和自腐蚀电流 (J_{corr}) 正好呈相反的变化趋势。极化电阻呈现出逐渐减小的趋势, 数量级从 10^6 降低到了 10^4 , 降低了 2 个数量级; 而自腐蚀电流呈现出逐渐增大的趋势, 数量级从 10^{-8} 增大到 10^{-7} , 增加了 1 个数量级。在阴阳极的塔菲尔斜率方面, 阴极塔菲尔斜率变化并不大, 阳极塔菲尔斜率逐渐增大, 说明随着时间的延长, 阳极反应的控制地位逐渐增强。阳极反应越快, 说明随着氯离子浓度逐渐增大, 阳极区的腐蚀阻力逐渐减小, 腐蚀逐渐加重。通过极化电阻和极化自腐蚀电流的变化, 说明随着时间的延长, 钢筋的腐蚀逐渐加重。

2.5 腐蚀形貌分析

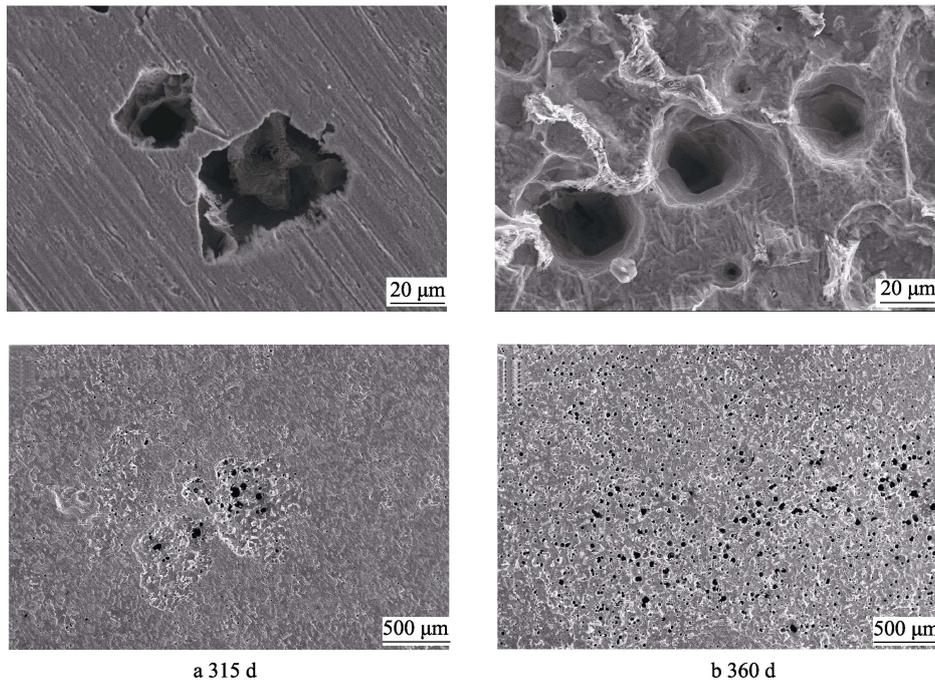
钢筋混凝土实海挂样最后两个周期 (即 315 d 和 360 d) 取回样品, 将里面的钢筋样品取出, 去除腐蚀产物后的 SEM 形貌如图 10 所示。从腐蚀形貌可以看到, 钢筋试样发生了局部腐蚀。

从图 10a 低倍的点蚀形貌照片可以发现, 点蚀孔周围还可以看到预先处理样品时留下的划痕, 而图

表 1 14~135 d 的 5 次动电位极化曲线的拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of 5 potentiodynamic polarization curves from 14~135 d

时间/d	E_{corr}/mV	E_{cpp}/mV	E_{opp}/mV	$J_{mpc}/(\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{spa}/mV
14	-740.5	-336.1	119.1	1.445	445.2
30	-600.4	-1.89	51.2	1.407	53.09
60	-490.3	-66.4	29.7	0.182 27	96.1
90	-291.35	33.6	112	11.1444	78.4
135	-562.41	-25.5	43.71	4.2039	69.21



a 315 d

b 360 d

图 10 不同时期钢筋表面的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphology of steel bars in different times

