

文章编号: 1005-0523(2021)02-0022-07

模拟酸雨腐蚀钢绞线蚀坑几何尺寸分布规律

许开成¹, 陈锐¹, 彭爱红², 黄文意¹, 曹艳明¹

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西省交通工程集团建设有限公司, 江西 南昌 330029)

摘要: 为了探讨预应力混凝土钢绞线在模拟酸雨腐蚀下蚀坑的几何尺寸分布规律, 从模拟酸雨溶液浸泡腐蚀的梁中取得腐蚀钢绞线试样, 计算腐蚀率并对蚀坑形状进行观察和分类, 然后在蚀坑分布集中处截取4段长80 cm的钢绞线, 计算蚀坑密度并统计蚀坑长度、宽度与深度。结果表明: 蚀坑形状可分为椭球形、马鞍形和棱锥形; 蚀坑密度随腐蚀率增大而增大, 而其相对增长率减小; 蚀坑长度不服从正态分布, 深度服从对数正态分布, 宽度只是近似服从对数正态分布; 蚀坑几何尺寸的整体分布特征是相对短、窄、中深的蚀坑分布较多, 而长、宽、深或者长、宽、浅的蚀坑分布相对较少; 蚀坑长度和深度有明显的分形特征, 而蚀坑宽度无明显分形特征; 随着腐蚀率的增大, 各蚀坑的几何尺寸逐渐趋于一致, 蚀坑坑长多分布在较小值附近, 坑深多分布在中值附近, 坑宽多分布在较小值和中值。

关键词: 模拟酸雨; 钢绞线; 蚀坑; 几何尺寸; 分形特征

中图分类号: U24 **文献标志码:** A

本文引用格式: 许开成, 陈锐, 彭爱红, 等. 模拟酸雨腐蚀钢绞线蚀坑几何尺寸分布规律[J]. 华东交通大学学报, 2021, 38(2): 22-28.
DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.20210416.009

Distribution Characteristics of Pits Size of Steel Strands Corroded by Simulated Acid Rain

Xu Kaicheng¹, Chen Rui¹, Peng Aihong², Huang Wenyi¹, Cao Yanming¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;
2. Jiangxi Communications Engineering Group Construction Co., Ltd., Nanchang 330029, China)

Abstract: With the corroded steel strands from prestress concrete beams contaminated by simulated acid rain, the corrosion rate of the steel strands was calculated and the configuration of the pits were surveyed and classified. Then, with 4 samples of 80 cm long steel strand intercepted at the distribution central areas of the pits, the density, length, width and depth of the pits were obtained to explore the distribution characteristics of size of pits on steel strands corroded by simulated acid rain. The results reveal that the configuration of the pits can be classified as ellipsoid, saddle and pyramid. With the corrosion rates increasing, the pits become denser but its relative increase rates declined. The length is not subject to normal distribution but to lognormal distribution as the depth, and the width approximately is subject to lognormal distribution. The overall distribution characteristics of the pits size are short and narrow and moderate deep, whose length and depth have obvious fractal characteristics, with no obvious fractal characteristics for the width of pits. As the corrosion rates increase, the configuration of all pits trend to approach. The length is found at the relative minor values and the width is found at the relative moderate values, however, the depth is found between the relative minor value and moderate value.

Key words: simulated acid rain; steel strand; etch pit; geometric dimension; fractal characteristics

Citation format: XU K C, CHEN R, PENG A H, et al. Distribution characteristics of pits size of steel strands corroded by simulated acid rain[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(2): 22-28.

收稿日期: 2020-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51968021); 江西省自然科学基金项目(20202BAB204031); 江西省交通运输厅科技项目(2019Q0025)

作者简介: 许开成(1973—), 男, 教授, 博士, 研究方向为预应力混凝土结构耐久性。E-mail: xkcxj@ecjtu.edu.cn。

随着工业化的进程不断推进,酸雨问题也越来越突出,我国是全球三大酸雨区之一,全球强酸雨中心已经转移到我国长江以南地区,包括南昌、长沙等地的华中区域已经超过西南酸雨区成为我国目前最大的酸雨污染区^[1-2]。混凝土微观结构由于酸雨中的盐类(如氯盐、硫酸盐等)长期侵蚀慢慢产生微裂缝^[3],耐久性逐渐劣化,外部荷载耦合作用下更会加速劣化^[4],对于钢筋或预应力筋的保护慢慢失效。在服役过程中,预应力混凝土结构中的预应力筋自身截面积小,又处于高应力状态,因而预应力筋对腐蚀环境极度敏感^[5]。若因混凝土的劣化而使预应力筋长期处于腐蚀环境中,其腐蚀速度会快速增长,一旦预应力筋因应力腐蚀而断裂,混凝土结构也会迅速开裂破坏,这将引起重大工程事故,严重危害经济和生命安全。

