

# 基于经验的钢筋长期腐蚀物理化学模型

罗伯特·E·梅尔切斯

澳大利亚 卡拉汉 纽卡斯尔大学基础设施性能和可靠性中心 2308

**摘要:** 钢筋的长期腐蚀进程对于评估钢筋混凝土基础设施的寿命至关重要。对现场经验和近期受控长期试验结果的回顾表明, 钢筋腐蚀的发展比经典的经验 Tuutti 模型要复杂得多。提出了一个新的综合模型, 该模型参考了许多现场和实验室观测的观察结果和推论, 并建立在钢腐蚀的双模模型之上。它包括混凝土-钢界面处混凝土中气孔的关键作用, 以及氯化物加速的长期碱溶作用。两者都受到压实度和混凝土渗透性的影响。氯化物在早期阶段的作用仅限于空隙内的点蚀。这些对允许引发至关重要, 而它们的尺寸影响早期腐蚀的严重程度。经验数据表明, 对于平均水温在 10–20°C 范围内的海水, 相应的长期腐蚀速率  $r_a$  在 0.012–0.015 mm/y 范围内。

**关键词:** 钢筋; 腐蚀氯化物; 进展碱度; 开裂

## Experience-Based Physico-Chemical Models for Long-Term Reinforcement Corrosion

Robert E. Melchers

Centre for Infrastructure Performance and Reliability, The University of Newcastle, Callaghan 2308, Australia

**Abstract:** The long-term corrosion progression of steel reinforcement is important for estimating the life of reinforced concrete infrastructure. Reviews of field experience and results from recent controlled long-term experiments show that the development of reinforcement corrosion is much more complex than the classical empirical Tuutti model. A new, comprehensive model is proposed, referencing observations and inferences from many field and laboratory observations and built on the bi-modal model for the corrosion of steel. It includes the critical roles of air-voids in the concrete at the concrete-steel interface and the effect of long-term alkali leaching as accelerated by the presence of chlorides. Both are affected by compaction and concrete permeability. The role of chlorides in the early stages is confined to pitting within air-voids. These are critical for allowing initiation to occur, while their size influences the severity of early corrosion. Empirical data show that for seawater with an average water temperature in the range of 10–20 °C, the corresponding rate of long-term corrosion  $r_a$  is in the range of 0.012–0.015 mm/y.

**Keywords:** Reinforcement; corrosion; Chlorides; progression; Alkalinity; Cracking

### 1 简介

海洋结构物的钢筋腐蚀可能是结构安全性和可用性的主要问题。尽管多年来备受研究关注, 但此类腐蚀的原因仍不清楚: “在对混凝土中钢筋腐蚀问题进行了半个多世纪的研究之后, 许多问题仍然悬而未决”<sup>[1]</sup>。这些综述中很少提及的是, 多年来的大量实践经验一再表明, 对于暴露在高氯环境中数十年的许多钢筋混凝土结构, 尽管钢筋中的氯化物浓度非常高, 但钢筋腐蚀并未发生或可以忽略不计<sup>[2-4]</sup>。此类行为的一个例子是, 在 20 世纪 30 年代建造的一组约 900 根打入式钢筋混凝土桩, 在

2012 年从其地基中取出时发现, 几乎没有钢筋腐蚀的迹象。在这段时间里, 它们一直暴露在太平洋沿岸的浸没、潮汐、飞溅和大气区<sup>[5]</sup>。通过断开随机选择的桩, 验证了钢筋的状态和大多数钢筋表面的无腐蚀性。这表明混凝土密度高, 混凝土内和钢界面表面缺乏气孔, 存在的锈迹很薄, 属于极低氧条件下产生的类型。在混凝土内部, 包括紧邻钢筋的地方, 发现氯化物浓度非常高。混凝土横截面的 pH 值约为 12, 而 2–3mm 外边缘的 pH 值为 7。这表明, 即使暴露了大约 80 年, 大部分混凝土横截面仍然含有高水平的氢氧化钙 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )。这一趋势

有一些例外。最值得注意的是，其中一根桩在推断桩在施工时已在弯曲处出现严重的局部腐蚀<sup>[5]</sup>。

最近，对于二战期间匆忙生产的大型钢筋混凝土凤凰沉箱，也有类似的发现<sup>[6]</sup>，这些沉箱现在被遗弃在诺曼底海岸（F）。尽管自1944年以来一直暴露在富含氯化物的浸没、潮汐、飞溅和海洋大气区，但那些可以直接检查或通过航空摄影检查的钢筋几乎没有或几乎没有明显腐蚀<sup>[7]</sup>。钢筋腐蚀主要发生在早期结构损坏（通过1944年的一次大风暴事件）或不良施工缝处。其他一系列实用钢筋混凝土结构也有类似的研究结果<sup>[3, 8-11]</sup>。然而，主要基于实验室研究的传统观点似乎主要集中在钢筋（和预应力）混凝土结构和实验室样本的案例上，这些样本显示钢筋腐蚀的早期开始和某些类型结构损伤的相对快速发展。

由于最近的长期实验结果，一些实用钢筋混凝土性能差的原因变得更加清楚<sup>[12, 13]</sup>。这些将在下一节中简要回顾。它们为海洋条件下钢筋腐蚀起始的关键方面及其后续进展速度提供了背景。然后引入了一个新的模型，将钢筋腐蚀进展作为长期暴露的函数，该模型是根据对实际结构数据的经验分析和对海水中裸钢腐蚀发展的现代理解，从早期的经验模型<sup>[14]</sup>扩展而来的。本文提出的扩展模型解释了当前对相关物理化学机制和标准的新理解。

作为校准建议模型的第一步，将其与20世纪50年代在不同水灰比和骨料-水泥比的一系列模型钢筋混凝土上进行的实验数据进行比较。对控制模型的主要因素进行了评论，包括钢和混凝土之间界面区的重要方面。讨论了混凝土开裂深度、断裂深度和不良施工缝的作用，包括局部腐蚀的可能速率。本文对实际意义作了一些评论。

在这一点上，值得注意的是，除了经验和物理化学建模方法外，Raupach<sup>[15]</sup>审查的文献还包含一些基于电化学测试解释的模型。尽管多年来一直提倡使用这些方法（参见<sup>[16]</sup>），但本文并未使用这些方法。原因是，与实际海水条件下的腐蚀和点蚀物理观察结果相比（例如，<sup>[17]</sup>），所获得的结果是有问题的，对于钢筋腐蚀，也多次注意到了这一点（例如，<sup>[28-23]</sup>）。这证实了需要根据经验现场数据校准和验证电化学测试结果<sup>[24]</sup>。本文的方法是直接使用可用的经验数据来校准物理化学模型。

## 2 背景

钢筋腐蚀开始和发展的经典、完全经验模型归因于Tuutti<sup>[25]</sup>，尽管有类似的先例<sup>[26]</sup>。Tuutti模型提供了一段时间，在此期间，氯化物渗透混凝土保护层，最终到达

钢筋。然后，假设当钢筋处达到足够高的氯化物浓度时，腐蚀开始，随后随着时间的推移，腐蚀稳步增加（图1a）。

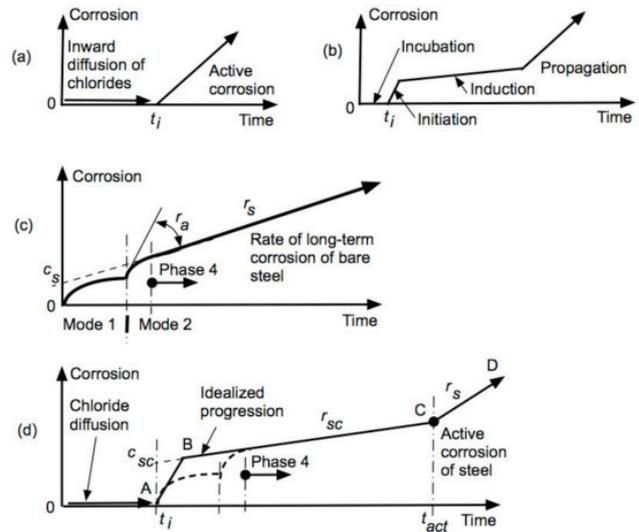


图1. (a) 传统的Tuutti模型显示了钢筋处高氯化物浓度条件下的腐蚀“萌生”和立即严重腐蚀，(b) François等人提出的现象学模型，1994<sup>[27]</sup>，以考虑裂纹对促进氯离子向钢筋传输的影响，(c) 海洋（和其他）条件下钢腐蚀的双峰模型，(d) Melchers和Li，2006<sup>[14]</sup>提出的腐蚀损失模型，参数 $c_{sc}$ 与孔隙尺寸相关，长期速率 $r_{sc}$ 与混凝土渗透性相关，以及活性腐蚀开始的时接触。

为了考虑混凝土中拉伸弯曲应力可能导致的混凝土开裂，François等人<sup>[27]</sup>根据他们自己的试验结果，提出了图1b中所示的现象学模型（参考<sup>[28]</sup>）。然而，对试验条件的实际评估表明，施加在梁上的恒定荷载远大于所用比例的梁，该比例在正常使用中可以维持。虽然施加在梁上的规定最大力矩对于设计中使用的标称工作载荷能力来说是现实的，但通常“持续”载荷，即适用于梁大多数使用寿命的载荷，约为设计载荷的10-20%<sup>[29]</sup>。因此，实验中的裂纹尺寸约为正常使用条件下预期裂纹尺寸的5-10倍。事实上，实际上，大多数梁没有弯曲开裂的迹象。实际上，如果发生严重开裂，几乎总是超载或设计不良的结果。因此，对于实际结构，该模型过于保守（图1b）。

