

氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部钢筋锈蚀规律

陈奇 公伟 苗吉军

Corrosion extents of steel bar in copper slag concrete after exposure to high temperature under chloride attack

CHEN Qi, GONG Wei, MIAO Jijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210622.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳化与氯盐腐蚀作用下钢筋锈蚀物的微结构特征

Microstructural characteristics of steel corrosion products under carbonation and chloride salt

复合材料学报. 2018, 35(9): 2587–2592 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180413.001>

钢筋锈蚀对全珊瑚海水钢筋/混凝土柱大偏心受压性能的影响

Influence of steel corrosion to the large eccentric compression behavior of coral aggregate reinforced concrete column

复合材料学报. 2019, 36(10): 2426–2438 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181228.001>

氯盐环境下锈蚀预应力混凝土梁抗弯性能试验

Flexural behavior test of corroded prestressed concrete beams under chloride environment

复合材料学报. 2020, 37(3): 707–715 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190624.003>

玻化微珠保温混凝土高温后性能劣化及微观结构

Performance degradation and microscopic structure of glazed hollow bead insulation normal concrete after exposure to high temperature

复合材料学报. 2019, 36(12): 2932–2941 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190118.001>

侵蚀环境下FRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压试验

Experimental study on axial compression of corroded reinforced concrete columns strengthened with FRP strips under erosion environment

复合材料学报. 2020, 37(8): 2015–2028 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200212.005>

高温对钢纤维-聚乙烯醇纤维-CaCO₃晶须多尺度纤维/水泥复合材料弯曲性能和微观结构的影响

Influence of high temperature on flexural properties and micro structure of steel fiber-polyvinyl alcohol fiber-CaCO₃ whisker multi-scale fibers/cement composite

复合材料学报. 2021, 38(7): 2326–2335 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200907.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210622.006

氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部
钢筋锈蚀规律



分享本文

陈奇, 公伟*, 苗吉军
(青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266033)

摘 要: 为探究高温及铜矿渣细骨料对混凝土中钢筋锈蚀模式的影响规律, 对不同铜矿渣置换率的混凝土试件进行高温试验, 然后采用干湿循环浸泡法对试件进行人工加速氯离子侵蚀试验, 并利用电化学方法测量自然电位值以监测混凝土内部钢筋的锈蚀情况, 最后测量混凝土内部氯离子含量及钢筋锈蚀率。结果表明: 自然电位法可以较好地反映试件内部钢筋的实际锈蚀情况; 高温破坏了混凝土抗氯离子侵蚀性能, 从而导致混凝土试件中的钢筋锈蚀程度随经历温度的升高而增大; 此外, 高温下铜矿渣自身较大的膨胀变形及冷却后与水泥净浆间不协调收缩的综合作用进一步破坏了混凝土微结构, 使钢筋锈蚀率随着铜矿渣置换率的提高而增大; 最后建立了氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部钢筋锈蚀深度拟合公式。

关键词: 铜矿渣混凝土; 高温; 氯盐侵蚀; 钢筋锈蚀; 自然电位

中图分类号: TU375 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2875-10

Corrosion extents of steel bar in copper slag concrete after
exposure to high temperature under chloride attack

CHEN Qi, GONG Wei*, MIAO Jijun
(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: In order to investigate the influence of high temperature and copper slag fine aggregate on corrosion mode of steel bar in concrete, high temperature test was carried out on concrete specimens with different copper slag replacing ratios, then the artificial accelerated chloride ion corrosion test was conducted on the specimens using dry-wet cycling immersion method, and the corrosion state of steel bars embedded in concrete was monitored by measuring the half-cell potential value using electrochemical method, the chloride ion content in concrete and corrosion rate of steel bar were also measured at last. The results show that the half-cell potential method well reflects the actual corrosion situation of steel bar in specimen. High temperature destroys the chloride ion penetration resistance performance of concrete, thus causing the corrosion degree of steel bar in concrete specimen increases with the increase of heating temperature. In addition, the combined effect of inherent larger expansion deformation of copper slag at high temperature and uncoordinated shrinkage between copper slag and cement paste after cooling furtherly destroys the microstructure of concrete, thus causing the corrosion rate of steel bar increases with the increase of copper slag replacing ratio. A fitting formula for corrosion depth of steel bar in copper slag concrete after exposure to high temperature under chloride attack was established at last.

Keywords: copper slag concrete; high temperature; chloride attack; steel bar corrosion; half-cell potential

铜矿渣是炼铜时产生的一种工业废料, 目前我国每年产生约 2 500 万吨铜矿渣且年增幅约为 4%^[1], 大量铜矿渣堆积在厂区周围不仅占用土地资源而且还会引起环境污染。利用铜矿渣作为细

收稿日期: 2021-05-26; 修回日期: 2021-06-13; 录用日期: 2021-06-16; 网络首发时间: 2021-06-22 15:53:11
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210622.006>
基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2017MEE029); 山东省“双一流”建设工程-土木
通信作者: 公伟, 博士, 讲师, 研究方向为混凝土结构抗火及耐久性 E-mail: weigong890413@qq.com
引用格式: 陈奇, 公伟, 苗吉军. 氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部钢筋锈蚀规律 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2875-2884.
CHEN Qi, GONG Wei, MIAO Jijun. Corrosion extents of steel bar in copper slag concrete after exposure to high temperature under chloride attack[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2875-2884(in Chinese).