酸雨腐蚀已经引起了业内广泛关注,酸雨腐蚀后的钢绞线性能退化成为预应力混凝土结构性能评价的重要问题。由于钢绞线钢丝的腐蚀蚀坑具有明显特征,而其受拉性能退化程度及概率特征可能由蚀坑的几何形状及其尺寸分布特征所决定,研究钢绞线在模拟酸雨环境下的腐蚀蚀坑的几何形状和尺寸分布特征有利于进一步研究其受拉性能^[6]。Tuutti^[7]对比自然腐蚀和加速腐蚀下,钢筋表面的蚀坑数,形状及其尺寸分布特征,发现钢筋最大蚀坑深度可达到平均深度的4~10倍,而Gonzalez等^[8]指出这个比值为4~8倍。Darmawan等^[9]对氯盐环境下钢绞线钢丝的最大坑深分布特征进行了研究,结果表明蚀坑最大深度服从Grumbel极值-I型分布。翁永基等^[10-11]统计了低碳钢板蚀坑的深度和直径,发现这两个尺寸的分布具备分形特征。李富民等^[6]在此基础上将氯盐腐蚀钢绞线蚀坑形状抽象概括为椭球形和马鞍形,发现蚀坑长度服从对数正态分布,蚀坑深度不服从常见分布,两者具有明显分形特征;而蚀坑宽度近似服从正态分布,无明显分形特征。

目前,在腐蚀钢绞线蚀坑尺寸分布研究方面,已有文献多集中于氯盐环境下钢绞线的腐蚀,酸雨腐蚀钢绞线蚀坑研究这方面还不够深入。为获得酸雨腐蚀钢绞线蚀坑几何尺寸分布特征,采用模拟酸雨溶液腐蚀预应力钢绞线,并对其蚀坑形状及其密度、长度、宽度和深度的分布特征分别进行统计分析。通过钢绞线的蚀坑形状及其尺寸分布规律可进

一步分析腐蚀后钢绞线的受拉性能。我国酸雨属于硫酸型,本文模拟酸雨腐蚀钢绞线的研究,对实际工程中钢绞线腐蚀情况和性能分析具有一定的参考意义。

1 材料与方法

1.1 材料

本文腐蚀钢绞线取自于模拟酸雨环境下的预应力混凝土梁,钢绞线采用 $\phi 15.2(1 \times 7)$ 1 860级钢绞线,成分(mass%):0.76 C,0.60 Mn,0.26 Si,0.024 P,0.025 S,其主要性能指标如表1所示。

表1 钢绞线性能指标

Tab.1 The performance of steel strand

公称直径/mm	非比例延伸为0.2%的力/kN	最大力/kN	伸长率/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	弹性模量/GPa
15.2	249.2	275.3	4.1	1 983	1 860	195

梁试件所用混凝土强度等级按C50设计,水泥是42.5普通硅酸盐水泥,细骨料选用赣江中砂,Ⅱ区级配,粗骨料选用连续级配5~25 mm碎石。混凝土质量配合比为水:水泥:细骨料:粗骨料:氯化钠=0.42:1:1.19:2.53:0.04。本试验采用固含量为19.8%的聚羧酸高效减水剂,其减水率为31%,实际掺量为水泥质量的1%。

综合分析江西省气象资料^[12]确定模拟酸雨溶液的成分并将模拟酸雨溶液pH值调节为4.5,每升水加入的化学试剂配比如下:硫酸钠0.994 g,硫酸镁0.240 g,硫酸铵0.132 g,硝酸钙0.164 g,氯化钠0.012 g。

1.2 方法

试验采用内掺盐加速腐蚀的方法对预应力混凝土梁钢绞线进行研究,共制作了4根100 mm×160 mm×1 000 mm后张预应力混凝土梁。在梁试件养护28 d后对预应力筋进行张拉,张拉完成后有效预应力约1 100 MPa。梁试件制作完成后放入模拟酸雨溶液中进行腐蚀,采用室内全浸泡腐蚀,腐蚀时间分别为2 000,4 000,6 000 h和8 000 h。