在图1b的模型中， $t_i$ 是发生起爆的时间。由于试验工作中的裂纹尺寸较大，腐蚀将在结构寿命的相对早期发生，可能是因为氯化物（以及可能的氧气）能够相对较快地到达钢筋。该模型假设，由于当时所述的速率控制反应为阴极氧还原，在 $t_i$ 之后不久，腐蚀速率下降至非常低的值。腐蚀速率大幅度降低的原因被认为是腐蚀产物的积累。最终，在 $t_{prop}$ ，模型进入了具有钢筋腐蚀

破坏率的“传播”阶段。

Tuutti和François等模型的一个困难在于它们对氯化物的作用。正如Foley<sup>[30]</sup>已经指出的,以及Heyn和Bauer<sup>[31]</sup>以及Mercer和Lumbard<sup>[32]</sup>在零速度条件下(如混凝土内部)进行的仔细控制实验的结果,氯化物浓度对腐蚀速率几乎没有影响(尽管它会影响点蚀倾向)。潜在地,这就是为什么大量研究的假设发生 $t_i$ 的临界氯化物浓度如此难以捉摸的原因,实验结果具有很大的可变性(例如,<sup>[33]</sup>)。这也可以解释为什么一些实际的钢筋混凝土在混凝土内的氯化物浓度很高,但很少或没有钢筋腐蚀的迹象(参见<sup>[4]</sup>)。尽管有这些观察结果,氯化物作为在海洋环境中引发钢筋腐蚀的关键因素的概念似乎仍然根深蒂固<sup>[34-36]</sup>,尽管现代术语已成为“氯化物诱导”腐蚀。然而,这个术语的确切含义仍不确定。

这些模型的第二个困难是假设钢在有水的情况下总是通过阴极氧还原反应(ORR)氧化: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 即使钢筋已经严重腐蚀,并且已经积累了大量的锈迹,也可以假定这是延长暴露期的情况,例如几十年(例如<sup>[37]</sup>)。根据钢腐蚀的双峰模型<sup>[38]</sup>,大量的锈迹积累在暴露几年后,应主要产生厌氧腐蚀条件。对于混凝土中的钢筋腐蚀,自第二次世界大战以来暴露在海洋条件下的混凝土结构有厌氧腐蚀的直接证据(见<sup>[39]</sup>中的图1c)。

Melchers和Li<sup>[44]</sup>提出了一个模型,该模型考虑了这些因素,并与钢在海洋环境中的长期腐蚀行为相一致。与Tuutti和François等人的模型中假设钢的腐蚀是时间的线性函数不同,它建立在更精确的钢腐蚀双模模型上(图1c)。该模型已在广泛的环境中得到验证,包括土壤以及各种钢材和其他合金<sup>[40]</sup>。因此,预计它在混凝土中也有效。钢筋腐蚀模型如图1d所示。与Tuutti和François等人的模型一样,它有一个起始期(0- $t_i$ ),在此期间可能发生氯离子向内扩散。钢筋腐蚀始于 $t_i$ (图1d)。然而,如下文所述,发生这种情况的条件比仅仅达到“临界氯化物浓度”更为复杂。起爆后,腐蚀最初以模式1进行,如下文进一步解释的,由混凝土-钢界面处混凝土空隙中的氧气(和水)可用性控制。随着氧气的耗尽和腐蚀产物的积累,钢筋的腐蚀转变为模式2,钢筋腐蚀损失相对较快地增加(图1c)。总体效果如图1d中的(A-B)所示。此后,钢筋腐蚀速度主要由阴极析氢反应控制。这种相对缓慢的反应说明了图1d中的平台效应(B-C)。最终,在适当的情况下,出现了允许相对快速和破坏性腐蚀(C-D)的新条件,这些也将在下文进一步讨论。

在湿氧环境中,模式1中钢材的腐蚀主要是在有氧条件下(图1c)。相应的阴极氧还原反应(ORR)由外部环境中的氧扩散速率控制。随着锈迹的积累,钢-锈界面处的环境主要在厌氧条件下发生变化,在极低pH值下,腐蚀主要通过点蚀发生<sup>[41]</sup>。常见的阳极反应 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ 仍然适用,但该过程现在由阴极析氢反应(HER)进行速率控制: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ 。水的溶解提供了形成铁锈所需的氢氧化物离子。虽然氧气不直接参与HER,但氧气并不完全排除在整体长期腐蚀行为之外。对于大气腐蚀和浸没腐蚀,即在没有混凝土的情况下,外部锈层可能会发生氧化<sup>[42]</sup>,释放出铁离子,从而减少整个锈层<sup>[43]</sup>。其净效应是,长期腐蚀速率 $r_s$ 既取决于氧化造成的外部锈蚀损失速率,也取决于金属锈蚀界面处厌氧过程造成的锈蚀积累速率。实际上,氧仍然是最终的电子受体,但这个过程更加复杂。

很明显,外部锈蚀表面的氧气浓度或可用性会对长期腐蚀速率产生一定影响,并且氧气可用性和可用性都会受到混凝土中钢筋包裹的影响。

在继续之前,需要注意的是,现场数据<sup>[44]</sup>表明,就实际目的而言,过程的较长期部分,即模式2中的阶段4(图1c),可以被视为时间上的线性函数。它可以用参数 $c_s$ 和 $r_s$ 简化表示。它当然不是通常的“腐蚀速率”——这是一个通过原点的线性函数,并由氧还原反应和氧气可用性在金属锈界面区域驱动。可以合理假设,对于混凝土中的钢筋,腐蚀过程的发展将遵循与其他环境中钢筋腐蚀类似的行为模式。对于包裹在混凝土中相对不透氧的钢材,模式1的持续时间可能会很短。从这个意义上讲,混凝土中的包裹物将产生与外部环境中较低的氧气浓度基本类似的效果<sup>[45]</sup>。因此,包裹也会降低第4阶段外部锈层的氧化速度,并降低 $r_s$ 的净值(图1c)。由于混凝土包壳,此降低值用 $r_{sc}$ 表示,注意它可能还取决于混凝土厚度过大、混凝土压实度以及混凝土的渗透性等因素,这些因素可能会受到混凝土湿度的影响。当盖面混凝土非常密实且渗透性很低时,氧扩散到外部锈层的扩散将受到很大抑制,并且在限制范围内, $r_{sc} \rightarrow 0$ 。这与观察到的非常致密、低渗透混凝土基本上没有腐蚀一致,即使在暴露超过80年<sup>[5]</sup>。然而,这种情况不太可能无限期地持续下去。其他机制可能会干预,如图1d所示,即从接触开始。最初纯粹是凭经验提出的<sup>[14]</sup>,最近的研究表明,这是由于混凝土碱的逐渐、长期损失造成的,这样一来,混凝土将损失大量的材料,从而大大增加了孔隙空间和更大的孔隙连通性。这允许高水平的局部氧气

扩散，从而通过直接氧化大大增加腐蚀<sup>[13]</sup>。

另一方面，对于具有高渗透性（和开裂）的混凝土，从外部环境获取氧气，因此锈层的外部氧化可能更容易一些。结果是锈蚀会立即渗入腐蚀钢筋周围的混凝土前空间。然而，通过混凝土保护层的更多氧气渗透对腐蚀速率 $r_s$ 的影响可能很小，因为 $r_s$ 主要取决于金属锈界面的阴极HER速率。然而，如果存在重大损坏，例如混凝土保护层广泛开裂和剥落，情况会发生显著变化。

图1d中用示意图（A-B）表示的腐蚀行为来自两个方面。如上所述，其中之一是钢腐蚀从模式1过渡到模式2（图1c）。另一个，正如将要看到的，更重要的影响是混凝土-钢界面处混凝土基质中的气孔和类似缺陷。总体腐蚀损失由参数 $c_{sc}$ 表示为理想化的，并在 $t_i$ 开始后立即发生在相对较短的时间内。

根据热力学条件（吉布斯自由能或Pourbaix），只有当局部pH值低于9左右时，才能在水中铁的通常电位下引发一般（或均匀）腐蚀。这与氯化物浓度无关。这通常排除了混凝土和混凝土孔隙水中pH值通常较高的一般腐蚀的发生。点蚀的情况截然不同。点蚀涉及更高（更活跃）的电位，并且在热力学上是可能的，即使在氯化物浓度足够高的pH环境中也是如此<sup>[46]</sup>。这种可能性直接允许在钢筋附近的混凝土中富含氯化物的湿气孔处引发钢筋腐蚀。

与空隙相关的腐蚀严重程度取决于空隙中的氧气量和孔隙水的局部可用性。已经证明，它开始于差异曝气，局限于气孔<sup>[1]</sup>的边缘，然后导致相邻钢的局部（点蚀）腐蚀<sup>[12]</sup>。一旦开始，这种局部腐蚀只会受到扩散因素的轻微抑制，并且会迅速增加，直到最终受到氧气或水的可用性的限制。最终结果是，在 $t_i$ 之后，腐蚀损失几乎逐步增加，理想情况下如图1d中的（A-B）和 $c_{sc}$ 所示。例如，Yu等人<sup>[28]</sup>也观察到了近全尺寸梁的这种行为，他们将其纯粹归因于抑制氧扩散的腐蚀产物。