骨料制作混凝土不仅可以解决铜矿渣引起的环境污染问题^[2-3]，而且能够改善混凝土的流动性能^[4-6]，此外铜矿渣胶凝材料比普通硅酸盐水泥具有更好的高温力学性能^[7-8]，因此铜矿渣混凝土具有十分广泛的应用前景。

近年来，国内外学者对常温下铜矿渣混凝土进行了大量研究：Prem 等^[9]研究发现，铜矿渣光滑的表面会改善混凝土的流动性能；Gupta 等^[10]研究发现自密实混凝土的流动性随着铜渣取代率的增大而增大；Kharade 等^[11]研究发现，铜矿渣会使混凝土的泌水率增加，但通过控制水灰比和铜矿渣置换率等措施可以降低泌水量；Wu 等^[12]研究发现，铜矿渣的泌水作用会引起混凝土力学及耐久性能下降，但当铜矿渣置换率小于 40% 时仍可制作满足要求的混凝土。

相较于常温性能，铜矿渣混凝土高温性能研究相对较少：杜海云等^[8]研究发现，铜矿渣胶凝材料有着比普通硅酸盐水泥更好的高温力学性能；Gong 等^[13]研究发现，当加热温度小于 400℃ 时，尽管铜矿渣混凝土高温后残余抗压强度并未出现降低，但其内部微结构及抗氯离子侵蚀性能均受到了较严重的破坏，因此氯盐侵蚀环境下高温损伤铜矿渣混凝土内部钢筋将发生严重锈蚀，而目

前相应的钢筋锈蚀模式还未清晰，这将对滨海地区铜矿渣混凝土结构火灾后的损伤鉴定及修复加固工作带来阻碍。

为研究氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部钢筋锈蚀规律，本文以高温试验模拟火灾损伤、以人工加速氯离子侵蚀试验模拟滨海氯盐侵蚀损伤，对不同铜矿渣置换率的混凝土试件进行试验研究及理论分析，揭示高温及铜矿渣细骨料对混凝土中钢筋锈蚀模式的影响机制，最后建立了氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部钢筋锈蚀深度拟合公式。

1 试验概况

1.1 试验材料及混凝土配合比

共设计 3 种铜矿渣混凝土，水胶比均为 40%，以铜矿渣置换细骨料，置换率分别为 0%、20% 及 40%，其配合比如表 1 所示。试验中所用的铜矿渣为河南济源生产，粒径为 0.5~2 mm，其化学成分见表 2；水泥为强度等级 P.O 42.5 的普通硅酸盐水泥；粉煤灰采用Ⅱ级粉煤灰；粗骨料为粒径 5~20 mm 的碎石；细骨料选用细度模数为 3.0 的天然河砂；水为自来水；减水剂采用聚羧酸高效减水剂，减水率达 18% 以上。采用相同配合比的铜矿渣混凝土常温下及高温后力学性能详见文献^[13]。

表 1 铜矿渣混凝土配合比
Table 1 Mix proportions of copper slag concrete

Sample	Water to binder ratio/%	Replacing ratio/wt%	Mix proportions/(kg·m ⁻³)						
			Water	Cement	Fly ash	Gravel	Sand	Copper slag	Superplasticizer
NC		0	200	300	200	860	845	0	9.0
20%Cu/NC	40	20	200	300	200	860	676	169	5.0
40%Cu/NC		40	200	300	200	860	507	338	4.0

表 2 铜矿渣的化学成分
Table 2 Chemical composition of copper slag

Chemical composition	Content/wt%
SiO ₂	33-35
Fe ₂ O ₃	42-50
CaO	3-10
MgO	1-5
Al ₂ O ₃	3-7
Cu	0.5-2
S	0-2

1.2 试件设计

试验所用的混凝土试件尺寸为 150 mm×150 mm×150 mm，中心埋置一根直径为 14 mm 的 HRB400

钢筋。试件参照 GB/T 50152—2012^[14] 进行制作，采用搅拌机机械搅拌混凝土并浇筑成型，静置 24 h 后拆模，然后将试件置于标准养护室 ((20±2)℃，相对湿度≥95%) 中养护 28 天。试验过程中可以观测到混凝土的泌水程度随着铜矿渣置换率的增大而加重。

1.3 试验方法

1.3.1 高温试验

实际火灾中构件经历的最高温度往往超过 1 000℃，但混凝土经历温度超过 300℃ 时，由于其力学性能退化严重，一般会用新混凝土进行置换；而当经历温度较低时，混凝土结构经过简单

修复加固后仍将继续使用，因此本试验加热目标温度取 20℃ (常温)、100℃、200℃ 及 300℃。试件养护完毕后，先置于空气中自然干燥 14 天以排出混凝土内部水分，然后采用如图 1 所示的电热炉加热，升温速率设为 5℃/min，炉温达到目标温度后恒温 5 h 以保证试件内部均匀受热，加热结束后将试件置于空气中自然冷却。由于加热目标温度较低，热量传输的方向对试验结果的影响较小，因此在加热过程中未对裸露部分的钢筋进行防火保护，但当设计加热温度较高的试验时，应对外露钢筋采取合理的防火保护措施。

每组工况测试 3 个试件取平均值，试件分组情况如表 3 所示。

表 3 铜矿渣混凝土试件分组情况
Table 3 Test group of copper slag concrete specimens

Name	Specimen	Copper slag/wt%	Heating temperature/℃	Corrosion time/day	Number
NC	NC-20℃-60d	0	20	60	3
	NC-100℃-60d	0	100	60	3
	NC-200℃-60d	0	200	60	3
	NC-300℃-60d	0	300	60	3
20%Cu/NC	20%Cu/NC-20℃-60d	20	20	60	3
	20%Cu/NC-100℃-60d	20	100	60	3
	20%Cu/NC-200℃-60d	20	200	60	3
	20%Cu/NC-300℃-60d	20	300	60	3
40%Cu/NC	40%Cu/NC-20℃-60d	40	20	60	3
	40%Cu/NC-100℃-60d	40	100	60	3
	40%Cu/NC-200℃-60d	40	200	60	3
	40%Cu/NC-300℃-60d	40	300	60	3

1.3.2 人工加速氯离子侵蚀试验

试验开始前，先将试件上、下 2 个端面及外露钢筋涂以环氧树脂，如图 2 所示，以保证氯离子仅能从试件侧面侵入混凝土内部。为保持与自然锈蚀的相似性，试验采用干湿循环浸泡法^[15-16]，先将试件浸入浓度为 10% 的 NaCl 溶液中 4 天使氯离子和水分侵入混凝土内部，再将试件置于自然环境中风干 3 天使氧气进入混凝土内部，重复该循环 60 天^[17]。本次试验氯离子侵蚀时间较短，因此仅涂刷 2 遍环氧树脂以保证试验过程中涂层的有效性，而当设计侵蚀时间较长的试验时，涂层的有效性和检测方法也应进行考虑。

