

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2016.02.011

## 拉伸疲劳对钢筋锈蚀临界氯离子浓度的影响

钱霞<sup>1,2</sup>, 蒋林华<sup>2</sup>, 朱承龙<sup>2</sup>, 徐宁<sup>3</sup>, 张研<sup>2</sup>, 储洪强<sup>2</sup>

(1. 金陵科技学院建筑工程学院, 江苏 南京 211169;  
2. 河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098; 3. 南京水利科学研究院, 江苏 南京 210024)

**摘要:** 采用不同应力水平和次数对 Q235 钢筋进行拉伸疲劳试验, 在饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  模拟液中, 采用自腐蚀电位法和电化学阻抗谱法测定钢筋锈蚀的临界氯离子浓度, 同时通过扫描电镜观察拉伸疲劳作用引起的钢筋显微结构变化。结果表明: 在拉伸疲劳作用下, 钢筋锈蚀的临界氯离子浓度随着拉伸疲劳应力水平的增大和疲劳次数的增加而减小; 拉伸疲劳会使钢筋晶粒细化, 晶界、相界增多, 并且随着拉伸疲劳应力水平的增大和疲劳次数的增加, 这种变化就越明显; 钢筋晶粒的细化以及晶界的增多会引发短路扩散, 降低钢筋锈蚀的临界氯离子浓度。

**关键词:** 拉伸疲劳; 钢筋锈蚀; 临界氯离子浓度; 自腐蚀电位; 电化学阻抗谱; SEM

**中图分类号:** TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2016)02-0160-06

## Influence of tensile fatigue on chloride threshold level for corrosion of reinforcing steels

QIAN Xia<sup>1,2</sup>, JIANG Linhua<sup>2</sup>, ZHU Chenglong<sup>2</sup>, XU Ning<sup>3</sup>, ZHANG Yan<sup>2</sup>, CHU Hongqiang<sup>2</sup>

(1. Architectural Engineering Institute, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China;  
2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China;  
3. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, China)

**Abstract:** A tensile fatigue experiment was conducted on Q235 reinforcing steels with different stress levels and fatigue cycles. The steels were soaked in a saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution, and the chloride threshold level (CTL) for corrosion of reinforcing steels was detected by combining the open-circuit potential with electrochemical impedance spectroscopy. The changes of microstructure caused by the tensile fatigue were observed with a scanning electron microscope (SEM). The results show that the CTL of steels decreased with the increase of the stress level and fatigue cycles. The grains of the steels became finer and the amounts of grain boundaries and phase boundaries increased after tensile fatigue. This change became more significant with the increase of the stress level and fatigue cycles. The refinement of grains and increase of the amount of grain boundaries will cause short-circuit diffusion and reduce the CTL of steels.

**Key words:** tensile fatigue; reinforcing steel corrosion; chloride threshold level (CTL); corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ); electrochemical impedance spectroscopy (EIS); SEM

氯盐引起的钢筋腐蚀被认为是导致钢筋混凝土结构耐久性不足的重要原因。当钢筋表面的氯离子浓度达到某一定值时, 钢筋表面钝化膜破裂, 腐蚀开始<sup>[1]</sup>, 这个定值即为临界氯离子浓度(chloride threshold level, CTL)。临界氯离子浓度是钢筋混凝土结构耐久性研究中的一个重点, 是其寿命预测的一个重要参数<sup>[2]</sup>。

在沿海地区, 钢筋混凝土结构在服役过程中不仅遭受氯离子的侵蚀, 同时还要承受风荷载、波浪荷载以及车辆荷载等疲劳荷载作用, 因此需要开展疲劳作用对钢筋锈蚀临界氯离子浓度影响的研究工作。蒋金洋等<sup>[3]</sup>研究了弯曲疲劳荷载作用下混凝土的抗氯离子扩散性能。王彩辉等<sup>[4]</sup>从实验和理论角度系统研究了

收稿日期: 2015-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(51278167)