钢表面混凝土基质中气孔的大小和分布反映了混凝土凝固前实现的混凝土压实程度。此外，它们可能是混凝土成分和性能（如水灰比和骨料-水泥比）的函数。所有这些都有一定程度的统计不确定性，这可能反映在空隙处的腐蚀量上，即图1d中的 $c_{sc}$ 。

综合以上提到的各种因素，可以得到图2所示的总体示意模型。可以看出，在 $t_i$ 之后，腐蚀量不仅取决于腐蚀的进展速度，即 $r_{sc}$ ，还取决于空隙的体积，因为这些因素决定了 $c_{sc}$ 。下一节给出了基于物理试验的长期腐蚀参数值（ $c_{sc}$ 和 $r_{sc}$ ）估计值。

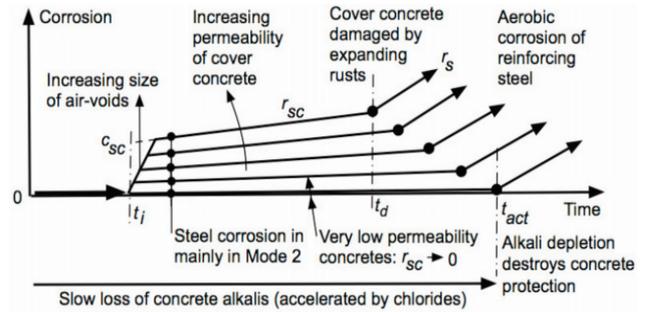


图2. 图1d中概括的腐蚀损失随暴露时间、混凝土渗透性（和湿度）和混凝土压实度变化的模型。

### 3 启动后钢筋腐蚀（参数 $c_{sc}$ 和 $r_{sc}$ ）

很少有涉及一系列混凝土混合料的长期试验计划，其中观察到了钢筋腐蚀的起始和进展，并且足够详细，可以观察到钢材的双峰腐蚀行为。其中之一是Shalon和Raphael报道的项目<sup>[47]</sup>。它使用了多个模型混凝土试件，每个试件长40 mm × 40 mm × 140 mm，由当地（石灰石）骨料和不含添加剂的商业水泥制成。每个试样都配有一根纵向、中心放置的直径为6mm的低碳钢筋。混合水由当地天然海水组成。因此，从一开始，混凝土基质中就存在高浓度的氯化物。因此，起始期（0 -  $t_i$ ）可以忽略不计。这是一种有效的实验技术，可以加速整个过程<sup>[48]</sup>。混凝土试件使用了一系列骨料水泥和水灰比。它们是在钢模中水平铸造的。

除了钢筋被“插入”和“嵌入”到每个试样的混凝土土中之外，没有关于混凝土压实的信息，显然是在模具填充混凝土之后<sup>[49]</sup>。所有样本均储存在实验室雾室中，相对湿度约为98%，平均气温约为25℃，直到需要检查为止。在3个月、6个月、12个月、24个月和48个月时，将每种混凝土混合物中的一个或两个试样破碎，并检查钢筋的表面状况。钢筋上的任何锈迹均采用与当前规定的钢筋清洗方案类似的方案进行清除。然后对清洁后的棒材进行称重，并将质量与原始质量进行比较。原始文件仅提供质量损失百分比。对于目前的分析，使用报告的标称直径和钢的典型密度（7800 kg/m<sup>3</sup>）将这些值转换为腐蚀损失（单位：mm）。

最近报道了一个平行项目，该项目使用了相同尺寸、具有可比水灰比和骨料水泥比的试样，暴露时间超过12年<sup>[12, 13]</sup>。该项目使用低热以及混合商业水泥。一些混合料是用钙质骨料制成的。与Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>的实验不同，该平行项目发现，即使在12年的暴露时间内，也没有发现或可以忽略的腐蚀损失，这不足以获得准确的定量结果。主要区别在于，已进行了高度压实。在钢界面处的混凝土中只能看到微观孔隙。

一个完全不同的项目提供了关于钢筋腐蚀及其在大约28年暴露过程中的进展的信息。三米长的钢筋混凝土梁（共36根）暴露于环境温度约为5至20℃的人工富氯干湿循环实验室条件下<sup>[50]</sup>。仅在暴露几个月后，就报告了一些初始腐蚀，但在最初几年（约4-5年）后，腐蚀率显著下降<sup>[28]</sup>。据推测，这是由于生锈产物和方解石阻碍氧气通过裂缝进入。在暴露14、23、26和28年后，观察到钢筋发生更严重的一般腐蚀和点蚀，以及混凝土开裂和损坏<sup>[34]</sup>。然而，即使经过28年的暴露，钢筋的腐蚀仍然被认为是非常轻微的，并且沿着钢筋高度不稳定，尽管一些梁的混凝土保护层较低（10mm），一些纵截面仍然没有显示出明显的腐蚀。在所有情况下，大多数腐蚀都发生在钢筋（水平铸造梁）的底部。

腐蚀损失被报告为主钢筋横截面积的损失，沿着钢筋在多个位置取样。每根测试梁中两根直径为12 mm的主钢筋的横截面面积损失显示出相当大的变化，但大多在20 - 25 mm<sup>2</sup>的范围内。将其转换为腐蚀损失，28年后平均（径向）腐蚀损失为0.32 mm。较短暴露期的腐蚀损失表明，4.5年<sup>[34]</sup>的腐蚀可忽略不计，呈线性趋势，综合起来，相当于钢筋腐蚀的长期速率 $r_{sc}=0.014$  mm/y（图14）。由于整个过程中只使用了一种混凝土配合比，且所有试件梁的工艺相似，因此没有关于混凝土配合比设计或混凝土压实的潜在影响的信息。

现在回到Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>报告的实验结果，图3总结了他们观察到的腐蚀损失随水灰比（w/c）和骨料水泥比（a/c）的变化。对于所示的组合，趋势已通过数据点添加，在大多数情况下，使用Stineman<sup>[51]</sup>非线性“最佳拟合”函数拟合。在少数情况下，显示了解释的趋势。这些数据基于数据点，但在两者之间建立在与大多数最佳拟合趋势的预期总体一致性之上。

值得注意的是，在所有曲线图中，钢筋腐蚀的双峰腐蚀损失趋势非常明显（图3）。它发生在接触的前1-2年内。此外，值得注意的是，长期腐蚀率 $r_{sc}$ 高度一致，在所有情况下，骨料水泥和水灰比的整个（广泛）范围约为0.015 mm/y。由于混凝土强度和混凝土渗透性之间的反向关系<sup>[52]</sup>，这一结果可以立即解释，因为 $r_{sc}$ 并不强烈依赖于混凝土渗透性。

图3中的大多数趋势表明，在最初的2-3年后，趋势趋向于以 $r_{sc}$ 的比率呈线性 $\approx 0.015$ 毫米/年。这几乎与混凝土混合料的精确比例无关。在图3a、b中，一些具有高水灰比的混凝土混合料（即非常湿的混合料）表现出很少的腐蚀，至少在最初的3-4年内，然后是与其它数据集更为一致的腐蚀损失。尽管暴露期不够长，无法

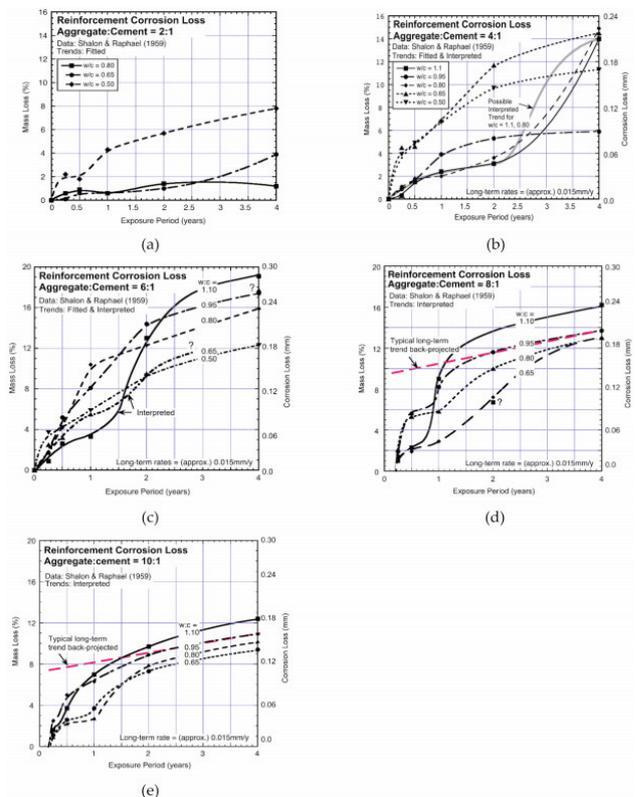


图3. (a - e) 质量损失的数据和趋势源自Shalon和Raphael 1959年报告的数据<sup>[47]</sup>，显示了不同骨料水泥和水灰比的暴露期依赖性。大多数趋势都是最合适的，有些是可以解释的。如图所示，长期切线可用于估算 $c_{sc}$ 和 $r_{sc}$ 。在所有情况下，所有骨料水泥（a/c）和水灰（w/c）比的 $r_{sc}$ 约为0.015 mm/y。注意大多数趋势下，暴露1-2年内的双峰腐蚀损失趋势。