1.3.3 钢筋锈蚀情况测量

自然电位法又称半电池电位法，是目前无损检测钢筋锈蚀状态的常用方法之一，其原理是通过测定内部钢筋与混凝土表面处参比电极之间的电位差来判断钢筋的锈蚀状态^[18-19]。采用上海雷



图 1 高温试验电热炉

Fig. 1 Electric furnace for high temperature test

磁生产的 218 型 Ag/AgCl 参比电极和 830L 型数字万用表，测量时将万用表的导线分别与参比电极和钢筋相连，电极通过湿润的海绵与混凝土接触

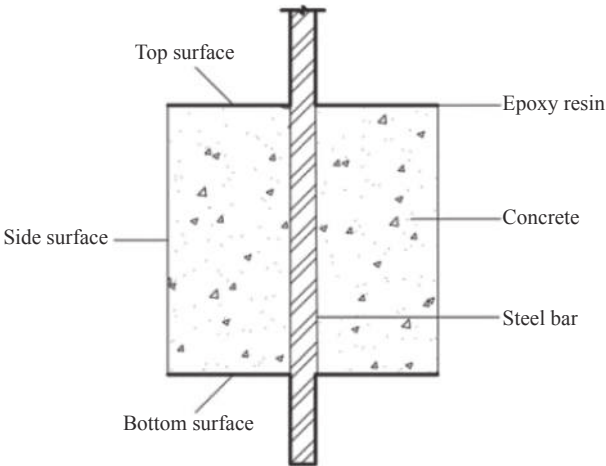


图 2 试件涂刷环氧树脂

Fig. 2 Specimens coated with epoxy resin

形成闭合回路，如图 3 所示。氯离子侵蚀试验过程中利用自然电位法测量试件 4 个侧面中心位置的自然电位取平均值，实时监测试件内部钢筋的锈蚀情况。

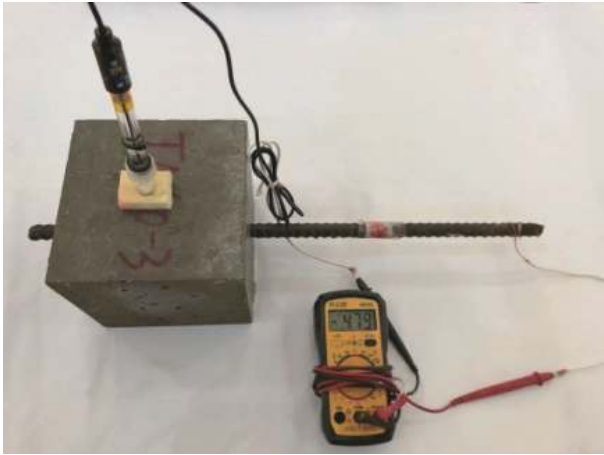


图 3 自然电位法监测钢筋锈蚀状态
Fig. 3 Monitoring steel bar corrosion state by half-cell potential method

氯离子侵蚀试验结束后取出试件内部钢筋，除去表面粘附的混凝土碎屑后进行酸洗，待钢筋干燥后测量其锈蚀质量损失并计算钢筋锈蚀率及锈蚀深度^[20-21]，最后根据 JTS/T 236—2019^[22] 采用化学滴定法测量混凝土内部氯离子含量。

2 试验结果及分析

2.1 高温后铜矿渣混凝土外观特征

试件高温加热并在空气中自然冷却后观察其外观特征如表 4 所示。混凝土颜色随经历温度的升高逐渐变暗，表面由光滑密实逐渐变得疏松，如图 4 所示，且混凝土表面出现了少数极小的微裂缝。

表 4 高温后铜矿渣混凝土试件外观特征
Table 4 Appearance characteristics of copper slag concrete specimens after exposure to high temperature

Heating temperature/℃	Appearance characteristics of specimens
20	Cement-grey, no cracks, dense surface
100	Cement-grey, no cracks, neat edge
200	Mud-grey, no cracks
300	Dark red, micro-cracks

2.2 钢筋腐蚀自然电位监测

试验过程中采用自然电位法监测混凝土试件内部钢筋锈蚀情况，根据 ASTM C876—91^[23] 可知，试件的自然电位值越小，则内部钢筋发生锈蚀的

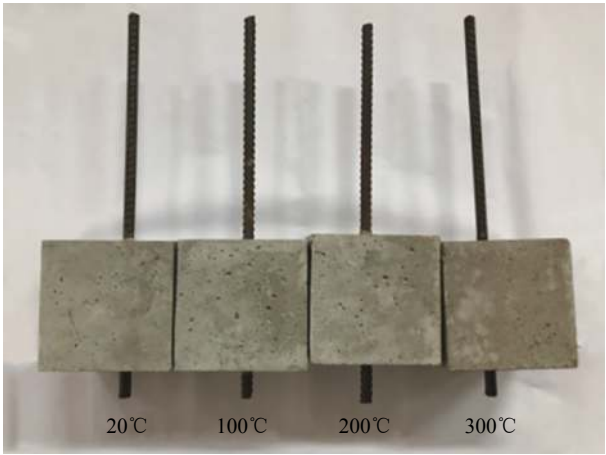


图 4 高温后铜矿渣混凝土试件
Fig. 4 Copper slag concrete specimens after exposure to high temperatures

概率越大，反之则越小。当采用 Ag/AgCl 参比电极时，混凝土中钢筋锈蚀情况的判断标准如表 5 所示。

表 5 钢筋锈蚀情况判断标准
Table 5 Criteria for judging corrosion state of steel bar

Steel bar corrosion state	Half-cell potential/mV
Uncorroded (10% risk of corrosion)	>-90
Uncertain (50% risk of corrosion)	-240~-90
Corroded (90% risk of corrosion)	<-240