作者简介: 钱霞(1983—), 女, 江苏海安人, 讲师, 硕士, 主要从事混凝土耐久性研究。E-mail: wallet@jit.edu.cn

在动态荷载作用下,氯离子在砂浆中的传输性能。有关疲劳作用对钢筋锈蚀临界氯离子浓度影响的研究较少,河海大学在这方面做了一些工作,研究发现:压缩疲劳作用下,在一定的应力水平和疲劳次数范围内,钢筋锈蚀临界氯离子浓度呈现先增后减的趋势,与临界氯离子浓度对应的腐蚀电流范围也有所降低;弯曲疲劳作用使钢筋晶粒细化,钢筋腐蚀的临界氯离子浓度随着疲劳次数的增加而降低<sup>[5-6]</sup>。混凝土采用钢筋配筋可以提高抗拉性能,然而关于拉伸疲劳作用对钢筋锈蚀临界氯离子浓度影响的文献尚未见公开报道,因此迫切需要开展拉伸疲劳作用对钢筋锈蚀临界氯离子浓度影响的研究,探明拉伸疲劳作用对混凝土中钢筋 CTL 的影响机理以指导相关工程生产实践。

1 试验方法

1.1 拉伸疲劳试验

取直径 10 mm 的 Q235 钢筋,加工成 600 mm 长的钢棒,并采用 ST 法(sandblasted steel)加工,即依次用 150 号、400 号、600 号、800 号和1 000号砂纸打磨光滑。将打磨光滑的钢筋采用 MTS-810 疲劳试验机进行疲劳试验,应力水平采用屈服强度的0.6 倍、0.7 倍和 0.8 倍,循环特征值均为 0.1,加载频率为 10 Hz,加载方式为正弦曲线,具体试验参数见表 1。

1.2 电化学试验

疲劳试验结束后,将钢筋制成试验电极。采用饱和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液作为混凝土模拟溶液,把钢筋试样浸泡于模拟液中钝化 1 周后,开始向各组模拟液添加 NaCl,每 48 h 的 Cl<sup>-</sup>添加量为 0.01 mol/L,每次添加前测试模拟液 pH 和钢筋试样的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  及电化学阻抗谱 EIS。

电化学试验由 PARSTAT 2273 型电化学工作站完成,钢筋的  $E_{\text{corr}}$  采用  $E_{\text{corr}}$  vs time 标准模板测试;EIS 采用 DefaultSS 标准模板测试,测试的频率范围为 10 mHz~100 kHz,阻抗信号采用 5 mV 的正弦波,对数扫描点取 40 个。

2 试验结果及分析

2.1 自腐蚀电位

钢筋的自腐蚀电位是在开路情况下体系的混合电位,自腐蚀电位越小,钢筋越容易发生腐蚀。在碱性模拟液中,自腐蚀电位大小的变化可以判断钢筋的起始腐蚀情况<sup>[7]</sup>。图 1 为饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中钢筋自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  随氯离子浓度变化的关系曲线。整体来看,随着氯离子的添加,自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  不断负移,表明钢筋的钝化膜逐渐被氯离子破坏;一旦 Cl<sup>-</sup>添加量达到某一值, $E_{\text{corr}}$  出现明显负移,即“跃变”。 $E_{\text{corr}}$  “跃变”所对应的总氯离子浓度即为钢筋腐蚀的 CTL<sup>[8]</sup>。由图 1 可得出各组钢筋 G0、G6-1、G6-3、G6-5、G7-1、G7-3、G7-5、G8-1、G8-3 和 G8-5 所对应的 CTL 分别为 0.05 mol/L、0.04 mol/L、0.04 mol/L、0.04 mol/L、0.03 mol/L、0.03 mol/L、0.02 mol/L、0.02 mol/L、0.01 mol/L 和 0.01 mol/L,并且可以发现钢筋发生腐蚀时,其自腐蚀电位处于-500~-400 mV 区间内。

2.2 电化学阻抗谱

图 2 为饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中不同钢筋试样随氯离子浓度变化的 Nyquist 演变趋势。横坐标  $Z'$  表示阻抗实部,纵坐标  $Z''$  表示阻抗虚部。拓扑理论认为,同一试件在不同时间拓扑结构发生变化,则表明该试件内的

表 1 钢筋拉伸疲劳试验具体试验参数

Table 1 Experimental parameters of tensile fatigue test of reinforcing steels

| 编号   | 应力水平 | 循环特征值 | 疲劳次数/万次 |
|------|------|-------|---------|
| G0   | 0    | 0     | 0       |
| G6-1 | 0.6  | 0.1   | 1       |
| G6-3 | 0.6  | 0.1   | 3       |
| G6-5 | 0.6  | 0.1   | 5       |
| G7-1 | 0.7  | 0.1   | 1       |
| G7-3 | 0.7  | 0.1   | 3       |
| G7-5 | 0.7  | 0.1   | 5       |
| G8-1 | 0.8  | 0.1   | 1       |
| G8-3 | 0.8  | 0.1   | 3       |
| G8-5 | 0.8  | 0.1   | 5       |