确认，但数据趋势也表明，对于这些案例，尽管时间有所延迟，但模式与其他案例相同。

对于图3a中的富水泥趋势，可以看出腐蚀损失相对较低，至少有一种情况显示 $r_{sc}$ 接近于零。这与上述高抗渗混凝土的试验结果一致。即使在海洋暴露超过80年之后，它也与实际观察结果一致<sup>[5]</sup>。

图3中的绘图允许提取参数 $c_{sc}$ 。图4将结果汇总为水灰比和a/c比的函数。显然， $c_{sc}$ 随水灰比（w/c）的增加而增加，然后随w/c的进一步增加而下降。 $c_{sc}$ 的趋势稍晚，高水灰比混凝土的趋势也更高。

在解释图4中的结果时，可以合理假设钢筋“放置”在混凝土中后，混凝土的压实会在钢-混凝土界面留下空隙<sup>[47]</sup>。在混凝土凝固后，由于含水量较高，收缩更大，因此水灰比较高的混凝土的孔隙率可能会更大。这可能是水灰比增加时 $c_{sc}$ 值更大的原因。如图4所示，最初较高的a/c比率产生较高的 $c_{sc}$ 值，但对于a/c大于约4-6的情况，情况并非如此，因为 $c_s$ 随a/c下降。如前所述，这

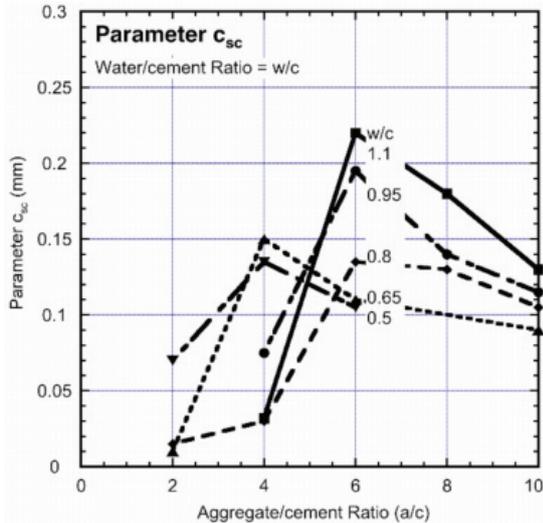


图4. 参数  $c_{sc}$  作为  $a/c$  和  $w/c$  比率的函数。

种行为可能是混凝土渗透性的结果。与其他场景的比较很有趣。例如，对于砂粒-钢界面，已知渗透率和孔隙会影响局部腐蚀<sup>[53]</sup>。这也适用于金属表面上的球形玻璃珠<sup>[54]</sup>和压实不良的粘土<sup>[55]</sup>。在每种情况下，观察结果可归因于空隙对空隙空间的差异曝气的影响以及对其大小（体积）的影响。

对于渗透性更强的混凝土，即  $a/c$  比  $>2$  的混凝土，作为连续暴露时间  $t$  函数的总长期腐蚀损失  $c(t)$  由下式给出：

$$c(t) = c_{sc} + 0.015(t - t_i) \text{ for } t > t_i \quad (1)$$

其中  $t$  是实际经过的时间， $t_i > 0$  是（估计的）启动时间， $c_{sc}$  从图4中获得。对于  $a/c$  比  $<2$ ，方程（1）高估了  $c(t)$ 。没有足够的数据可以在数量上更加明确，但从图2和上面的讨论中可以清楚地看出，对于这种情况， $c_{sc} \rightarrow 0$  和  $r_s \rightarrow 0$

虽然文献中似乎没有关于参数  $c_{sc}$  的数据（正确，因为该参数最近才被确定），但有一些信息可用于估算  $r_s$ 。Beaton 等人<sup>[56]</sup> 报告称，泥线以上钢筋混凝土桩的典型腐蚀率约为  $0.012 \text{ mm/y}$ ，其他地方的腐蚀率高达  $0.18 \text{ mm/y}$ ，根据表面完好混凝土的电流密度测量值。Stewart 和 Rosowsky<sup>[57]</sup> 提出的长期腐蚀速率范围为  $0.011 - 0.23 \text{ mm/y}$ 。此外，Andrade 和 Alonso<sup>[60]</sup> 以及 Sagüés 等人<sup>[10]</sup> 报告了基于电化学测量的长期速率约为  $0.01 \text{ mm/y}$ 。这些估计包括图3中实验得出的速率。

#### 4 接触腐蚀开始

图2所示的较低趋势线代表了实际观察结果，即高质量、极低渗透性、无明显气孔的混凝土几乎无腐蚀。图5显示了从80年以上的桥梁桩中回收的海洋混凝土的示例<sup>[5]</sup>。如前所述，对于这些没有可见的腐蚀，所以  $c_{sc}$

和  $r_s \rightarrow 0$ 。在这些条件下，一些其他的机制必须发挥作用，如果钢筋腐蚀成为可能，则必须发挥其他一些机制的作用。最近的实验观察表明，这涉及到钢筋周围混凝土中氢氧化钙 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 的溶解损失，留下 pH 值约为 7-8 的混凝土基质<sup>[13]</sup>。通常，溶解过程非常缓慢，但与溶液中氯化物的浓度成比例地加速<sup>[61]</sup>。实验结果表明，溶解过程留下了一个可渗透的混凝土基质，并有明显证据表明氧很容易渗透，从而氧化钢筋<sup>[13]</sup>。因此，不仅钢筋处混凝土 pH 值降低，而且氧气渗透性更大，导致接触后腐蚀速率严重（图2）。



图5. 高质量、压实良好的混凝土在超过80年的连续海上暴露后破裂的示例，显示了与直径为 32 mm 的钢筋接触的无空隙表面（为清晰起见，已移除）。沿整个 5-7 m 钢筋未检测到腐蚀（照片 ©RE Melchers, 2020）。

可以通过假设从第一次接触开始  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的恒定损失率来估算高质量混凝土的碱损失率。图6显示了不同水灰比和骨料水泥比以及海水和淡水混凝土在10年内  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  损失的汇总<sup>[13]</sup>。

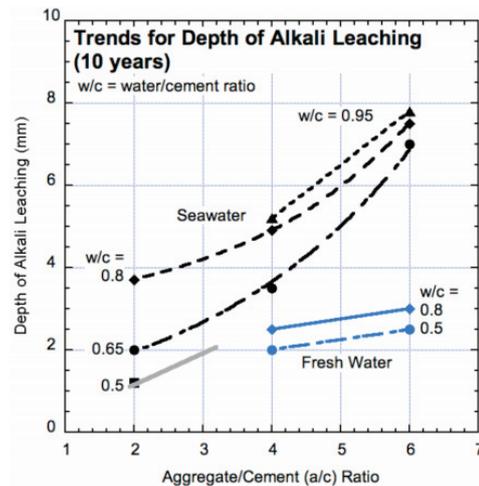


图6. 通过混凝土横截面上的 pH 值测量，从混凝土外表面测量混凝土碱损失的深度（基于 Melchers and Chaves, 2020<sup>[13]</sup> 中的数据）。

图6中的趋势可用于估算碱材料完全损失前的预期时间，从而估算混凝土基质的局部透氧发展。例如，对于由（中等）水灰比为 0.5、骨料-水泥比为 4:1 的淡水制成的（无裂缝）混凝土，图6表明10年内碱溶解深度

约为2 mm或0.2 mm/y。对于海水混凝土，相应速率约为0.3 mm/y。因此，覆盖层为50 mm的混凝土结构将分别在接触250年和165年后，因碱的损失而产生活性腐蚀。对于较瘦的混凝土，例如 $a/c=5:1$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的各自损失深度更大，速率更高（约0.23和0.45 mm/y），预计时间更短，分别为220和110年。这些比较时间表明氯化物对碱溶解速度有显著影响。它们还证明了骨料水泥比的重要性，即水泥含量相对于骨料含量的重要性。

在这两个例子中，时间估计值似乎都很高，但与之相比并不不切实际，例如，与暴露于太平洋浸没、潮汐和飞溅条件超过80年的钢筋混凝土桩的观测值相比<sup>[5]</sup>。这些混凝土的全尺寸（380 mm × 460 mm）横截面样本显示，混凝土横截面pH值约为12，但外部2-3 mm除外，尽管氯离子浓度非常高，约为通常接受阈值的十倍。重要的是，这些桩的水泥含量很高， $a/c$ 比估计约为4.5:1。与Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>实验中的样本相似，这些桩都没有开裂。下一节将考虑裂纹的影响。

### 5 深（发纹）裂纹和其他缺陷处的腐蚀

例如，标准规范中规定的传统观点是，混凝土中直径小于0.3 mm的裂纹的重要性可以忽略不计。追踪这一标准的起源表明，它来自短期实验室实验<sup>[62]</sup>。然而，其他报告将裂缝宽度视为有利于裂缝“存在”的重要参数<sup>[50, 63]</sup>，而一些实际报告指出，延伸至钢筋的非常窄（即发纹）的裂缝会导致严重的局部钢筋腐蚀<sup>[10, 64, 65]</sup>。在其他实际案例中也有类似的观察结果。