氯离子侵蚀试验过程中，试件浸泡 4 天及风干 3 天后各测 1 次自然电位取平均值。不同铜矿渣置换率试件的自然电位随时间的变化曲线如图 5 所示。可以看出，随着侵蚀时间的增加，氯离子持续渗透，当入侵到钢筋表面氯离子浓度高于阈值，钢筋去钝化，开始发生腐蚀，全部试件的自然电位值均逐渐降低，并最终保持在 90% 锈蚀危险状态；此外，整个试验过程中试件自然电位值均呈现出随经历温度的升高而降低的趋势，其原因是混凝土孔隙结构的破坏程度随经历温度的升高而增大，导致氯离子更易侵入混凝土内部。其中混凝土孔隙率变化及内部微裂缝扩展情况 SEM 图像详见 Gong 等^[13] 研究。此外，经历高温加热后，水泥水化产物尤其是单硫型水化硫铝酸钙 (AFm) 的脱水分解将造成混凝土吸附氯离子的能力有所降低^[24-25]。

另一方面，当经历温度小于 200℃ 时，试件的自然电位值随氯离子侵蚀时间近似呈线性降低，说明钢筋锈蚀概率在试验过程中保持匀速增加；

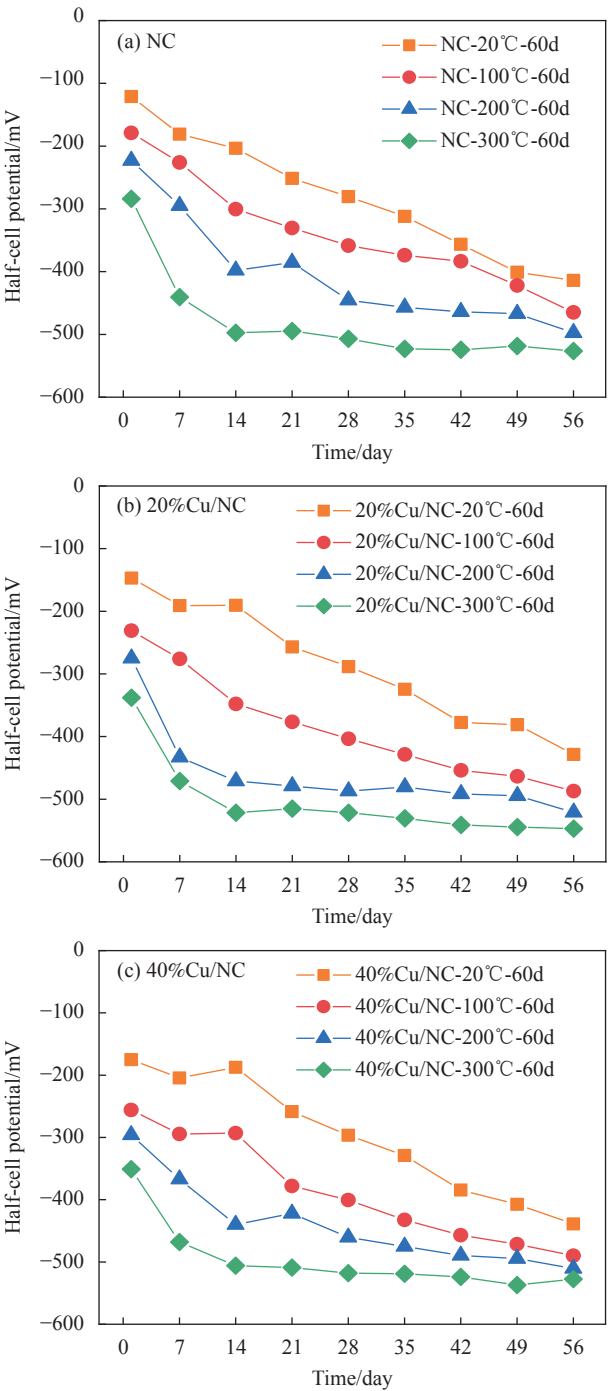


图5 不同铜矿渣置换率铜矿渣混凝土试件自然电位变化曲线
Fig. 5 Half-cell potential variation curves of copper slag concrete specimens with different copper slag replacing ratios

当经历温度大于200℃时，在氯离子侵蚀试验前期，试件自然电位值大幅下降，而在侵蚀试验的中后期，试件自然电位值下降到-500 mV左右时逐渐趋于稳定不再降低。其原因是当经历温度大于200℃时，高温对混凝土内部孔隙结构的破坏较严重^[13]，试件浸入NaCl溶液后氯离子迅速侵入

并到达钢筋表面，引发钢筋锈蚀，因此自然电位值显著下降。随着侵蚀时间的增长，混凝土内部氯离子浓度达到某一临界值后，内部钢筋锈蚀概率持续保持较高水平，自然电位变化曲线趋于平缓且不再明显下降。

此外，铜矿渣和水泥熟料具有相似的化学成分，作为胶凝材料取代水泥制作混凝土时能与Ca(OH)₂发生反应，生成与水泥水化相似的水化产物，但其活性较低，需要通过物理或者化学方式激发其活性^[4]。因此铜矿渣作为细骨料置换砂制作混凝土时，可以忽略其活性对内部钢筋锈蚀的影响。

经历不同温度后试件自然电位变化曲线如图6所示。可以看出在氯离子侵蚀试验前期，整体上经历不同温度的试件自然电位值均随铜矿渣置换率的增大而减小。其原因是一方面常温下铜矿渣的泌水作用在混凝土内部造成初始微裂缝损伤，另一方面铜矿渣自身具有较高的热膨胀系数，在高温下产生较大膨胀变形及冷却后与水泥净浆间不协调收缩的综合作用，导致铜矿渣混凝土微结构损伤程度大于普通混凝土^[12]，因此氯离子会更加迅速地侵入铜矿渣混凝土内部；此外，在干湿循环的侵蚀条件下，湿润阶段氯离子通过毛细吸收向高温损伤的铜矿渣混凝土内部扩散，干燥阶段铜矿渣混凝土内部水分蒸发氯离子浓度上升，浓度梯度促使氯离子加速向混凝土内部传输^[26]，随着侵蚀时间的增加，大量氯离子侵入铜矿渣混凝土内部并积累，所有试件的钢筋均进入锈蚀状态，此时铜矿渣置换率对试件自然电位值的影响并无明显规律。