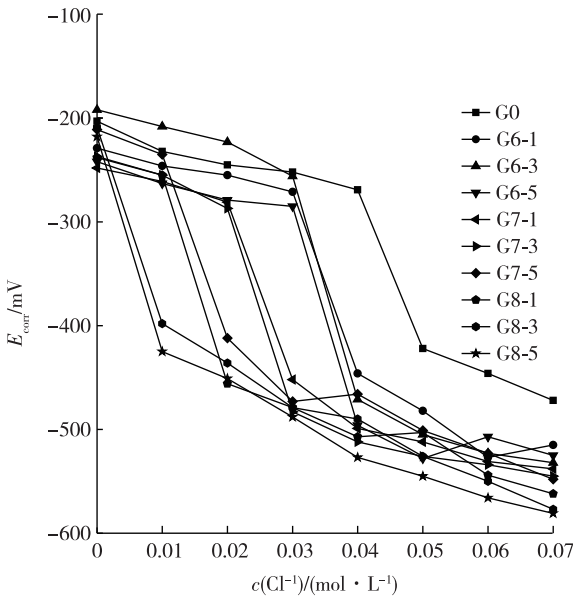


图 1 钢筋  $E_{\text{corr}}$  随  $\text{Cl}^-$  添加量演变趋势

Fig. 1 Variation of  $E_{\text{corr}}$  of reinforcing steels with  $\text{Cl}^-$  quantity

Figure 1 shows the variation of the self-corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  of reinforcing steels with the chloride ion concentration  $c(\text{Cl}^-)$ . The y-axis represents  $E_{\text{corr}}/\text{mV}$  and the x-axis represents  $c(\text{Cl}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ . The curves show that as the chloride ion concentration increases, the self-corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  decreases (becomes more negative). A sharp drop in  $E_{\text{corr}}$  indicates the onset of corrosion (CTL). The CTL values for the different steel samples are: G0 (0.05 mol/L), G6-1 (0.04 mol/L), G6-3 (0.04 mol/L), G6-5 (0.04 mol/L), G7-1 (0.03 mol/L), G7-3 (0.03 mol/L), G7-5 (0.02 mol/L), G8-1 (0.02 mol/L), G8-3 (0.01 mol/L), and G8-5 (0.01 mol/L).

物理过程已发生质变<sup>[9]</sup>。李岩<sup>[10]</sup>认为利用阻抗谱的拓扑特性可以准确、快速地判断钢筋腐蚀的开始。由图2可以发现,随着 $\text{Cl}^-$ 的逐级加入,容抗弧的半径逐渐变小,说明界面处的电化学反应加剧;而当容抗弧的半径出现临界值,即“跃变”时,也就是发生拓扑结构变化,说明钢筋钝化膜被氯离子“击穿”,钢筋开始腐蚀。