腐蚀完成后对梁进行破形,取出钢绞线试件,在腐蚀段截取80 cm称重,按照规范GB/T 50082-2009的要求打磨除锈后称重,完成腐蚀率(即失重率)的测定。测量和统计钢绞线蚀坑几何参数,其内

容分别是:蚀坑几何形状和分布密度,蚀坑长度 L , 蚀坑宽度 W , 蚀坑深度 H 。蚀坑计数原则是 $H \geq 0.1$ mm, 且 $L \geq 1$ mm 或者 $W \geq 1$ mm。用数显卡尺测量 L 和 W , 精度为 0.01 mm; 用单尖头电子螺旋测微器测量 H , 精度为 0.001 mm。

2 蚀坑的几何形状与分布密度

2.1 蚀坑的几何形状

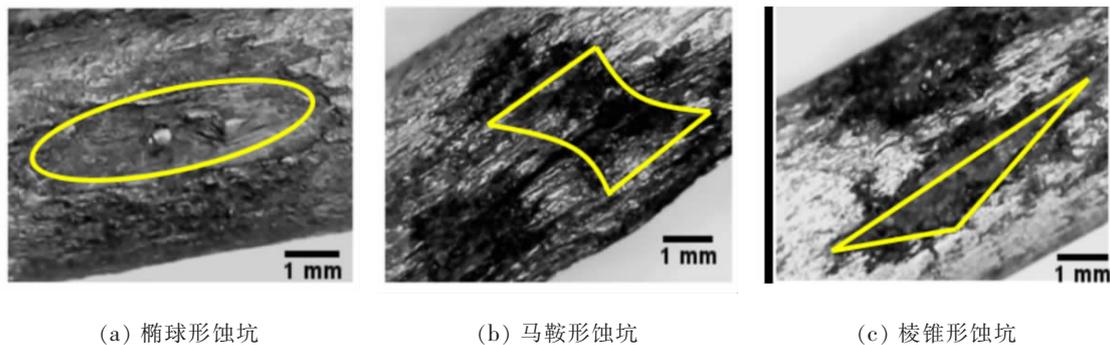
通过对腐蚀预应力筋的观察发现,钢绞线表面具有较明显的蚀坑特征,蚀坑随机分布在外表面或者两股钢丝交接处,而且蚀坑大量集中出现在与空气接触的预留洞口附近,这表明氧气能促进钢绞线的腐蚀,增大钢绞线局部腐蚀率。劈散钢绞线后外围与中心钢丝之间可见大量红锈,处理后无明显蚀坑,说明此处几乎未受到模拟酸雨溶液腐蚀作用,对比未腐蚀钢绞线可知,这是由于存放时暴露在空气中形成的锈蚀。

钢绞线蚀坑形状多不规则,如图 1 所示简单抽象为 3 类蚀坑形状,分别为椭球形、马鞍形和棱锥形。椭球形蚀坑特点是内表面向内凹进,沿钢丝纵

轴线呈长形,两端为弧形,形似椭球;马鞍形蚀坑特点是沿钢丝横轴线呈长形,沿纵轴线两端向内凸出,似马鞍形;棱锥形蚀坑特点是通过蚀坑纵、横断面轮廓线总体呈下挠形状,蚀坑深度略深,沿钢丝纵轴方向两端有尖角,形似棱锥。从微观组织结构层面分析,每根钢丝由许多不同的珠光体团^[13]构成。珠光体团沿钢丝纵轴排列,呈长条状或长板状,其中同一个珠光体团其内部自身电化学特性相似,而不同珠光体团的电化学特性则不同,腐蚀发展更多地集中在某部分珠光体团内部^[6];因而会出现长形的椭球形蚀坑或棱锥形蚀坑,当腐蚀沿着横断面进行,则形成马鞍形蚀坑。

2.2 蚀坑的分布密度

钢绞线的腐蚀率、蚀坑形状及蚀坑密度分布如表 2 所示。根据表 2 数据绘制蚀坑占比如图 2 所示,蚀坑密度及相对增长率如图 3 所示。在同一腐蚀率下,棱锥形蚀坑数量最少;PS2~PS4 钢绞线上马鞍形蚀坑数量最多,而在 PS1 钢绞线上则是椭球形蚀坑数量最多,但与马鞍形蚀坑数量相差不多。