2.3 钢筋锈蚀情况

氯离子侵蚀试验结束后切取位于混凝土中的钢筋，发现全部钢筋均发生了不同程度的锈蚀；未受火及经历100℃高温加热后，钢筋表面有几处小面积的轻微锈蚀，经历200℃及300℃高温加热后，钢筋表面有较多蚀坑并且大面积相连，发生了较严重的锈蚀；随着铜矿渣置换率的增加，钢筋表面的锈蚀程度同样略有增加。用小刀轻刮锈蚀层，外层结构疏松，容易剥落，而内层结构密实，与钢筋紧密相连。其中20%Cu/NC试件经历不同温度后内部钢筋如图7所示，经历100℃高温后不同铜矿渣置换率的铜矿渣混凝土试件内部钢筋如图8所示。说明高温及铜矿渣均能引起

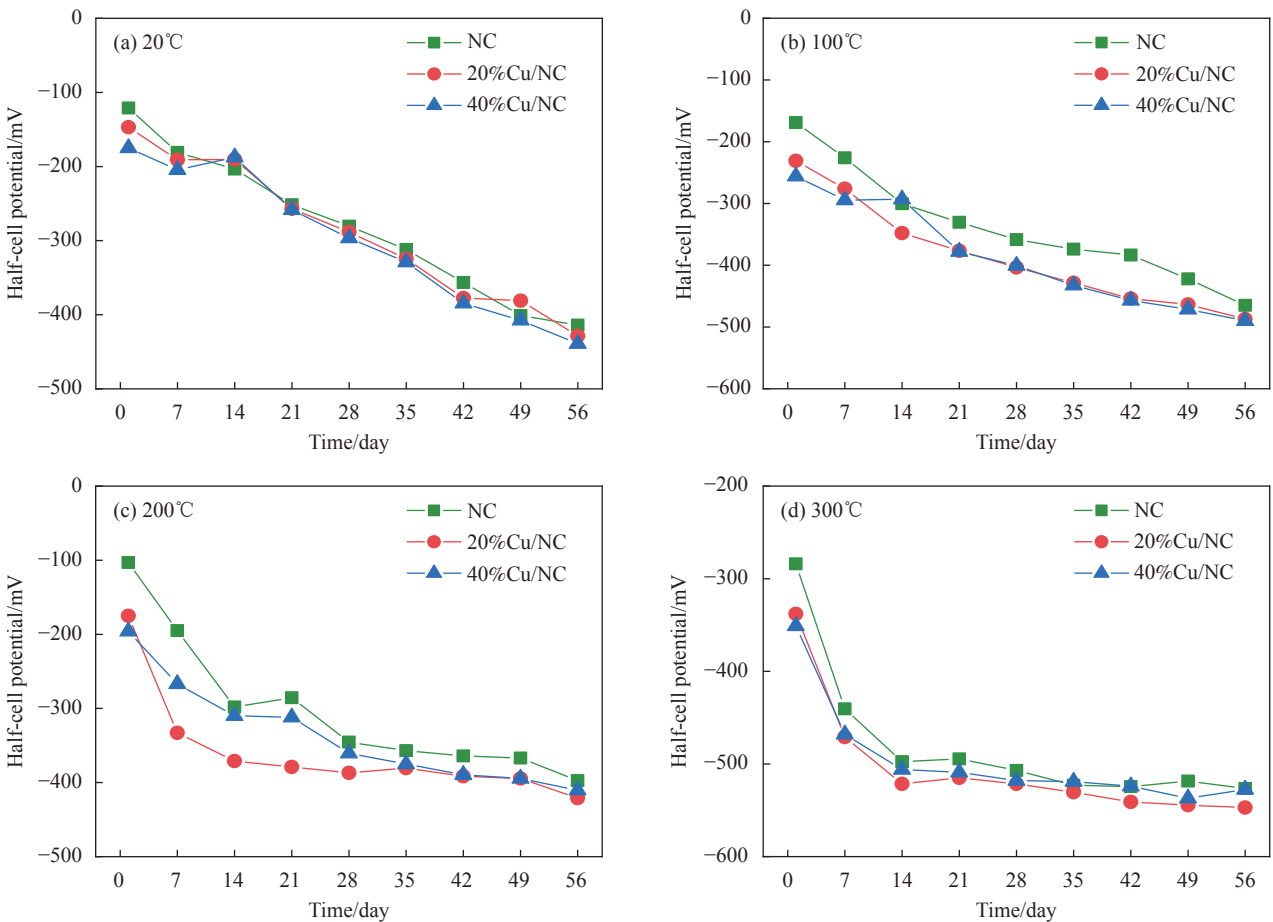


图 6 经历不同温度铜矿渣混凝土试件自然电位变化曲线

Fig. 6 Half-cell potential variation curves of copper slag concrete specimens with different heating temperatures