图7显示了在北海沿岸海洋大气条件下暴露65年后，直径为6mm的钢筋发生非常严重的所谓“隧道”腐蚀的示例<sup>[66, 67]</sup>。在这种情况下，腐蚀已沿钢筋轴穿透约6-8 mm，但在钢筋外表面留下了一个“套筒”。图8显示了四根直径为32 mm的钢筋中的两根钢筋的局部腐蚀，以及位于太平洋潮汐条件下暴露约85年的开裂横截面上的水状锈斑<sup>[5]</sup>。在这两种情况下，裂缝的宽度都是“细线”。在这两种情况下，混凝土外表面都没有可见的锈迹或锈迹，包括发纹裂缝处或附近。



图7.从暴露于恶劣海洋大气中的65年混凝土中提取的直径为6mm的钢筋腐蚀端。注意，隧道腐蚀向内延伸约6-8 mm。



图8.在潮汐条件下暴露于海水85年后，直径为32 mm的钢筋残骸的端视图，开裂的混凝土横截面上有水状锈迹（照片由克莱顿·史密斯提供）。

这些情况立即产生了两个问题：（a）腐蚀机理是什么；（b）腐蚀的钢去了哪里，是如何腐蚀的？在这两种情况下，关键的观察结果是，从外部混凝土表面到混凝土中有一条（细线）裂缝，并且裂缝比钢筋的位置更深。虽然最初发纹裂纹可能允许大气或溶解氧进入钢筋，但锈迹的积累很快会将当地条件转化为主要的厌氧状态，并将当地钢腐蚀过程转变为模式2，由阴极HER控制，产生凹坑和酸性氯化铁（图1c）<sup>[41]</sup>。氯化亚铁是水溶性的，通过发纹裂纹很容易从腐蚀部位浸出。综上所述，这些方面允许假设一种机制来解释图7和图8中的观察结果。

在模式2开始时，如前所述，腐蚀主要是在厌氧条件下以腐蚀速率 $r_a$ 出现点蚀（图1c）。随着腐蚀的发展，将经历连续的点蚀，每个点蚀深度阶跃在深度上受到限制，随后是点蚀的横向扩展和相邻点蚀的合并，然后是进一步的点蚀<sup>[68]</sup>。这种模式导致点蚀的相继发展，如图9所示。在早期阶段，钢筋的腐蚀来自混凝土向内裂缝，通过点蚀的径向合并，形成（对于圆形钢筋）环形腐蚀。最终，钢筋中心将达到，在钢筋周围留下环形凹槽。其中一半形成了如图8所示的尖头棒材几何形状。仅环形环的剩余外露金属可能发生进一步腐蚀，并单独攻击每一侧。腐蚀将沿棒材轴线进行，沿中心更为严重，因为这是铁的主要来源，也是热轧产生的杂质的位置，已知这会略微增加腐蚀速度（图9）<sup>[69, 70]</sup>。最终影响是产生图7中所示的隧道腐蚀。图7中显示的隧道腐蚀发生在大约65年的暴露期，比图8中显示的早20年，这在很大程度上是由于与32 mm相比，6 mm的钢筋直径有很大差异。

图9所示的大部分腐蚀发展受厌氧、高氯化物条件的制约，如前所述，产生高溶解性 $\text{FeCl}_2$ ，可轻易通过（发纹）裂纹移动到外部环境，留下很少或根本没有锈迹，例如红棕色锈斑（图8）。到达外部环境后， $\text{FeCl}_2$ 将氧化为 $\text{FeOOH}$ 或基本上类似的不溶性锈<sup>[71]</sup>。这些可能会在混凝土上留下特征性的锈迹，或者更有可能被雨水或

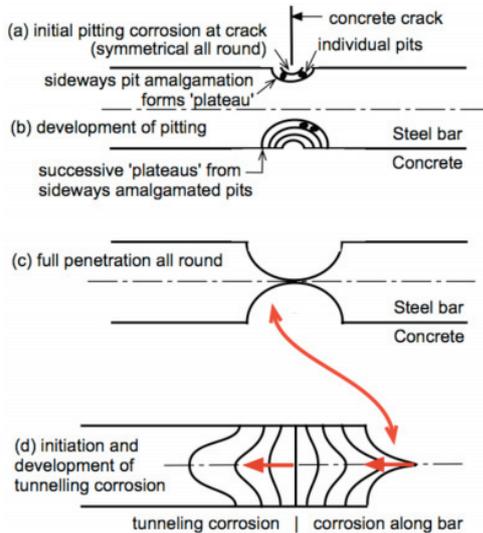


图9.发纹裂纹处最初非常局部的腐蚀发展、腐蚀进一步发展到钢筋中以及沿着钢筋中心线的隧道腐蚀最终发展的示意图。

海水冲走，从而留下很少或根本没有痕迹。

由于裂纹内没有腐蚀产物沉积来抑制腐蚀反应速率，因此 $r_a$ 仍然是控制腐蚀速率的因素。可以认为它垂直于所有腐蚀表面，包括最深穿透处（即垂直于钢筋纵轴）（图9）。因此，钢筋半径损失的初步估算， $\Delta r$ 、时间间隔（ $t-t_0$ ）由以下公式给出：

$$\Delta r(t) = r_a(t - t_0) \quad (2)$$

此处， $t_0$ 表示上述腐蚀过程开始之前的时间段。在大多数情况下，这大约为 $t_0=0$ 。速率 $r_a$ 可以从早期的工作中提取，该工作考虑了钢在海水中开始厌氧腐蚀<sup>[38]</sup>。图10显示了世界不同地区暴露地点在不同平均海水温度下的现场观测结果。

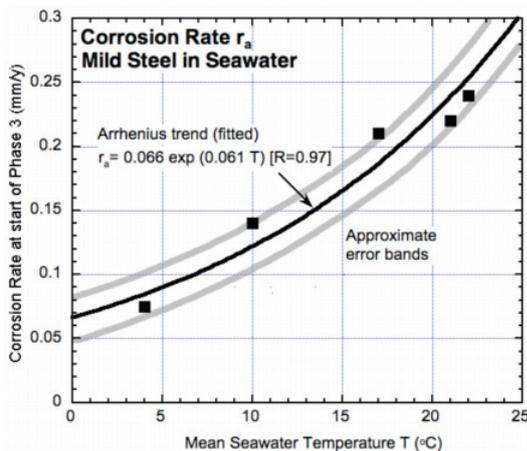


图10.钢材腐蚀趋势模型模式2开始时的初始腐蚀速率（ $r_a$ ）（图1c），点蚀不受锈蚀的抑制（基于Melchers, 2003<sup>[38]</sup>中的数据）。

假设没有形成阻碍物或锈蚀产物来抑制 $FeCl_2$ 的自

由移动，一旦达到钢筋中心线，方程（2）也可以适用于隧道腐蚀速率，并且唯一可用的腐蚀钢筋是钢筋横截面。本质上，这意味着关系（2）也适用于“拐弯”的腐蚀。

方程（2）的预测可以与观测结果进行比较，例如，苏格兰阿布罗斯北海沿岸的钢筋混凝土扶手构件<sup>[66, 67]</sup>。根据图10，年平均温度为 $10^\circ C$ 时， $r_a=0.11-0.14$  mm/y。对于60年的暴露和 $r_a=0.11$  mm/y，完全穿透半径为3 mm的钢筋需要27年的时间，留下33年的时间才能形成3.6 mm的隧道深度。如果速率 $r_a=0.14$  mm/y的话，这些数字将变成21年和5.4 mm的隧道深度。后者与物理观测结果一致（图7）。

对于Hornibrook大桥案例（图8），平均水温约为 $22^\circ C$ ，因此 $r_a$ 在 $0.22-0.27$  mm/y的范围内，85年来，估计贯入度约为19-23 mm。该估计值略大于钢筋的物理半径（16 mm），但与观测值不一致。如果 $t_0$ 在15-25年的范围内，则可以获得更好的稠度，对于在85年暴露后pH值保持在12左右的混凝土来说，这并非不合理<sup>[5]</sup>。

梁中发纹弯曲裂纹的腐蚀可能遵循与上述类似的模式。不幸的是，François等人<sup>[27]</sup>和Zhu等人<sup>[34]</sup>在全面实验室试验中观察到的弯曲裂缝比发纹裂缝宽得多，因此更容易暴露于环境中。如前所述，在正常使用（“持续”）荷载条件下，此类裂缝并不典型。

## 6 讨论

上述分析允许基于实际观察和基础理论解释，开发混凝土中钢筋腐蚀起始和发展的实用模型。文献中的大多数实证模型都没有参考甚至部分参考基本面。通常，他们依赖于氯化物是钢筋腐蚀的主要驱动因素的假设。尽管许多实际案例提供了经验上的相反证据，但这一点仍然存在。最近的详细实验观察，加上不考虑氯化物在静态条件下对一般腐蚀的作用的观察，证明了钢表面混凝土基质中的湿气孔作为氧气和水的贮存器的重要作用，并且只有当这些存在时，氯化物才会提高腐蚀的可能性，特别是针对点蚀<sup>[39]</sup>。实验工作表明，即使在高pH环境中，点蚀也会最终驱动引发过程。值得注意的是，多年来，人们已经知道氯化物在点蚀电位方面的作用<sup>[46]</sup>。然而，在讨论通常具有高碱度的混凝土中的腐蚀引发时，它几乎总是被忽视。此外，虽然一些研究报告存在气孔，但很少有人提到任何相关点蚀及其对起爆的可能影响<sup>[33]</sup>。未能解释这些影响可能会解释（a）各种研究得出的“临界氯化物浓度”的广泛变化，以及（b）在实际结构中建立氯化物浓度与腐蚀起始之间的关系方面存在的明显难题。如果不考虑空气空隙来提供氧气（和水），则无论钢筋中的氯化物浓度如何，都不会发生腐蚀。