(a) 椭球形蚀坑

(b) 马鞍形蚀坑

(c) 棱锥形蚀坑

图 1 蚀坑几何形状图

Fig.1 The geometry diagram of pits

表 2 蚀坑形状及蚀坑密度分布表

Tab.2 Distribution of density and geometric configuration of pits

试件编号	腐蚀率/%	棱锥形蚀坑数/个	椭球形蚀坑数/个	马鞍形蚀坑数/个	总蚀坑数/个	蚀坑密度/m ⁻¹
PS1	1.32	21	49	44	114	142.5
PS2	2.04	12	66	105	183	228.8
PS3	2.49	16	86	112	214	267.5
PS4	2.78	14	87	128	229	286.3

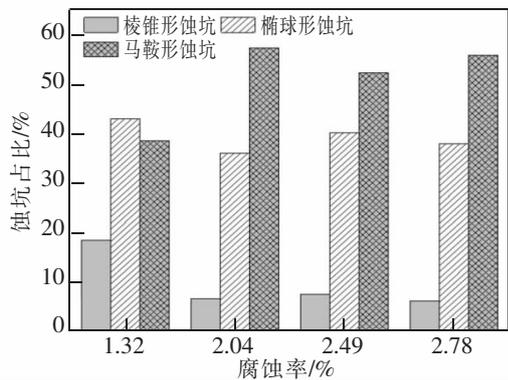


图2 蚀坑占比

Fig.2 Percentage of various pits

结合图2看,随着腐蚀率的增大,3类蚀坑占比趋于稳定。其中,棱锥形蚀坑在腐蚀率为1.32%时,占比最大,之后占比减小。可能是由于腐蚀初期,腐蚀以点为中心均匀向四周进行发展,不同类型的蚀坑均有形成;早期主要沿钢丝纵向发展,故长形的蚀坑较多,以椭球形蚀坑为主;棱锥形蚀坑可能是由于长板状珠光体团宽度垂直钢丝横断面,腐蚀向深度发展形成的,棱锥形蚀坑形成条件相对较难,故棱锥形蚀坑最少。

随着腐蚀的进行,腐蚀深度加深,呈现出腐蚀沿横断面进行的现象,此时马鞍形蚀坑最多。在不同腐蚀率下,总蚀坑数随腐蚀率的增加而增加,棱锥形与椭球形蚀坑在腐蚀率达到一定值后,基本不再增加,而马鞍形蚀坑仍在不断增加,这表明腐蚀的进行伴随着新蚀坑的不断产生和旧蚀坑在几何尺寸上的不断扩展。

从图3可知,与总蚀坑数相对应的蚀坑密度也是递增,但是显然相对增长速率在不断减小,这表明在腐蚀初期,未腐蚀区域较多,多个腐蚀点同时

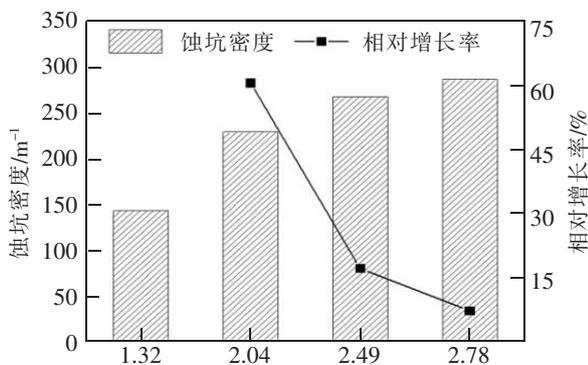


图3 蚀坑密度及相对增长率

Fig.3 Density of pits and relative increase rate

开始腐蚀,蚀坑增长速率较快。随着腐蚀的进行,未腐蚀区域面积减小,且蚀坑表面附着的腐蚀产物阻碍了蚀坑的发展,甚至是相邻蚀坑出现贯通,尽管蚀坑尺寸增加但数量减少了。

3 蚀坑几何尺寸分布特征

3.1 同一腐蚀率下蚀坑几何尺寸分布特征

在本试验腐蚀率范围中,为了更好地分析在同一腐蚀率下的蚀坑几何尺寸的分布规律,分别对蚀坑长度 L 、宽度 W 及深度 H 做频率分布分析,并对其进行正态分布检验或对数正态分布检验。