混凝土微结构的破坏，从而导致氯离子侵入混凝土内部并引起钢筋发生锈蚀，该结果与前文自然电位监测结果相一致，说明自然电位法能较好地反映混凝土内部钢筋真实锈蚀状态。

清除钢筋表面黏附的混凝土碎屑并经酸洗并干燥后^[27]，测量并计算钢筋锈蚀率及平均锈蚀深度如表 6 所示。

其中钢筋锈蚀率计算公式如下：

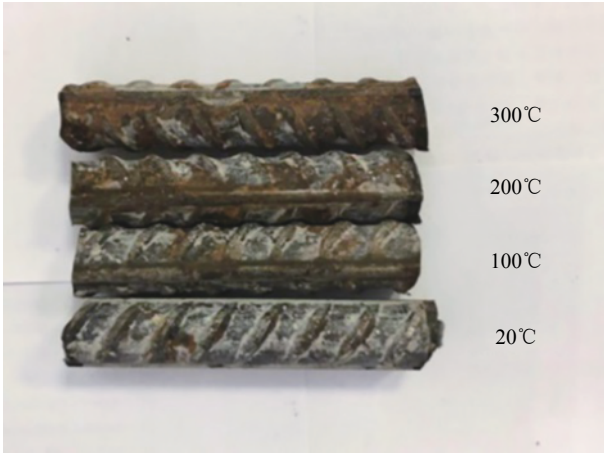


图 7 经历不同温度的 20%Cu/NC 试件钢筋

Fig. 7 Steel bars in 20%Cu/NC specimens with different heating temperatures

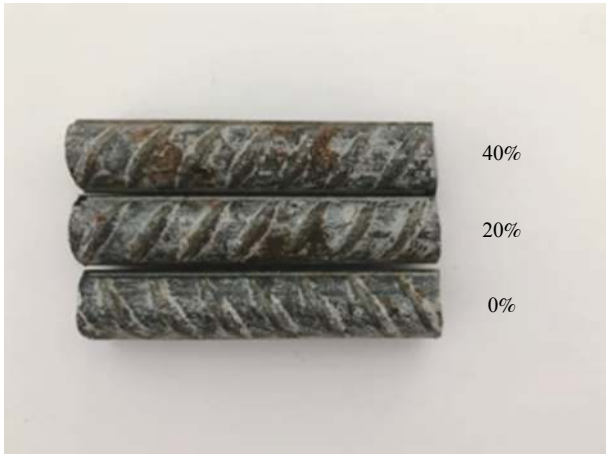


图 8 100°C 后不同铜矿渣置换率铜矿渣混凝土试件钢筋

Fig. 8 Steel bars in copper slag concrete specimens with different copper slag replacing ratios after 100°C heating

$$\rho=\frac{W-W'}{W}\times 100\%$$
 (1)

式中： ρ 为钢筋锈蚀率(%)； W 为锈蚀前钢筋的质量(g)； W' 为锈蚀后钢筋的质量(g)。

钢筋平均锈蚀深度计算公式如下：

$$\delta=\frac{d-d_p}{2}$$
 (2)

式中： δ 为钢筋平均锈蚀深度(mm)； d 为锈蚀前的钢筋直径(mm)； d_p 为锈蚀后的钢筋直径(mm)， $d_p=d\sqrt{1-\rho}$ 。

表 6 高温后铜矿渣混凝土试件中钢筋锈蚀情况

Table 6 Corrosion state of steel bar in copper slag concrete specimens after exposure to high temperature

Specimen	Copper slag/wt%	Heating temperature/℃	Corrosion rate/%	d/mm	d _p /mm	δ/mm
NC-20℃-60d	0	20	1.304	13.280	13.193	0.0434
NC-100℃-60d	0	100	1.432	13.300	13.204	0.0478
NC-200℃-60d	0	200	1.569	13.310	13.205	0.0524
NC-300℃-60d	0	300	2.088	13.280	13.141	0.0697
20%Cu/NC-20℃-60d	20	20	1.378	13.230	13.139	0.0457
20%Cu/NC-100℃-60d	20	100	1.576	13.210	13.106	0.0522
20%Cu/NC-200℃-60d	20	200	1.775	13.290	13.172	0.0592
20%Cu/NC-300℃-60d	20	300	2.312	13.380	13.224	0.0778
40%Cu/NC-20℃-60d	40	20	1.439	13.320	13.224	0.0481
40%Cu/NC-100℃-60d	40	100	1.674	13.360	13.248	0.0562
40%Cu/NC-200℃-60d	40	200	1.862	13.330	13.205	0.0623
40%Cu/NC-300℃-60d	40	300	2.505	13.330	13.162	0.0840

Notes: d —Diameter of steel bar before corrosion; d_p —Diameter of steel bar after corrosion; δ —Average corrosion depth of steel bar.

不同工况下钢筋锈蚀率随经历温度的变化如图 9 所示。从图 9 及表 6 可以看出，所有试件内部钢筋锈蚀率均随经历温度的升高而增大，且当经历温度大于 200℃ 时，锈蚀率增长速率明显更快。其原因是当经历温度小于 200℃ 时，混凝土微结构损伤较小，内部水分蒸发引起体积膨胀，而当经历温度大于 200℃ 时，由混凝土各组分热膨胀引起的内部微结构损伤明显变大，导致钢筋锈蚀率迅速增大。

另一方面，混凝土试件内部钢筋的锈蚀率同

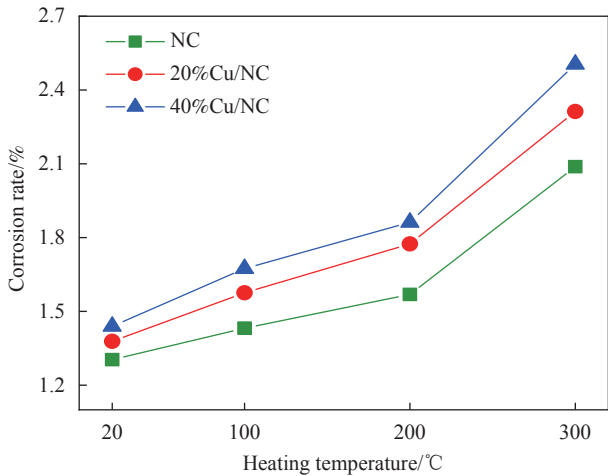


图 9 钢筋锈蚀率变化曲线

Fig. 9 Variation curves of steel bar corrosion rate

样随铜矿渣置换率的提高而增大，其原因与前文 2.2 小节分析的试件自然电位值随着铜矿渣置换率增大而减小的原因相同。

2.4 钢筋锈蚀深度拟合公式

钢筋取出后利用化学滴定法测量试件内部氯离子含量，如图 10 所示，其中钢筋表面处混凝土中自由氯离子含量随加热温度的变化曲线如图 11 所示。可知高温及铜矿渣均能引起混凝土微结构损伤并导致内部氯离子含量的升高，该趋势同样与前文分析的自然电位及钢筋锈蚀率变化趋势相一致；此外，当经历温度小于 100℃ 时，混凝土内部自由氯离子含量保持相对稳定，而经历温度大于 100℃ 时，由于高温造成混凝土内部微裂缝迅速扩展连通，自由氯离子含量迅速增大，随着氯离子含量的增大，钢筋氧化膜厚度逐渐减小，其内部钢筋更易发生锈蚀。此外，高温造成水泥水化产物的脱水分解同样会造成混凝土吸附氯离子的能力有所降低^[24-25]，后续研究还需进行 XRD 分析以确定不同水化产物水解对氯离子吸附能力的影响机制。