混凝土与钢接触处的空隙大小很重要。直接从理论上考虑如下,如实际情况所示,它决定了引发后可能发生的腐蚀量,并反映在参数 $c_{sc}$ 中(图2)。孔隙大小与渗透性有关,但更重要的是与混凝土压实度有关。如果钢筋周围的混凝土压实度较差,则整个混凝土基质、模板和钢筋上都可能出现较大的空隙。对于后者,无论是“顶部”钢筋还是梁或板下部的钢筋,通常在水平钢筋的下侧观察到气孔<sup>[72]</sup>。实验室样本也观察到了这一点<sup>[73, 74]</sup>。这些观察结果提供了一种解释,解释了为什么剥落主要是从梁的下侧而不是从侧面发生的,即使是对于类似的混凝土保护层,以及当暴露于海水或海水喷雾中时也是如此。

对于制作良好、压实良好、不透水的混凝土,空隙往往很小或可以忽略不计(图5)。实践经验表明,如果发生钢筋腐蚀,那么钢筋腐蚀的起始并不是一个重要问题。长期观察钢筋腐蚀的实验表明,对于此类混凝土,钢筋腐蚀在相对较短的时间后有效地停止(参见图2中的AB)。腐蚀产物很少,结构损坏可以忽略或不存在。随着空隙尺寸的增加,起始时的腐蚀也趋于增加(图2)。此外,在这种情况下,混凝土的渗透性(氧气)可能更大。这将导致更长期的速率 $r_s$ 和更早的严重破坏性腐蚀时间(图2)。

Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>当时按照传统路线解释了他们的数据。他们的观察结果使其他人得出结论,由于海水的氯化物含量高,因此不应使用海水制作混凝土(尽管多年来许多地方使用海水已成为标准做法)。本文所给出的分析表明,当使用混凝土中最近暴露的气孔重要性以及考虑钢腐蚀发展的双峰模型时,Shalon和Raphael数据可以用完全不同的方式进行解释。上面给出的分析表明,存在氯化物的空气空隙使得点蚀在热力学上可行,从而在腐蚀开始后很快产生腐蚀量。然后,钢筋腐蚀遵循双峰趋势,由于混凝土保护层抑制了氧气可用率,钢筋腐蚀很快达到线性趋势,如图2中理想的BC。它对应于双峰模型中以厌氧(模式2)为主的部分。

Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>报告的数据清楚地表明了混凝土配合比设计的影响,混凝土具有更高的 $a/c$ 比(即贫混凝土),并且与其他混凝土配合比相比,线性趋势要长得多(图3c、d)。然而,对 $r_s$ 的影响很小,而对 $c_{sc}$ 的影响与对渗透率影响最大的参数(骨料水泥比)一致(图4)。图3和图4所示的总体一致性为拟议模型增加了一定程度的可信度。

Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>未考虑混凝土保护层厚度,但根据经验,它是一个重要参数,即使在非氯化物环境中也

是如此<sup>[52]</sup>。根据暴露环境,它通常被指定为抑制氧气、氯化物和二氧化碳向钢筋扩散的作用。然而,就目前的论述而言,钢筋周围的混凝土外壳也很重要。它延缓了铁锈外部氧化造成的铁离子损失<sup>[43]</sup>,并且在早期阶段,它会使铁锈保持原位,保护它们免受氧化、磨损、侵蚀或速度效应的影响,这在某些其他环境中很常见。同样,这种解释提供了与传统观点完全不同的观点,即氧气供应速率决定混凝土-钢界面的氧化速率。这种行为不会导致实验数据中出现的长期线性趋势。

当保护层厚度较小时,外部锈层的氧化也可能是混凝土保护层剥落和钢筋腐蚀程度较高的实际观察结果的原因。通常,这种剥落是由于钢筋周围锈层的整体膨胀造成的。过度(如大气)温度变化会损坏混凝土材料,从而加剧这种情况。然而,外部锈层氧化的概念可能同样具有破坏性,但具有与理论一致的优点。

关于Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>实验数据的一个问题是,他们对钙质骨料的使用是否会对所得结果产生影响。这应该在许多实际结构中混凝土的pH值在多年暴露后仍在12左右的情况下看到<sup>[13]</sup>。如果开始发生严重的碱浸,钙质材料的存在可能会延迟混凝土pH值的下降,因为钙质材料使其保持在9左右。例如,对于暴露于海洋大气中的65岁龄期混凝土,就注意到了这一点<sup>[66]</sup>。此外,对许多钢筋混凝土结构及其混凝土可能使用的骨料的调查表明,使用钙质骨料制成的结构往往具有更长的有效寿命<sup>[75]</sup>。对于这些人来说,启蒙的时间很难事后估计。然而,实践经验表明,石灰骨料的使用不是启动或 $r_{sc}$ 的关键问题。相反,它似乎可以保持更长的碱度,使混凝土pH值保持在9以上。这是一个几乎没有调查过的领域,可以从进一步的研究中受益。

关于Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>实验数据的第二个问题是,混凝土的渗透性和钢-混凝土界面的空隙是否通过其骨料-水泥和水-水泥比正确反映出来。两者通常与渗透性有关(例如,<sup>[52]</sup>),但这些参数是否为实际混凝土的渗透性提供了现实的表示,这是一个悬而未决的问题。

如前所述,在Shalon和Raphael试验中,钢筋被放置在混凝土中。没有关于压实的信息。在已发表的论文中没有提到空隙。可以合理假设,如果观察到它们,它们就不太可能被认为是重要的,因此没有被衡量。更广泛地说,自20世纪40年代开始使用振动器以来,人们认为振动器可以产生足够的混凝土压实。目前尚不清楚是否曾根据钢筋周围,尤其是钢筋下方的空隙进行评估。目前还不清楚是否已经对机械振动进行了评估,与早期的手动捣棒和手动捣固技术相比。鉴于上述关于空隙重要

性的讨论,似乎有必要进行进一步调查,最好使用实际混凝土和实际压实技术。

总的来说,应更多地考虑实际结构的实际经验,尤其是那些具有高度重复性但单独制作的构件,因为这些构件可以被视为大型实验的例子。它们当然是真实的,比任何实验室混凝土都更真实,甚至比电化学测试更真实。也有相关经验,不是针对钢筋混凝土,而是针对与钢颗粒接触的系统,没有高pH条件,在某些情况下存在海水。尽管这些明显不利的条件,但证据令人信服。长期以来,人们认识到,在海水条件下打入砂土和淤泥中的裸钢桩,即使在几十年的暴露后,基本上也不会出现腐蚀,砂土/淤泥-海水界面区除外<sup>[76]</sup>。同样,埋在酸性土壤pH值在5-7左右的极密实粘土中的铁管几乎没有腐蚀,几十年来也没有腐蚀,原因很简单,因为氧气被排除在外,尤其是外部锈面<sup>[77]</sup>。从这些观察中得到的教训是显而易见的,很明显,已经高pH值混凝土的氯离子腐蚀预处理与这些观察结果不符。尽管在20世纪60年代,许多国家禁止使用海水制作混凝土,但多年来,这一做法也不符合要求。一些作者(如<sup>[52]</sup>)将此禁令部分归因于本文所用的论文,即Shalon和Raphael<sup>[47]</sup>。本文件和早期工作<sup>[4, 44]</sup>,表明许多钢筋混凝土结构的问题与其说是氯化物的问题,不如说是由于条件(混凝土渗透性差、混凝土保护层可能很薄、很深且可能出现发纹裂缝、混凝土基质和保护层因碱骨料反应等材料问题而受损<sup>[78]</sup>),这些条件允许腐蚀在开始后继续发展。对于大气暴露,也存在薄混凝土覆盖层在高温波动下恶化的问题。这些都是可能影响钢筋腐蚀进展的潜在重要细节问题。

最后,目前的发展表明,如果适当考虑上述细节,钢筋混凝土结构可以延长使用寿命,即使在高氯环境中也是如此。这是因为混凝土制作良好,钢-混凝土界面处的混凝土中没有或可以忽略的空隙。本文提出的模型允许在引发后出现一定程度的腐蚀,这是由空隙体积引起的,随后以约0.015 mm/y的速率增加,只受到外部(覆盖层)混凝土渗透性的少量影响。在该模型中,没有必要考虑混凝土弯曲裂缝的产生,因为在实践中,大多数混凝土结构的混凝土弯曲或其他裂缝的程度很小或可以忽略不计。因此,当混凝土结构中的钢筋腐蚀引起的裂缝尺寸远大于正常持续荷载下发生的裂缝尺寸时,使用这些数据是不合适的。目前的结果和建议的模型表明,设计和制造避免钢筋腐蚀或将其降至可忽略水平的钢筋混凝土是可能的,经验表明,这在实际混凝土结构中是可行的。如前所述,这需要低渗透性和压实良好的混凝土,以确保钢筋处,尤其是水平钢筋下方的空隙最