钢绞线蚀坑长度 $1.10 \text{ mm} \leq L \leq 12.39 \text{ mm}$,在 $\alpha_{0.01}$ 显著水平下,显著性系数 α 分别为0.000,0.000,0.001,0.001,4个样本均不服从正态分布;显著性系数 α 分别为0.085,0.012,0.348,0.220,4个样本均服从对数正态分布。蚀坑宽度 $0.64 \text{ mm} \leq W \leq 4.85 \text{ mm}$,在 $\alpha_{0.01}$ 显著水平下,显著性系数 α 分别为0.389,0.000,0.000,0.139,4个样本中有2个服从正态分布;在 $\alpha_{0.01}$ 显著水平下,显著性系数分别为0.729,0.011,0.003,0.701,4个样本中有3个服从对数正态分布。蚀坑深度 $0.086 \text{ mm} \leq H \leq 1.078 \text{ mm}$,在 $\alpha_{0.01}$ 显著水平下,显著性系数 α 分别为0.557,0.005,0.174,0.102,有1个不服从正态分布,但对数正态分布渐进;显著性系数 α 为0.385,0.295,0.031,0.366,4个样本都服从对数正态分布。蚀坑长度完全不服从正态分布,而全部服从对数正态分布;宽度不完全不服从正态分布,近似服从对数正态分布;深度近似服从正态分布,全部服从对数正态分布。

综上,可以认为钢绞线蚀坑长度不服从正态分布,深度均服从对数正态分布,而宽度只是近似服从对数正态分布。综合分析蚀坑几何尺寸在同一腐蚀率下的分布特征,其整体分布特征是相对短、窄、中深的蚀坑分布较多,而长、宽、深或者长、宽、浅的蚀坑分布相对较少。

3.2 不同腐蚀率下蚀坑几何尺寸分布特征

分形是一种描述复杂现象揭示其简单相似组分规律性的非线性科学理论,可借助分形理论横向对比不同腐蚀率钢绞线蚀坑分布研究其几何尺寸分布特征。在现代分形体系中,分形维数被用来描述一个随机体系的复杂程度^[14],分形维数的 D 表达式为

$$D = \frac{\log N_\varepsilon}{\log(1/\varepsilon)} \quad (1)$$

式中： ε 为测量时指定的单元尺度； N_ε 为使用单元尺度 ε 时统计到的数量； D 为豪斯多夫分形维数，每个分形体系的分形维数 D 为定值。

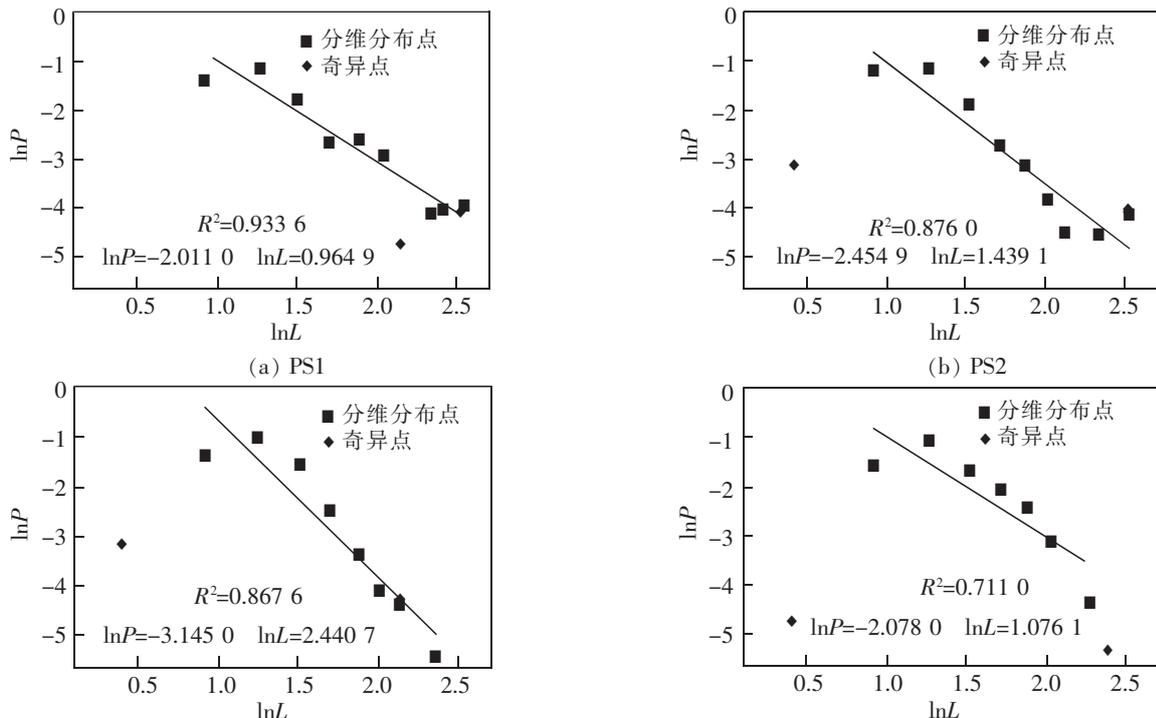
图4为根据4个样本坑长分布直方图，取 L 的区间中值的自然对数 $\ln L$ 作为横坐标， L 出现的概率 P 的自然对数 $\ln P$ 作为纵坐标绘制的分形特征图。在双对数坐标下，样本中大部分散点明显具有线性趋势，这也就表明了其分布的分形特征，即趋势线的斜率是其分布分维。