按照式 (2) 计算的钢筋平均锈蚀深度与钢筋表面处混凝土中自由氯离子含量的关系曲线如图 12 所示。可以看出，整体上钢筋锈蚀深度随混凝土中自由氯离子含量的增多而增大，两者表现出了



(a) Concrete powder



(b) Chemicals for titration

图 10 测量混凝土中氯离子含量

Fig. 10 Measurement of chloride ion content in concrete

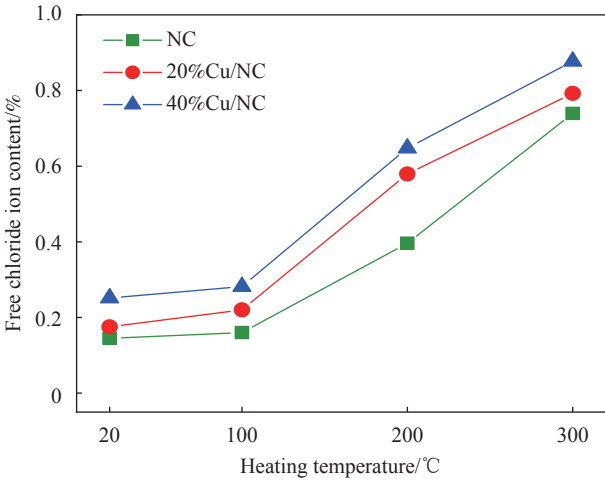


图 11 钢筋处混凝土中自由氯离子含量

Fig. 11 Free chloride ion content in concrete near steel bar

较好的正比关系。

以钢筋表面处混凝土中自由氯离子含量为自

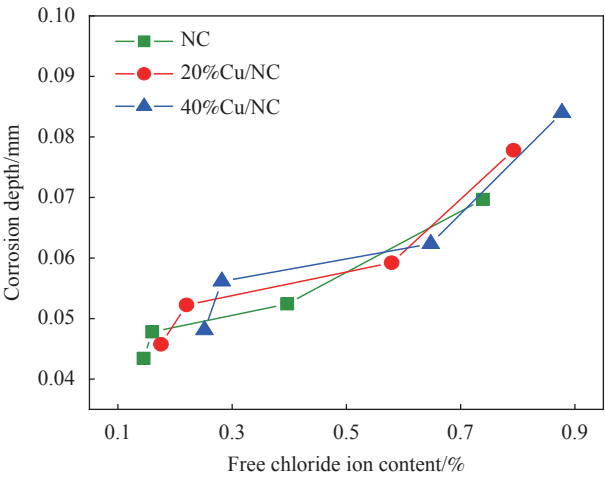


图 12 钢筋锈蚀深度与自由氯离子含量关系曲线

Fig. 12 Steel bar corrosion depth and free chloride ion content relationship curves

变量，钢筋平均锈蚀深度为因变量，对试验数据进行回归分析，经排列组合、分析比较后得到最优模型，即相关系数 R 最接近于 1 的方程：

对 NC: ($R=0.989$)

$$\delta=0.035\alpha^2+0.010\alpha+0.043 \tag{3}$$

对 20%Cu/NC: ($R=0.980$)

$$\delta=0.083\alpha^2-0.034\alpha+0.052 \tag{4}$$

对 40%Cu/NC: ($R=0.975$)

$$\delta=0.097\alpha^2-0.059\alpha+0.061 \tag{5}$$

式中： δ 为高温后混凝土内部钢筋平均锈蚀深度 (mm)； α 为钢筋表面处混凝土中自由氯离子含量 (%)。其他铜矿渣置换率下的混凝土内部钢筋平均锈蚀深度按线性内插法计算确定。