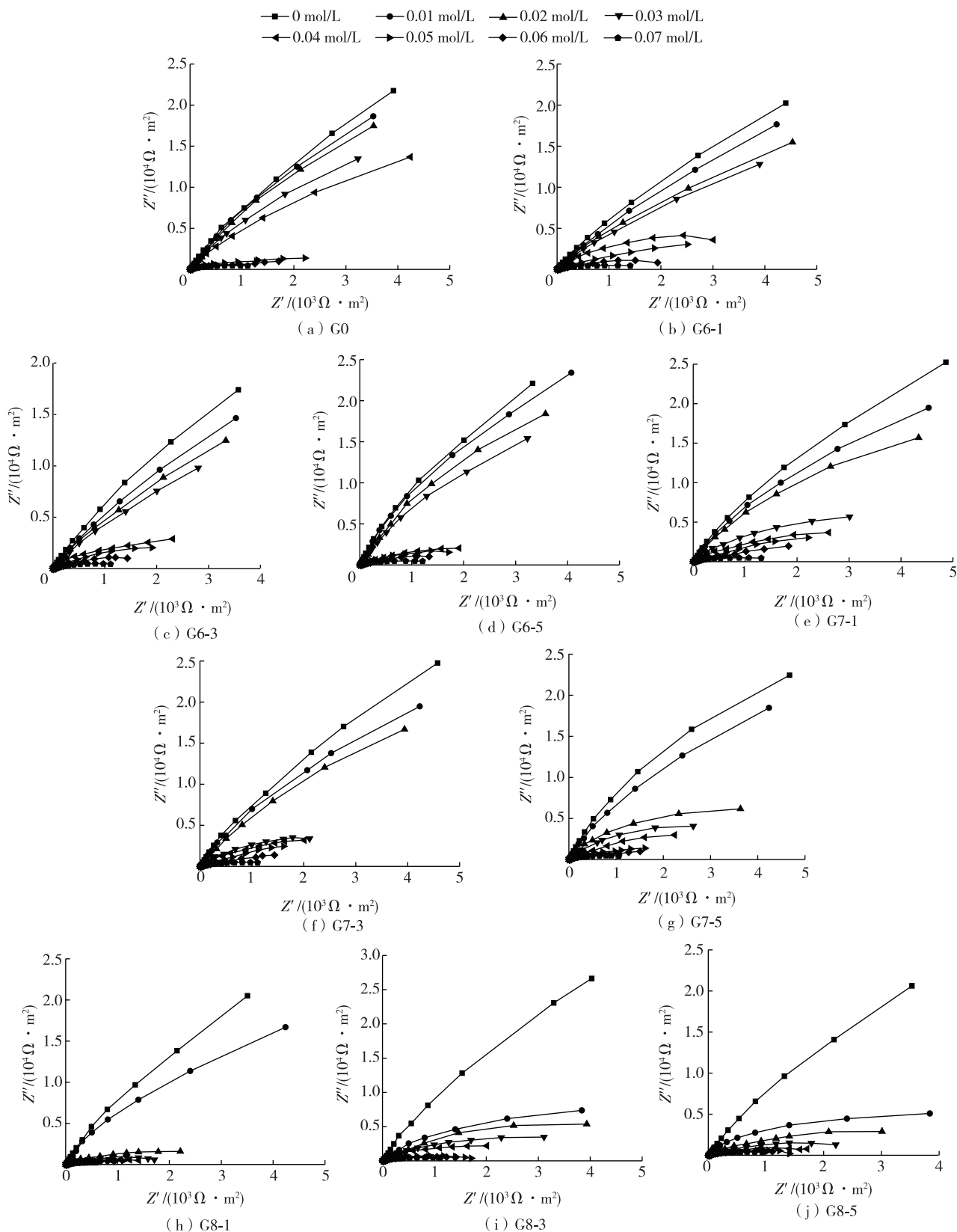


图2 钢筋 Nyquist 图谱随  $\text{Cl}^-$  浓度的变化趋势

Fig. 2 Variation of Nyquist chart of reinforcing steels with  $\text{Cl}^-$  quantity

由于 Nyquist 图的低频区 (100 mHz ~ 10 Hz) 对应的是钢筋/模拟液界面处的电化学反应, 因此为得到较理想的电荷转移电阻, 选取低频区的电化学阻抗谱数据进行等效电路拟合。采用的等效电路<sup>[11-12]</sup>如图 3 所示, 其中  $R_s$  是电解质电阻;  $C_f$  和  $R_f$  是高频时间常数, 与钢筋表面钝化膜有关;  $C_{dl}$  和  $R_{ct}$  是低频时间常数, 与钢筋/电解液界面处的电化学反应有关。利用 ZsimpWin 软件拟合得到电荷转移电阻  $R_{ct}$ , 即极化电阻  $R_p$ , 带入 Stern-Geary 公式(式(1)), 计算出腐蚀电流密度  $I_{corr}$ , 并将腐蚀电流密度与氯离子浓度绘制成曲线, 如图 4 所示。

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

式中:  $I_{corr}$ ——腐蚀电流密度,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $B$ ——常数, 取值为 26 mV。