总体来看，蚀坑长度 L 的分布分维 D 随着钢绞线腐蚀率的增大而增大。考虑两类极限情况，一是完全的均匀腐蚀，所有蚀坑的长度都相同，该情况下对应的分形维数 $D=\infty$ ；二是完全的不均匀腐蚀，各蚀坑长度 L 出现的概率相同，该情况下对应的分形维数 $D=0$ 。随着钢绞线腐蚀率的增大，蚀坑长度逐渐趋于一致。同一腐蚀率下，腐蚀早期阶段，钢丝上受腐蚀区域较小，大量的点蚀坑不断出现，而老蚀坑在长度上的拓展伴随着新蚀坑的出现，新、老蚀坑的长度差值明显，长、短蚀坑出现的概率相同。图4(b)~图4(d)中左侧奇异点的出现可能由于新

蚀坑生成速度减缓；而图4(a)和图4(d)右侧的奇异点的出现可能是由于蚀坑之间的贯通形成更长蚀坑。由此可知，随着腐蚀的发展，新蚀坑的生成逐渐减慢，以老蚀坑的发展为主，又因为长蚀坑的腐蚀产物较多阻碍了长蚀坑的发展，而短蚀坑的腐蚀产物保护作用较小。相对而言，短蚀坑的腐蚀比长蚀坑更快，然后随着腐蚀发展，其长度将逐渐趋于一致。不同腐蚀率下，分维分布点总体趋势上相同，可将腐蚀率大小转化为腐蚀发展阶段来分析，腐蚀率较小的可当作为腐蚀早期，蚀坑长度差异较大，反之则为腐蚀后期，蚀坑长度相差不大。

图5为4个样本的蚀坑宽度分形特征图，显然在双对数坐标下，PS1与PS4的线性拟合不是很好，线性方程相关系数 R^2 分别为0.5211和0.6665，表明蚀坑宽度不具有分形特征。从前面的蚀坑宽度分布直方图统计分析中得到，4个样本的蚀坑宽度均值分别为1.59, 1.61, 1.76和1.84，显然蚀坑宽度均值随腐蚀率增大而增大，蚀坑多数聚集在窄和中宽之间，表明各层次蚀坑宽度均衡增大。

图6为4个样本的蚀坑深度分形特征图，在双对数坐标下，大部分分维分布散点具有明显的线性趋势，表明蚀坑深度具有一定的分形特征。总体而



(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

图4 蚀坑长度分形特征图
Fig.4 Fractal characteristics of pits length

言,与蚀坑长度相同,蚀坑深度的分布分维随着腐蚀率的增大而增大。考虑两类极限状态,当分形维数 $D=\infty$ 时,各蚀坑腐蚀均匀发展,深度完全相同;当分形维数 $D=0$ 时,各蚀坑发展不均匀,不同深度