表 2 180~360 d 的 5 次动电位极化曲线的拟合参数
Tab.2 Fitting parameters of 5 potentiodynamic polarization curves from 180~360 d

时间/d	$R_p/(\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-8} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	b_a/mV	b_c/mV	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
180	13.82	1.882	203.71	-106.16	-315.6
225	6.11	4.253	214.21	-92.13	-387.8
270	7.876	3.301	269.9	-100.4	-494.8
315	3.456	7.523	405.7	-89.22	-437.5
360	0.540 43	48.1	379.86	-107.96	-532.5

10c 的点蚀孔周围则看不到这些划痕, 表面的金属都剥落了。从高倍数的形貌图也可以看出, 在 315 d 时, 局部腐蚀只发生在局部区域, 只有一两个区域存在很多较大的点蚀孔。而经过了 45 d 后, 随着局部腐蚀的发展, 整个区域内都能看到密集的腐蚀孔。说明此时钢筋的钝化状态已经完全消失, 钢筋处于活化腐蚀的状态。

3 结论

1) 钢筋混凝土表面附着的生物对钢筋混凝土腐蚀的影响主要表现为混凝土表层物质的改变, 即导致重金属元素与卤族元素形成盐, 在混凝土表层的富集。此外藻类植物呼吸作用产生二氧化碳, 极易导致混凝土表层物质的碳化, 混凝土表面的 pH 降低。

2) 1 a 周期内, 随着氯离子的不断渗透, 随着时间的延长, 钢筋的钝化状态消失。实验测得在实际海洋环境下, 水灰比为 0.58 的钢筋混凝土的临界氯离子含量为 0.375%, 钢筋脱钝时间为 180 d。

3) 随着氯离子对钢筋钝化膜的破坏, 钢筋表面的腐蚀状态为局部腐蚀, 并且随着时间的推移, 局部腐蚀逐渐加重。

致谢 本论文的实验部分的资金来源于国家自然科学基金(41376003、41006054)和中科院战略先导科技专项(A类 XDA130404405), 实验部分的混凝土试块由武汉理工大学材料科学与工程学院的水中和教授、余睿研究员提供, 在此表示感谢。

参考文献:

[1] 徐强, 詹树林, 张启龙, 等. 海洋工程钢筋混凝土纳米硅渗透型防护剂的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2014, 28(6): 444-447.
XU Qiang, ZHAN Shu-lin, ZHANG Qi-long, et al. Preparation and Properties of Nano-silicone Marine Reinforced Concrete Permeable Protective Coating[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(6): 444-447.

[2] 吴庆令. 海洋环境钢筋混凝土受弯构件的耐久性与寿命预测[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
WU Qing-ling. Flexural RC Components Exposed to Marine Environments: Durability and Life Prediction[D].

Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.

[3] 禹智涛, 韩大建. 既有钢筋混凝土桥梁碳化可靠度评估方法[J]. 华南理工大学学报, 2004, 32(2): 51-53.
YU Zhi-tao, HAN Da-jian. Method of Carbonization Reliability Assessment for Existing Reinforced Concrete Bridges[J]. Journal of South China University of Technology, 2004, 32(2): 51-53.

[4] 宋立元. 海洋钢筋混凝土结构氯离子腐蚀耐久性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
SONG Li-yuan. Chloride Ion Corrosion Durability of Marine Reinforced Concrete Structure[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.

[5] 梁咏宁, 袁迎曙. 受硫酸盐腐蚀混凝土与钢筋黏结性能的研究[J]. 混凝土, 2008(2): 20-24.
LIANG Yong-ning, YUAN Ying-shu. Test Study on Bond Behavior of Corroded Concrete and Steel Bars[J]. Concrete, 2008(2): 20-24.

[6] 韩静云, 戴超, 郜志海, 等. 混凝土的微生物腐蚀[J]. 材料导报, 2002, 16(10): 42-44.
HAN Jing-yun, DAI Chao, GAO Zhi-hai, et al. Microorganism Corrosion of Concrete[J]. Materials Review, 2002, 16(10): 42-44.