3 结论

(1) 高温会破坏混凝土微结构及抗氯离子侵蚀性能，从而导致在氯盐侵蚀环境下混凝土内部钢筋发生锈蚀，且锈蚀程度随经历温度的升高而增大。

(2) 铜矿渣高温下自身较大的膨胀变形及冷却后与水泥净浆间不协调收缩的综合作用会进一步破坏混凝土微结构，致使其内部钢筋锈蚀率随铜矿渣置换率的提高而增大。

(3) 建立了氯盐侵蚀下铜矿渣混凝土高温后内部钢筋锈蚀深度拟合公式，可为滨海铜矿渣混凝土结构火灾后的损伤鉴定及修复加固提供支持。

参考文献：

[1] 智研咨询集团. 2019—2025年中国铜冶炼行业市场深度评估

- 及未来发展趋势研究报告[R]. 北京: 2019.
- Zhiyan Consulting Group. Research report on market depth assessment and future development trend of China copper smelting industry from 2019 to 2025[R]. Beijing: 2019(in Chinese).
- [2] SONG J, FENG S, XIONG R, et al. Mechanical properties, pozzolanic activity and volume stability of copper slag-filled cementitious materials[J]. *Materials Science*, 2019, 26(2): 218-224.
- [3] CHITHRA S, SENTHIL KUMAR S R R, CHINNARAJU K. The effect of colloidal nano-silica on workability, mechanical and durability properties of high performance concrete with copper slag as partial fine aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113: 794-804.
- [4] 朱街禄, 宋军伟, 王露, 等. 铜矿渣在水泥混凝土应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3676-3682.
- ZHU Jielu, SONG Junwei, WANG Lu, et al. Research progress on copper slag in cement and concrete[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(11): 3676-3682(in Chinese).
- [5] LYE C Q, KOH S K, MANGABHAI R, et al. Use of copper slag and washed copper slag as sand in concrete: A state-of-the-art review[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2015, 67(12): 665-679.
- [6] 史公初, 廖亚龙, 张宇, 等. 铜冶炼渣制备建筑材料及功能材料的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13044-13049.
- SHI Gongchu, LIAO Yalong, ZHANG Yu, et al. Research progress on preparation of building materials and functional materials with copper metallurgical slag[J]. *Materials Review*, 2020, 34(13): 13044-13049(in Chinese).
- [7] AFSHOON I, SHARIFI Y. Utilization of micro copper slag in SCC subjected to high temperature[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 29: 101128.
- [8] 杜海云, 郭荣鑫, 马倩敏, 等. 铜渣胶凝材料高温力学性能的实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35 (10): 3258-3263.
- DU Haiyun, GUO Rongxin, MA Qianmin, et al. Mechanical properties of cementitious materials containing copper slag at high temperatures[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35 (10): 3258-3263(in Chinese).
- [9] PREM P R, VERMA M, AMBILY P S. Sustainable cleaner production of concrete with high volume copper slag[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 43-58.
- [10] GUPTA N, SIDDIQUE R. Durability characteristics of self-compacting concrete made with copper slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 247: 118580.
- [11] KHARADE A S, KAPADIYA S V, CHAVAN R. An experimental investigation of properties of concrete with partial or full replacement of fine aggregates through copper slag[J]. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2013, 2(3): 1-10.
- [12] WU W, ZHANG W, MA G. Optimum content of copper slag as a fine aggregate in high strength concrete[J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 2878-2883.
- [13] GONG W, UEDA T. Properties of self-compacting concrete containing copper slag aggregate after heating up to 400℃[J]. *Structural Concrete*, 2018, 19(6): 1873-1880.
- [14] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构试验方法标准: GB/T 50152—2012[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development, People's Republic of China. Standard methods for testing of concrete structures: GB/T 50152—2012[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012(in Chinese).
- [15] 徐沛. 通电、干湿及盐雾条件下钢筋混凝土锈胀细观试验研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2017.
- XU Pei. Microscopic experimental study on rust expansion of reinforced concrete under impressed current, dry-wet cycling and salt fog conditions[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2017(in Chinese).
- [16] LUNDGREN K, TAHERSHAMSI M, ZANDI K, et al. Tests on anchorage of naturally corroded reinforcement in concrete[J]. *Materials and Structures*, 2015, 48: 2009-2022.
- [17] 李趁趁, 于爱民, 高丹盈, 等. 侵蚀环境下FRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压试验[J]. 复合材料学报, 2020, 37(8): 2015-2028.
- LI Chenchen, YU Aimin, GAO Danying, et al. Experimental study on axial compression of corroded reinforced concrete columns strengthened with FRP strips under erosion environment[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(8): 2015-2028(in Chinese).
- [18] 柳俊哲, 邢锋, 张振文, 等. 混凝土中钢筋腐蚀的测定与评价方法[J]. 材料导报, 2008(10): 80-83.
- LIU Junzhe, XING Feng, ZHANG Zhenwen, et al. Measuring method and evaluation method of steel corrosion of reinforced concrete[J]. *Materials Review*, 2008(10): 80-83(in Chinese).
- [19] 高新亮, 付贵勤, 朱苗勇, 等. 低合金耐候钢在含氯离子环境中的腐蚀行为[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(11): 1282-1287.
- GAO Xinliang, FU Guiqin, ZHU Miaoyong, et al. Corrosion behavior of low-alloy weathering steel in environment containing chloride ions[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2012, 34(11): 1282-1287(in Chinese).
- [20] 徐港, 卫军, 王青. 锈蚀钢筋与混凝土粘结性能的梁式试验[J]. 应用基础与工程科学学报, 2009, 17(4): 549-557.
- XU Gang, WEI Jun, WANG Qing. Beam test study on bond behavior of corroded reinforcing bar in concrete[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2009, 17(4): 549-

557(in Chinese).

[21] 徐港, 费红芳, 刘德富, 等. 混凝土中钢筋锈蚀深度预测模型[J]. [建筑材料学报](#), 2011, 14(6): 844-849.

XU Gang, FEI Hongfang, LIU Defu, et al. Prediction model on the rebar corrosion depth in concrete[J]. [Journal of Building Materials](#), 2011, 14(6): 844-849(in Chinese).

[22] 中华人民共和国交通运输部. 水运工程混凝土试验检测技术规范: JTS/T 236—2019[S]. 北京: 人民交通出版社, 2019.

Ministry of Transport of the People's Republic of China. Technical specification for concrete testing of port and waterway engineering: JTS/T 236—2019[S]. Beijing: China Communications Press, 2019(in Chinese).

[23] American Society for Testing and Materials. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete: ASTM C876—91[S]. West Conshohocken: ASTM, 1999.

[24] 韩涛, 靳秀芝, 王慧奇, 等. 高温对水泥石结构和性能的影响及激励分析[J]. [中北大学学报\(自然科学版\)](#), 2015, 36 (3): 378-383.

HAN Tao, JIN Xiuzhi, WANG Huiqi, et al. Influence and mechanism analysis of high temperature on the structure and properties of hydrated cement pastes[J]. [Journal of North University of China \(Natural Science Edition\)](#), 2015, 36 (3): 378-383(in Chinese).

[25] 勾密峰, 管学茂, 张海波. 单硫型水化硫铝酸钙对氯离子的固化作用[J]. [建筑材料学报](#), 2012, 15 (6): 863-866.

GOU Mifeng, GUAN Xuemao, ZHANG Haibo. Chloride binding in monosulfoaluminate hydrate[J]. [Journal of Building Materials](#), 2012, 15 (6): 863-866(in Chinese).

[26] 韩学强, 詹树林, 徐强, 等. 干湿循环作用对混凝土抗氯离子渗透侵蚀性能的影响[J]. [复合材料学报](#), 2020, 37(1): 198-204.

HAN Xueqiang, ZHAN Shulin, XU Qiang, et al. Effect of dry-wet cycling on resistance of concrete to chloride ion permeation erosion[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2020, 37(1): 198-204(in Chinese).

[27] YANG O, ZHANG B, YAN G, et al. Bond performance between slightly corroded steel bar and concrete after exposure to high temperature[J]. [Journal of Structure Engineering](#), 2018, 144(11): 04018209.