从图 4 可以看出腐蚀电流密度随着  $\text{Cl}^-$  添加量的增加而增大。当  $\text{Cl}^-$  添加到某一浓度时, 腐蚀电流密度  $I_{corr}$  发生“跃变”, 与自腐蚀电位的突降和容抗弧半径的突变相似,  $I_{corr}$  的“跃变”也意味着钢筋表面钝化膜的破坏<sup>[13]</sup>, 标志着钢筋活性腐蚀的开始。因此根据  $I_{corr}$  的“跃变”可以得到各钢筋试样 G0、G6-1、G6-3、G6-5、G7-1、G7-3、G7-5、G8-1、G8-3、G8-5 的 CTL 分别为 0.05 mol/L、0.04 mol/L、0.04 mol/L、0.04 mol/L、0.03 mol/L、0.03 mol/L、0.02 mol/L、0.02 mol/L、0.01 mol/L 和 0.01 mol/L, 并且由图 4 可以发现钢筋发生腐蚀时腐蚀电流密度处于 0.15~0.25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  区间内。

### 2.3 SEM 分析

金相组织是指金属组织中化学成分、晶体结构以及物理性能相同的组成, 反映了金属或合金的内部结构特征。金属所处的外部环境或内部条件发生改变时, 其金相组织也会受到影响<sup>[14]</sup>。使用扫描电镜拍摄钢筋截面的 SEM 照片, 图 5 为经受拉伸疲劳作用后钢筋的截面 SEM 照片。由金相组织图以及 SEM 照片可知: 图中深色部分, 呈不规则多边形的为铁素体组织, 主要是由碳在  $\alpha$  铁中的固溶体形成; 图中颜色较亮, 无固定形状的为珠光体组织, 珠光体是铁素体片和渗碳体片交替排列的层状显微组织。

对比各组钢筋的 SEM 照片可以发现, 钢筋的金相组成并没有发生变化, 仍为铁素体和珠光体, 说明拉伸疲劳作用不会改变 Q235 钢筋的金相组成。但铁素体和珠光体组织的大小发生了变化: 随着疲劳程度的增加, 铁素体和珠光体的晶粒逐渐减小, 珠光体组织逐渐变得细长, 晶界和相界明显增多, 并且随着疲劳次数和应力水平的增加, 这种变化越显著。这说明拉伸疲劳作用会使钢筋晶粒发生细化, 晶界和相界增加, 并随着疲劳作用程度的加剧这种变化会越来越显著。

通常情况下, 固体中的扩散以体扩散实现为主, 但在晶界、位错处会发生短路扩散, 由于短路扩散所需激活能远小于体扩散, 所以短路扩散的速度要远大于体扩散<sup>[15]</sup>。拉伸疲劳作用会促使钢筋的晶粒细化、晶界和相界增多。钢筋晶粒的细化以及晶界、相界的增多会给氯离子向钢筋内部扩散提供更多的通道, 发生短路扩散效应, 使得氯离子更容易进入钢筋使其发生锈蚀, 所以拉伸疲劳作用会使钢筋更容易发生锈蚀。

## 3 结 论

a. 在混凝土模拟溶液中, 自腐蚀电位法和电化学阻抗谱法测得的钢筋锈蚀的临界氯离子浓度的结果是一致的; 钢筋开始锈蚀时, 其自腐蚀电位处于 -500~-400 mV 区间内, 腐蚀电流密度处于 0.15~0.25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  区间内。

b. 随着拉伸疲劳应力水平的增大和疲劳次数的增加, 钢筋锈蚀临界氯离子浓度逐渐减小; 相同疲劳次数下, 疲劳应力水平越大, 钢筋的 CTL 越小; 应力水平越大, 疲劳次数对钢筋 CTL 的影响越大; 拉伸疲劳初期

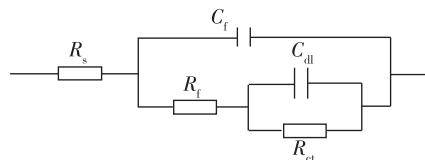


图 3 EIS 等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit diagram of EIS

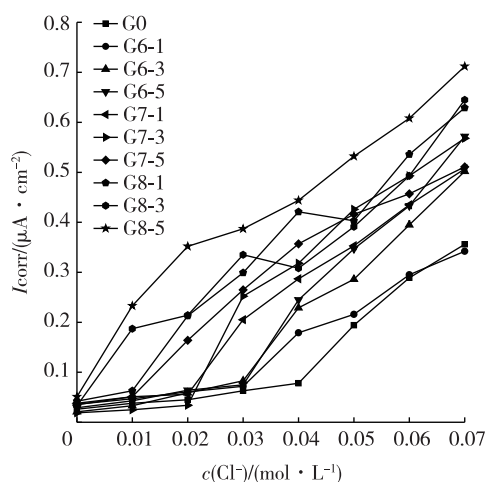


图 4 钢筋的  $I_{corr}$  随  $\text{Cl}^-$  添加量的演变趋势

Fig. 4 Variation of  $I_{corr}$  of reinforcing steels with  $\text{Cl}^-$  quantity