小。此类混凝土还将延迟混凝土碱度的损失,这一速度也可以通过适当的水泥含量来降低,以增加酸缓冲能力,从而延迟碱浸混凝土渗透性的长期发展,这将允许在接触时产生更大的氧化速率。几十年来,实现高质量耐久混凝土的基本原理在业界已广为人知,但这些经验并未完全放在本文概述的背景下。目前的分析为这些经验提供了理论支持。它还明确了实现长期耐用的钢筋混凝土结构必须重点关注的地方。

## 7 结论

以下结论可从本文提供的材料中得出。

1. 钢筋腐蚀开始后的发展可以表示为 $c_{sc}$ 相对快速增加,随后出现由 $r_{sc}$ 定义的缓慢腐蚀速率,其中 $c_{sc}$ 取决于混凝土的骨料水泥比和水灰比,对于大多数混凝土混合料, $r_{sc}$ 约为一般腐蚀的0.015 mm/y。渗透性极低的混凝土的 $r_{sc}$ 值很低。

2. 对于骨料水泥比小于约4的情况,参数 $c_{sc}$ 随骨料水泥比增大而增大,但随着骨料/水泥比的增大而减小,在这两种情况下,水灰比越大,参数 $c_{sc}$ 越小。这归因于水灰比对混凝土渗透性的影响。

3. 低溶解度混凝土碱氢氧化钙的缓慢损失导致长时间暴露,混凝土pH值大大降低,混凝土基质多孔,允许大气或溶解氧进入,从而导致暴露的钢筋氧化。由于氢氧化钙在海水中的溶解度加快,在其他类似条件下,腐蚀可能会更早发生。

4. 在某些情况下,穿过钢筋的深发纹裂纹处以及存在氯化物时可能会发生严重腐蚀,但不一定会留下“迹象”锈迹。该过程涉及腐蚀坑中形成的水溶性氯化亚铁渗入外部环境,最终形成一种典型的隧道型腐蚀钢筋。经验数据表明,对于平均水温在10-20℃范围内的海水,相应的腐蚀速率 $r_a$ 在0.22-0.27 mm/y范围内。

**资助:** 这项研究没有得到外部资助。

**数据可用性声明:** 本研究中使用和描述的所有数据均在公共领域和公开文献中。

**致谢:** 作者感谢纽卡斯尔大学的同事支持这项研究,并通过实验室设施和技术人员,允许对钢筋腐蚀性质的实际方面进行持续探索。作者感谢荷兰Rijkswaterstaat(基础设施和水管理部)Joost Gulikers的鼓励,促成了本手稿的更早版本(2019年)。

**利益冲突:** 没有利益冲突。

## 参考文献:

1. Angst, U.M.; Geiker, M.R.; Alonso, M.C.; Polder, R.; Isgor, O.B.; Elsener, B.; Wong, H.; Michel, A.; Hornbostel, K.; Gehlen, C.; et al. The effect of the steel-concrete interface on

- chloride-induced corrosion initiation in concrete: A critical review by RILEM TC 262-SCI. *Mater. Corros.* 2019, 52, 88. [CrossRef]
2. Melchers, R.E. Observations about the time to commencement of reinforcement corrosion for concrete structures in marine environments. In *Consec' 10, Concrete under Severe Conditions*; Castro-Borges, P., Moreno, E., Sakai, K., Gjørsv, O.E., Banthia, N., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2010; pp. 617 - 624.
  3. Melchers, R.E. Carbonates, carbonation and the durability of reinforced concrete marine structures. *Aust. J. Struct. Eng.* 2010, 10, 215 - 226. [CrossRef]
  4. Melchers, R.E.; Chaves, I.A. A comparative study of chlorides and longer-term reinforcement corrosion. *Mater. Corros.* 2017, 68, 613 - 621. [CrossRef]
  5. Melchers, R.E.; Pape, T.M.; Chaves, I.A.; Heywood, R. Long-term durability of reinforced concrete piles from the Hornibrook Highway bridge. *Aust. J. Struct. Eng.* 2017, 18, 41 - 57. [CrossRef]
  6. Antegrup. Etude sur L'etat de Conservation du Port Artificiel Winston Churchill, Phase 0 Analyse Documentaire (Rapport A78136/B), Phase 1 - Diagnostic des Vestiges (Rapport A79782/B); Antegrup: Paris, France, September 2015.
  7. Melchers, R.E.; Howlett, C.H. Reinforcement corrosion of the Phoenix caissons after 75 years of marine exposure. *Proc. Inst. Civ. Engrs. Marit. Eng.* 2020. [CrossRef]
  8. Wakeman, C.M.; Dockweiler, E.V.; Stover, H.E.; Whiteneck, L.L. Use of concrete in marine environments. *Proc. ACI* 1958, 54, 841 - 856, Discussion 54, 1309 - 1346.
  9. Lukas, W. Relationship between chloride content in concrete and corrosion in untensioned reinforcement on Austrian bridges and concrete road surfacings. *Betonw. Fert. Tech.* 1985, 51, 730 - 734.
  10. Sagüés, A.A.; Kranc, S.C.; Presuel-Moreno, F.; Rey, D.; Torres-Costa, A.; Yao, L. Corrosion Forecasting for 75-Year Durability Design of Reinforced Concrete, Final Report to Florida Department of Transport; University of South Florida: Tampa, FL, USA, 2001.
  11. Lau, K.; Sagüés, A.A.; Yao, L.; Powers, R.G. Corrosion performance of concrete cylinder piles. *Corrosion* 2007, 63, 366 - 378. [CrossRef]
  12. Melchers, R.E.; Chaves, I.A. Reinforcement corrosion in marine concretes - 1. Initiation. *ACI Mater. J.* 2019, 116, 57 - 66. [CrossRef]
  13. Melchers, R.E.; Chaves, I.A. Reinforcement Corrosion in Marine Concretes - 2. Long-Term Effects. *ACI Mater. J.* 2020, 117, 217 - 228. [CrossRef]
  14. Melchers, R.E.; Li, C.Q. Phenomenological modelling of corrosion loss of steel reinforcement in marine environments. *ACI Mater. J.* 2006, 103, 25 - 32.
  15. Raupach, M. Models for the propagation phase of reinforcement corrosion - An overview. *Mater. Corros.* 2006, 57, 605 - 613. [CrossRef]
  16. Andrade, C. Propagation of reinforcement corrosion: Principles, testing and modelling. *Mater. Struct.* 2019, 52, 1 - 26. [CrossRef]
  17. Stockert, L.; Haas, M.; Jeffrey, R.J.; Melchers, R.E. Electrochemical measurements and short-term-in-situ exposure testing. In *Proceedings of the Corrosion & Prevention, Melbourne, Australia, 11 - 14 November 2012*. CD ROM, Paper No. 100.
  18. Burkowsky, B.; Englot, J. Analyzing good deck performance on Port Authority bridges. *Concr. Int.* 1988, 10, 25 - 33.
  19. Wallbank, E.J. The Performance of Concrete in Bridges. A Survey of 200 Highway Bridges; Department of Transport, HMSO: London, UK, 1989.
  20. Gjørsv, O.E. Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment. *Concr. Int.* 1994, 16, 35 - 39.
  21. Gulikers, J.; Raupach, M. Modelling of reinforcement corrosion in concrete. *Mater. Corros.* 2006, 57, 603 - 604. [CrossRef]
  22. Hornbostel, K.; Angst, U.M.; Elsener, B.; Larsen, C.K.; Geiker, M.R. Influence of mortar resistivity on the rate-limiting step of chloride-induced macro-cell corrosion of reinforcing steel. *Corros. Sci.* 2016, 110, 46 - 56. [CrossRef]
  23. Sassine, E.; Laurens, S.; François, R.; Ringot, E. A critical discussion on rebar electrical continuity and usual interpretation thresholds in the field of half-cell potential measurements in steel reinforced concrete. *Mater. Struct.* 2018, 51, 93. [CrossRef]
  24. Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Shoesmith, D.W.; Buchheit, R.G. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2002.