具有相同出现概率。随腐蚀率的增大,坑深的分布也表现出了逐渐接近的趋势,坑深的分布形成原因与坑长相同。

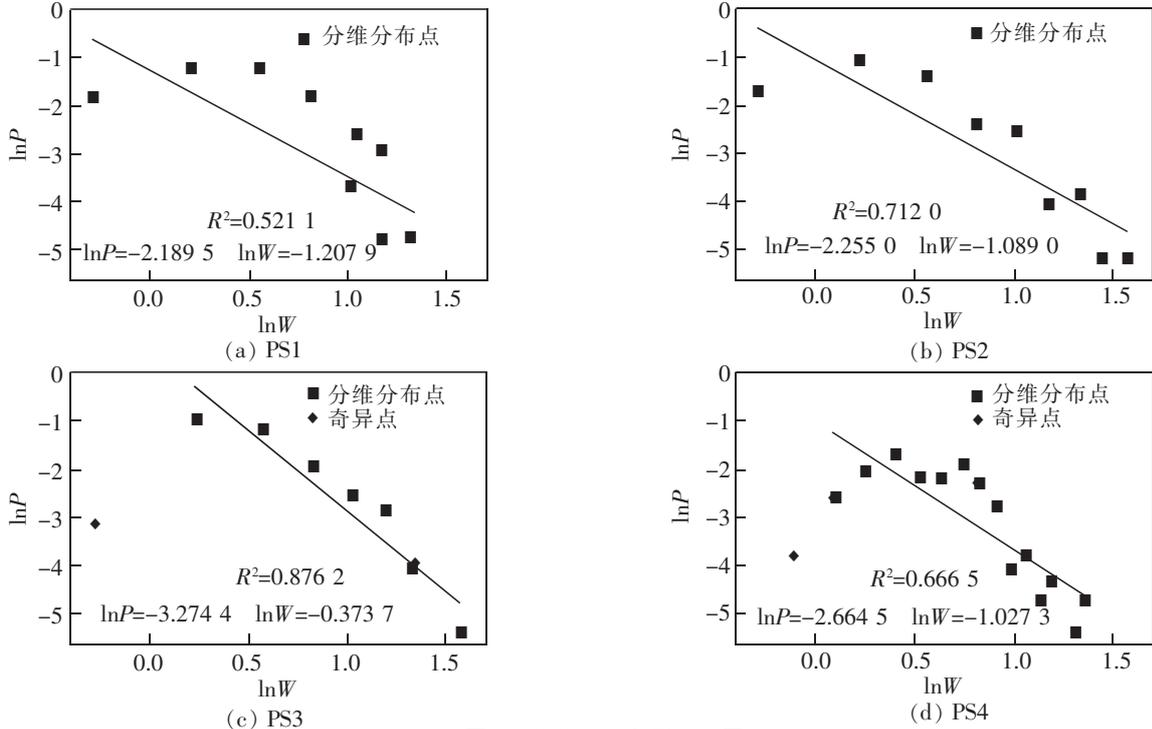


图 5 蚀坑宽度分形特征图

Fig.5 Fractal characteristics of pits width

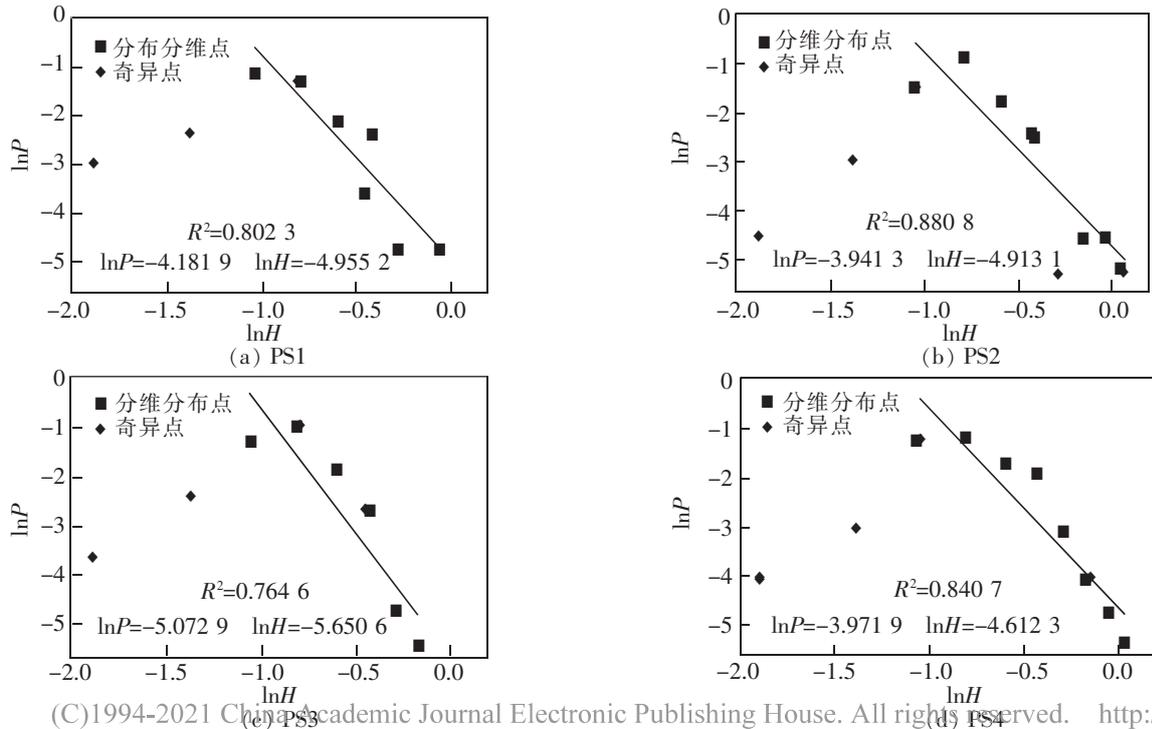


图 6 蚀坑深度分形特征图

Fig.6 Fractal characteristics of pits depth

综上所述,随着腐蚀率的增大,各蚀坑的几何尺寸逐渐趋于一致,蚀坑坑长多分布在较小值附近,坑深多分布在中值附近,坑宽多分布在较小值和中值。

4 结论

1) 通过对4根钢绞线上550个蚀坑的观察,模拟酸雨腐蚀钢绞线蚀坑形状可分为3类,分别为棱锥形、椭球形和马鞍形。

2) 模拟酸雨腐蚀钢绞线的蚀坑密度随腐蚀率的增大而增大,但其相对增长率减小。

3) 同一腐蚀率下,蚀坑长度不服从正态分布,与深度均服从对数正态分布,宽度只是近似服从对数正态分布;蚀坑几何尺寸的整体分布特征是相对短、窄、深的蚀坑分布较多,而长、宽、深或者长、宽、浅的蚀坑分布相对较少。

4) 不同腐蚀率下,钢绞线的蚀坑长度和深度有明显的分形特征,而蚀坑宽度无明显的分形特征;随着腐蚀率的增大,各蚀坑的几何尺寸逐渐趋于一致,蚀坑坑长多分布在较小值附近,坑深多分布在中值附近,坑宽多分布在较小值和中值。

参考文献:

- [1] 张新民,柴发合,王淑兰,等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究,2010,23(5):527-532.
- [2] 朱求安,江洪,宋晓东. 基于空间插值方法的中国南方酸雨时空分布格局模拟及分析[J]. 环境科学研究,2009,22(11):1237-1244.
- [3] 乔宏霞,周茗如,何忠茂,等. 硫酸盐环境中混凝土的性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报,2009,17(1):77-84.
- [4] 逯静洲,田立宗,刘莹,等. 轴压与硫酸盐实时耦合作用下混凝土耐久性试验研究[J]. 应用基础与工程科学学报,2020,28(2):386-395.
- [5] 李富民,袁迎曙. 氯盐环境下混凝土内钢绞线的锈蚀特性试验研究[J]. 铁道科学与工程学报,2006(4):23-28.