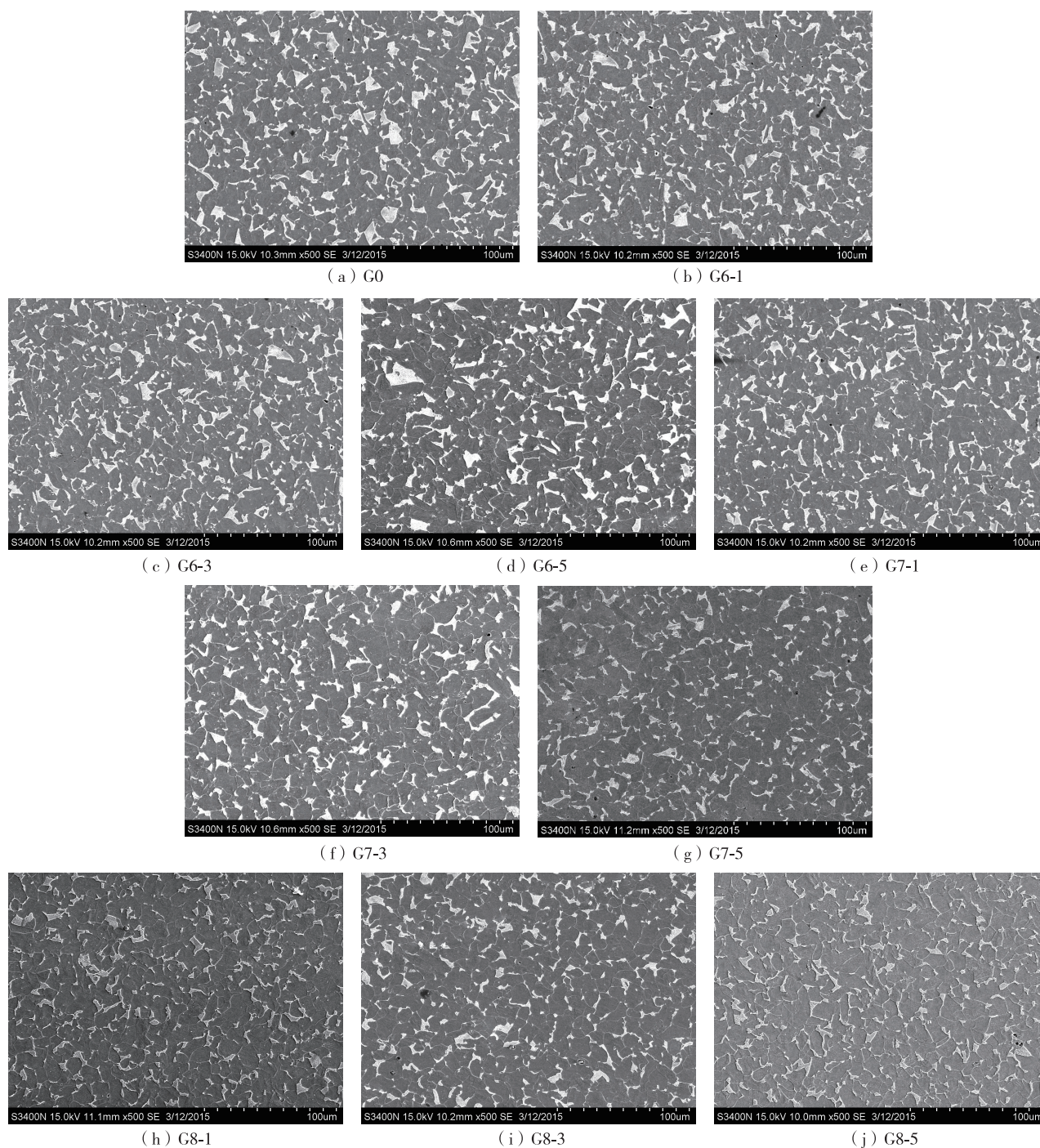


图5 扫描电镜图

Fig. 5 SEM images

对钢筋的 CTL 影响最大。

c. 拉伸疲劳不会改变钢筋的金相组成,但会促使钢筋晶粒细化,晶界、相界增多,并且随着拉伸疲劳应力水平的增大和疲劳次数的增加,这种变化越明显。钢筋晶粒的细化以及晶界的增多会引发短路扩散,降低钢筋锈蚀的临界氯离子浓度。