25. Tuutti, K. Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Research Report No. 4. 1982. See also Service life of structures with regard to corrosion of embedded steel. In Performance of Concrete in Marine Environment; ACI SP-65; American Concrete Institute: Detroit, MI, USA, 1984; pp. 223 - 236.
26. Clear, K.C. Time-to-Corrosion for Reinforcing Steel in Concrete Slabs, V. 3: Performance after 830 Daily Salt Applications, FHWA-RD-76-70; Federal Highway Administration: Washington, DC, USA, 1976; 64p.
27. François, R.; Arliguie, G.; Maso, J.-C. Durabilité du béton armé soumis à l'action des chlorures. Ann. l'Institut Tech. Batim. Trav. Publics 1994, 529, 1 - 48.
28. Yu, L.; François, R.; Dang, V.H.; Hostis, V.; Gagné, R. Development of chloride-induced corrosion in pre-cracked RC beams under sustained loading: Effect of load-induced cracks, concrete cover, and exposure conditions. Cem. Concr. Res. 2015, 67, 246 - 258. [CrossRef]
29. CIB Commission W81 Actions on Structures: Live Loads in Buildings; CIB Report No. 116; International Council for Research and Innovation in Building and Construction, AIBC: Ottawa, ON, Canada, 1989.
30. Foley, T.R. The role of the chloride ion in iron corrosion. Corrosion 1970, 26, 58 - 70. [CrossRef]
31. Heyn, E.; Bauer, O. Ueber den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen. Stahl Eisen 1908, 28, 1564 - 1573.
32. Mercer, A.D.; Lombard, E.A. Corrosion of mild steel in water. Br. Corros. J. 1995, 30, 43 - 55. [CrossRef]
33. Angst, U.M.; Elsener, B.; Larsen, C.K.; Vennesland, O. Critical chloride content in reinforced concrete - A review. Cem. Concr. Res. 2009, 39, 1122 - 1138. [CrossRef]
34. Zhu, W.; François, R.; Liu, Y. Propagation of corrosion and corrosion patterns of bars embedded in RC beams stored in chloride environment for various periods. Constr. Build. Mater. 2017, 145, 147 - 156. [CrossRef]
35. Loreto, G.; di Benedetti, M.; De Luca, A.; Nanni, A. Assessment of reinforced concrete structures in marine environment: A case study. Corros. Rev. 2018, 37. [CrossRef]
36. Chalhoub, C.; François, R.; Carcasses, M. Critical chloride threshold values as a function of cement type and steel surface conditions. Cem. Concr. Res. 2020, 134, 106086. [CrossRef]
37. Chitty, W.-J.; Dillmann, P.; Hostis, V.; Millard, A. Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders - Parametric study and first step of modelling. Corros. Sci. 2008, 50, 3047 - 3055. [CrossRef]
38. Melchers, R.E. Modeling of marine immersion corrosion for mild and low alloy steels - Part 1: Phenomenological model. Corrosion 2003, 59, 319 - 334. [CrossRef]
39. Melchers, R.E. Modelling durability of reinforced concrete structures. Corros. Eng. Sci. Technol. 2020, 55, 171 - 181. [CrossRef]
40. Melchers, R.E. A review of trends for corrosion loss and pit depth in longer-term exposures. Corros. Mater. Degrad. 2018, 1, 4. [CrossRef]
41. Wranglen, G. Pitting and Sulphide Inclusions in Steel. Corros. Sci. 1974, 14, 331 - 349. [CrossRef]
42. Evans, U.R.; Taylor, C.A.J. Mechanism of atmospheric rusting. Corros. Sci. 1972, 12, 227 - 246. [CrossRef]
43. Stratmann, M.; Bohnenkamp, K.; Engell, H.J. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers. Corros. Sci. 1983, 23, 969 - 985. [CrossRef]
44. Southwell, C.R.; Bultman, J.D.; Alexander, A.L. Corrosion of metals in Tropical environments - Final report of 16 years exposures. Mater. Perform. 1976, 15, 9 - 25.
45. Melchers, R.E.; Chernov, B.B. Corrosion loss of mild steel in high temperature hard freshwater. Corros. Sci. 2010, 52, 449 - 454. [CrossRef]
46. Pourbaix, M. Significance of protection potential in pitting and intergranular corrosion. Corrosion 1970, 6, 431 - 438. [CrossRef]
47. Shalon, R.; Raphael, M. Influence of seawater of corrosion of reinforcement. J. ACI 1959, 30, 1251 - 1268.
48. Poursaeed, A.; Hansen, C.M. Potential pitfalls in assessing chloride-induced corrosion of steel in concrete. Cem. Concr. Res. 2009, 39, 391 - 400. [CrossRef]
49. Friedland, R. Influence of the quality of mortar and concrete upon corrosion of reinforcement. J. ACI 1950, 22, 125 - 139.
50. François, R.; Arliguie, G. Effect of microcracking and cracking on the development of corrosion in reinforced concrete members. Mag. Concr. Res. 1999, 51, 143 - 150. [CrossRef]
51. Stineman, R.W. A consistently well-behaved method

of interpolation. *Creat. Comput.* 1980, 6, 54 – 57.

52. Richardson, M.G. *Fundamentals of Durable Reinforced Concrete*; SponPress: London, UK, 2002.

53. Gupta, K.; Gupta, B.K. The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel. *Corros Sci.* 1979, 19, 171 – 178. [CrossRef]

54. Burns, M.; Salley, D.J. Particle size as a factor in the corrosion of lead by soils. *Ind. Eng. Chem.* 1930, 22, 293 – 297. [CrossRef]

55. Petersen, R.B.; Melchers, R.E. Effect of moisture content and compaction on the corrosion of mild steel buried in clay soils. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2019, 54, 587 – 600. [CrossRef]

56. Beaton, J.L.; Spellman, D.L.; Stratfull, R.P. Corrosion of steel in continuously submerged reinforced concrete piling. *Highw. Res. Rec.* 1967, 204, 11 – 21.

57. Stewart, M.G.; Rosowsky, D.V. Structural safety and serviceability of concrete bridges subject to corrosion. *J. Infrastruct. Syst.* 1998, 4, 146 – 155. [CrossRef]

58. Dhir, R.K.; Jones, M.R. McCarthy, M.J. PFA concrete: Chloride-induced reinforcement corrosion. *Mag. Conc. Res.* 1994, 46, 269 – 277. [CrossRef]

59. Thoft-Christensen, P.; Jensen, F.M.; Middleton, C.; Blackmore, A. Revised rules for concrete bridges. In *Safety of Bridges*; Highway Agency: London, UK, 1996; pp. 1 – 12.

60. Andrade, C.; Alonso, M.C. Values of corrosion rate of steel in concrete to predict service life of concrete structures. In *Application of Accelerated Corrosion Tests to Service Life Prediction of Materials*, ASTM STP 1194; Cragolino, G., Sridhar, N., Eds.; ASTM: Philadelphia, PA, USA, 1994; 282p.

61. Johnston, J.; Grove, C. The solubility of calcium hydroxide in aqueous salt solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 3976 – 3991. [CrossRef]

62. Beeby, A.W. Corrosion of reinforcing steel in concrete and its relation to cracking. *Struct. Eng.* 1978, 56, 77 – 80.

63. Schiessl, P.; Raupach, M. Laboratory studies and calculations on the influence of crack width on chloride-induced corrosion of steel in concrete. *ACI Mater. J.* 1997, 94, 56 – 61.

64. Makita, M.; Mori, Y.; Katawaki, K. *Marine Corrosion Behavior of Reinforced Concrete Exposed in Tokyo Bay*; SP 65-16; American Concrete Institute: Indianapolis, IN, USA, 1980; pp. 271 – 289.

65. Lewis, D.A.; Copenhagen, W.J. The corrosion of reinforcing steel in concrete in marine atmospheres. *S. Afr. Ind. Chem.* 1957, 15, 207 – 219. [CrossRef]

66. Melchers, R.E.; Li, C.Q.; Davison, M.A. Observations and analysis of a 63-year old reinforced concrete promenade railing exposed to the North Sea. *Mag. Conc. Res.* 2009, 61, 233 – 243. [CrossRef]

67. Melchers, R.E.; Li, C.Q. Reinforcement corrosion in concrete exposed to the North Sea for more than 60 years. *Corrosion* 2009, 65, 554 – 566. [CrossRef]

68. Jeffrey, R.; Melchers, R.E. The changing topography of corroding mild steel surfaces in seawater. *Corros. Sci.* 2007, 49, 2270 – 2288. [CrossRef]

69. Reger, M.; Vero, B.; Kardos, I.; Varga, P. The effect of alloying elements on the stability of centreline segregation. *Defect Diffus. Forum* 2010, 297 – 301, 148 – 153. [CrossRef]

70. Melchers, R.E.; Jeffrey, R.J.; Usher, K.M. Localized corrosion of steel sheet piling. *Corros. Sci.* 2014, 79, 139 – 147. [CrossRef]

71. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 7th ed.; VCH Publishers: Weinheim, Germany, 1996.

72. Nawy, E.G. *Concrete Construction Engineering Handbook*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008; pp. 30 – 57.

73. Horne, A.T.; Richardson, I.G.; Brydson, R.M.D. Quantitative analysis of the microstructure of interfaces in steel reinforced concrete. *Cem. Conc. Res.* 2007, 37, 1613 – 1623. [CrossRef]

74. Zhang, W.; Yu, L.; François, R. Influence of top-casting-induced defects on the corrosion of the compressive reinforcement of naturally corroded beams under sustained loading. *Constr. Build. Mater.* 2019, 229, 116912. [CrossRef]

75. Melchers, R.E.; Li, C.Q. Reinforcement corrosion initiation and activation times in concrete structures exposed to severe marine environments. *Cem. Conc. Res.* 2009, 39, 1068 – 1076. [CrossRef]

76. Morley, J. The corrosion and protection of steel-piled structures. *Struct. Surv.* 1993, 7, 138 – 151. [CrossRef]

77. Wichers, C.M. *Korrosion asphaltierter eiserner Rohre*. *Das Gas Und Wasserfach* 1934, 77, 131 – 132.

78. Melchers, R.E. Long-term durability of marine reinforced concrete structures. *J. Mar. Sci. Eng.* 2020, 8, 290. [CrossRef]