[7] CASTRO P, WEVA L, BALANCIM M. Corrosion of Reinforced Concrete in a Tropical Marine Environment and in Accelerated Tests[J]. Construction and Building Materials, 1997, 11(2): 75-81.

[8] PECH-CANUL M A, CASTRO P. Corrosion Measurements of Steel Reinforcement in Concrete Exposed to a Tropical Marine Atmosphere[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 491-498.

[9] CASTRO P, DERINCONB O T, PAZINIC E J. Interpretation of Chloride Profiles from Concrete Exposed to Tropical Marine Environments[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 529-537.

[10] VIDAL T, CASTEL A, FRANCOIS R. Analyzing Crack Width to Predict Corrosion in Reinforced Concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34: 165-174.

[11] RANJEETA M, MALLIKARJUN B, DILIPKUMAR S G O. To Study the Behavior of Concrete with and without Fly Ash When Subjected to Sulphate Attack[J]. International Journal for Scientific Research & Development, 2015, 4(5): 659-663.

[12] AZAM Y, ALI A, PARISA H. Accelerated Biodegradation of Cured Cement Paste by Thiobacillus Species under

- Simulation Condition[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 86: 317-326.
- [13] JEFFREY L D, DANA N, KAMERON S, et al. Analysis of Concrete from Corroded Sewer Pipe[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1998, 42: 75-84.
- [14] 汪江伟. 海洋污损生物环境下巧质层对 Q235 碳钢腐蚀行为影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
WANG Jiang-wei. Corrosion Behavior of Q235 Carbon Steel under the Marine Fouling Biological Environment[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [15] 马士德, 王在东, 赵杰, 等. 海洋污损生物对海工混凝土工程腐蚀性分析[J]. *广西科学院学报*, 2015, 31(3): 209-213.
MA Shi-de, WANG Zai-dong, ZHAO Jie, et al. Effects of Fouling Organisms on the Corrosion of Marine Concrete[J]. *Journal of Guangxi Academy of Sciences*, 2015, 31(3): 209-213.
- [16] 刘海霞. 内锈层微生物对碳钢腐蚀行为的影响研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
LIU Hai-xia. The Influence on Corrosion Behavior of Carbon Steel by Bacteria Isolated from Inner Rust Layer[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [17] 苏本泽. 海工钢筋混凝土构件的腐蚀与防护研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
SU Ben-ze. Corrosion and Protection of Marine Reinforced Concrete Structure[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [18] 牛乐. 焙烧水滑石对氯离子存在下钢筋腐蚀行为的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
NIU Le. Effect of Calcined Hydrotalcite (CLDH) on the Corrosion of Rebar by Chloride[D]. Beijing: Beijing University Of Chemical Technology, 2010.
- [19] JGJ/T 322—2013, 混凝土中氯离子含量检测技术规程[S].
JGJ/T 322—2013, Technical Specification for Test of Chloride Ion Content in Concrete[S].
- [20] 李艳凤. 新型双杂原子 Ti-V-β 沸石的合成与性能研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2008.
LI Yan-feng. Synthesis and Properties of a New Type of ti-v-β Zeolite[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2008.
- [21] 邢东伦, 何积铨, 吴博, 等. 不同表面状态下钢筋的腐蚀行为研究[J]. *腐蚀与防护*, 2007, 27(7): 325-327.
XING Dong-lun, HE Ji-quan, WU Bo, et al. Corrosion Behaviors of Rebars with Different Surface States[J]. *Corrosion and Protection*, 2007, 27(7): 325-327.
- [22] 李晓龙, 张杰, 张鑫, 等. 海洋污损生物的附着对 Q235 碳钢表面阴极保护钙质沉积层形成的影响[J]. *材料工程*, 2018, 46(6): 88-94.
LI Xiao-long, ZHANG Jie, ZHANG Xin, et al. Effect of Marine Fouling Organisms Adhesion on Formation of Calcareous Deposits Formed by Cathodic Protection on Surface of Q235 Carbon Steel[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(6): 88-94.
- [23] 谭智军. 海洋生物膜对海洋混凝土抗氯离子渗透性的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
TAN Zhi-jun. Effects of Marine Biofilm on Anti-chloride Permeability of Marine Concrete[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.