#### 参考文献:

- [ 1 ] NEVILLE A. Chloride attack of reinforced concrete: an overview[J]. Materials and Structures, 1995, 28(2): 63-70.
- [ 2 ] 刘惠兰, 贾立群. 利用双掺技术提高混凝土抗环境水侵蚀的研究[J]. 混凝土, 1998(6): 37-40. (LIU Huilan, JIA Liqun. The study of using the double mixing technology to improve the environmental water erosion resistance of concrete[J]. Concrete,

- 1998(6): 37-40.(in Chinese))
- [3] 蒋金洋,孙伟,王晶,等. 弯曲疲劳载荷作用下结构混凝土抗氯离子扩散性能[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2010, 40(2): 362-366.(JIANG Jinyang, SUN Wei, WANG Jing, et al. Resistance to chloride ion diffusion of structural concrete under bending fatigue load[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2010, 40(2): 362-366.(in Chinese))
- [4] 王彩辉,孙伟,蒋金洋. 疲劳荷载与氯盐耦合作用下氯离子在砂浆中的传输模型[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 180-186.(WANG Caihui, SUN Wei, JIANG Jinyang. Transport model of chloride ion in mortar under coupling effect of flexural fatigue loading and chloride salt[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(2): 180-186.(in Chinese))
- [5] 王永亮,蒋林华,李炜,等. 疲劳作用对混凝土中钢筋锈蚀氯离子临界浓度的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(24): 125-128.(WANG Yongliang, JIANG Linhua, LI Wei, et al. Influence of fatigue on chloride threshold value of steel reinforcement corrosion in concrete[J]. Materials Review, 2013, 27(24): 125-128.(in Chinese))
- [6] JIANG Linhua, LIU Hao, CHU Hongqiang, et al. Influence of compression fatigue on chloride threshold value for the corrosion of steels in simulated concrete pore[J]. Construction and Building Materials, 2014, 73: 699-704.
- [7] LI L, SAGUES A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-open-circuit immersion tests[J]. Corrosion, 2001, 57(1): 19-28.
- [8] ALONSO C, ANDRADE C, CASTELLOTE M, et al. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(7): 1047-1055.
- [9] 史美伦. 混凝土阻抗谱[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2003.
- [10] 李岩. 氯离子在混凝土中的渗透性能与钢筋腐蚀临界浓度的试验研究[D]. 南京: 南京水利科学研究院, 2003.
- [11] VALCARCE M B, VAZQUEZ M. Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: the effect of chloride and nitrite ions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 313-321.
- [12] VALCARCE M B, LÓPEZ C, VÁZQUEZ M. The role of chloride, nitrite and carbonate ions on carbon steel passivity studied in simulating concrete pore solutions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(5): C244-C251.
- [13] 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.
- [14] 张博. 金相检验[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [15] 李远士,牛焱,王富岗,等. 晶粒尺寸对 Cu-10Ni 合金高温氧化行为的影响[J]. 金属学报, 1999, 35(11): 1171-1174.(LI Yuanshi, NIU Yan, WANG Fugang, et al. Effect of grain size on the high temperature oxidation of two Cu-10Ni alloys[J]. ACTA Metallurgica Sinica, 1999, 35(11): 1171-1174.(in Chinese))

· 简讯 ·

## 河海大学陈文教授入选 2015 年中国高被引学者榜单

2016 年 1 月 26 日爱思唯尔(Elsevier)发布 2015 年中国高被引学者(Most Cited Chinese Researchers)榜单,河海大学力学与材料学院陈文教授入选。2015 年中国高被引学者榜单的研究数据来自全球最大的同行评议学术论文索引摘要 Scopus 数据库,此次榜单中,来自中国的社会科学、工程、物理、化学、数学、经济等 38 类学科的 1744 名中国学者入选。

陈文,国家杰出青年基金获得者、德国洪堡基金会高级研究员,现任河海大学力学与材料学院院长,主要研究方向为复杂介质的力学行为建模、数值方法和仿真、统计力学。2014 年亦入选中国高被引学者榜单。

(本刊编辑部供稿)