- [6] 李富民,袁迎曙. 氯盐腐蚀钢绞线蚀坑几何尺寸分布特征[J]. 煤炭学报,2011,36(11):1826-1831.
- [7] TUUTTI K. Corrosion of steel in concrete[M]. Sweden:Swedish Foundation for Concrete Research Stockholm,1982.
- [8] GONZALEZ J A, ANDRADE C, ALONSO C, et al. Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement[J]. Cement and Concrete Research,1995,25(2):257-264.
- [9] DARMAWAN M S, STEWART M G. Spatial time dependent reliability analysis of corroding pretensioned prestressed concrete bridge girders[J]. Structural Safety,2007,29(1):16-31.
- [10] 翁永基,李相怡. 分维方法对碳钢土壤腐蚀行为的表征[J]. 石油化工高等学校学报,2005(2):56-59.
- [11] BIAN L, WENG Y J, LI X Y. Observation of micro-droplets on metal surface in early atmospheric corrosion[J]. Electrochemistry Communications,2005,7(10):1033-1038.
- [12] 陈梦成,罗晶,许开成. 江西省酸雨特征分析及预测模型[J]. 环境科学与技术,2014,37(10):167-170.
- [13] TORIBIO J, AYASO F J. Anisotropic fracture behaviour of cold drawn steel: a materials science approach[J]. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing,2003,343(1):265-272.
- [14] 张济忠. 分形[M]. 北京:清华大学出版社,1995.