文章编号:1674-2974(2025)03-0189-12 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025039

# 基于铁-邻苯二酚仿生络合反应的钢纤维海水海砂砂浆试件耐久性提升方法

郭帅成 ,刘知与 ,全教中 ,韦思贝 ,刘烨钰 ,朱德举 †
(湖南大学 土木工程学院,湖南 长沙 410082)

**摘 要**:为提升钢纤维在海洋环境中长期性能,基于铁-邻苯二酚仿生络合反应对钢纤维进行表面处理,提升其抗锈蚀能力.采用不同浸泡时间(1 d、3 d、7 d)、不同单宁酸溶液浓度(25 g/L、50 g/L、150 g/L)和不同处理温度(25 ℃和55 ℃)对钢纤维进行表面处理,并通过拉伸强度和表面形貌分析研究了抗锈蚀提升效果和机制.结果表明,仿生络合反应通过在钢纤维表面构建一层致密保护膜,可以有效增强钢纤维的抗氯离子腐蚀能力,并提升其长期拉伸强度.通过模拟暴露试验,研究了表面处理后钢纤维在海水海砂砂浆中长期性能演变规律.结果表明,铁-邻苯二酚络合层在碱性砂浆环境中仍能有效保护钢纤维,提升其长期抗拉强度.同时,单宁酸表面处理能有效提升钢纤维海水海砂砂浆试件的长期抗折承载能力和断裂韧性.本研究可为钢纤维海水海砂砂浆试件的耐久性提升提供新的设计思路,可用于海洋工程建设.

**关键词**:钢纤维;铁-邻苯二酚络合;单宁酸;海水海砂;断裂韧度
**中图分类号**:TU511.3 **文献标志码**:A

# Enhancing Method for Durability of Steel Fiber Reinforced Seawater Sea Sand Mortar Specimens Based on Iron-Catechol Biomimetic Complexation Reaction

GUO Shuaicheng, LIU Zhiyu, QUAN Jiaozhong, WEI Sibei, LIU Yeyu, ZHU Deju†
(College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract**: To enhance the long-term performance of steel fibers in a marine environment, this research carries out surface treatment of steel fibers based on the iron-catechol biomimetic complexation reaction to improve their rust resistance. The surface treatment of steel fibers was conducted using different immersion times (1 d, 3 d and 7 d), varying concentrations of tannic acid solutions (25 g/L, 50 g/L and 150 g/L), and diverse treatment temperatures (25 ℃ and 55 ℃). The effect and mechanism of rust resistance enhancement were investigated through tensile strength and surface morphology analysis. The results indicate that the biomimetic complexation reaction

* **收稿日期**:2024-03-31
**基金项目**:国家重点研发计划资助项目(2023YFB2604400), National Key R&D Program of China (2023YFB2604400); 国家自然科学基金资助项目(52208246), National Natural Science Foundation of China (52208246); 湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ40142), Natural Science Foundation of Hunan Province (2023JJ40142); 郴州国家可持续发展议程创新示范区建设省级专项项目(2023sfq50), Provincial Special Project for the Construction of National Sustainable Development Agenda Innovation Demonstration Zone in Chenzhou City (2023sfq50)
**作者简介**:郭帅成(1990—),男,山东临沂人,湖南大学副教授,博士
† 通信联系人,E-mail: dzhu@hnu.edu.cn

effectively enhances the chloride ion corrosion resistance of steel fibers by forming a dense protective film on their surface, and improves their long-term tensile strength. Through simulated exposure tests, the long-term performance evolution of surface-treated steel fibers in seawater sea sand mortar was studied. The results reveal that the iron-catechol complexation layer can still effectively protect steel fibers in an alkaline mortar environment, enhance their long-term tensile strength. Meanwhile, tannic acid surface treatment effectively improves the long-term flexural capacity and fracture toughness of steel fiber seawater sea sand mortar specimens. This research provides new design ideas for improving the durability of steel fiber seawater sea sand mortar specimens, which can be applied in marine engineering construction.

**Key words**: steel fiber; iron-catechol complexation; tanninc acid; seawater sea sand; fracture toughness

钢纤维混凝土因其优越的抗裂性和耐久性，在海洋工程中有广泛应用.采用海水和海砂制备混凝土，在海洋工程中可以实现就地取材[1]，然而海水海砂中的氯离子会导致钢纤维腐蚀问题，使其难以应用于钢纤维混凝土[2-3].目前钢纤维耐腐蚀性通常通过电化学保护和表面涂层保护等措施进行提升，然而上述两种方法可能造成一定程度的环境污染，限制了其广泛应用.基于仿生方法有望实现钢纤维绿色防锈处理工艺，然而相关研究还非常有限[4-5].本研究计划探讨基于仿生原理提升钢纤维海水海砂混凝土耐久性的可行性.

钢材常用的电化学防护方法主要分为阴极保护和阳极保护.阴极保护使用锌、铝等活性较高的金属保护钢材，通过形成初始阻隔层和牺牲阳极实现防腐蚀功能[6].阳极保护主要采用镍、铬、锡、铅及其合金等保护钢材，其中单层和多层涂层阳极保护分别通过表面阻隔和腐蚀分流作用实现防护功能[4].钢材表面涂层材料以胺、亚胺等功能型有机物为主，主要通过阻隔腐蚀离子避免钢材锈蚀，其中的极性基团(胺基和羟基)与钢材表面相互吸附以保证界面性能[4,7].有机涂层防护效果受到分子结构和分子量的影响，长链分子可以通过立体效应(扩散屏障)提升对钢材的防护效果[8].采用生物质分子对钢材进行仿生防护的研究目前相对较少，缺乏有效的仿生防护方法.

海水海砂混凝土(SWSSC)的力学性能与普通淡水河砂混凝土基本一致，能够满足工程建造使用要求[9-12]，其应用始于第二次世界大战期间美军在太平洋岛屿开展的建设工程[13].海砂的矿物成分与河砂相一致[10,14]，其颗粒级配同样适用于混凝土制备，英国不同地区的淡化海砂在混凝土中使用率为30%~90%[4].与相同混合设计的普通混凝土(OC)相比，海砂混凝土的早期强度略高，而后期强度略低[9,14].

近年来，相关研究主要针对未净化海砂和海水在混凝土中的直接应用[15-16]，同时关注其工作性能和耐久性与普通混凝土的差异.Manikandan 和 Revathi[16]发现海砂表面相对于河砂更加光滑，可能导致界面黏结强度下降和耐久性降低.研究结果表明，海水和海砂的使用，以及海砂中的贝壳等杂质对于混凝土工作性能的影响并不显著[4,14,17].海水海砂混凝土在结构工程中应用的主要障碍是其过高的氯离子浓度，这也是耐久性研究的重点[16, 18-24].邢锋等[20]和刘军等[24]发现海水海砂中多元离子会通过参与水泥水化反应，提升混凝土孔溶液碱度，通过表面钝化作用抑制钢材锈蚀[22]，然而该作用会随着碳化反应的进行而失效[25].Katano 等[26]发现掺入矿物掺合料可以实现海水海砂混凝土中氯离子的有效固化，减少钢材锈蚀.目前针对钢纤维海水海砂混凝土仿生防锈和耐久性提升的研究相对较少.

邻苯二酚基团的研究始于贻贝蛋白黏附性的机理分析，相关研究[6]表明，邻苯二酚能通过与铁离子发生络合反应在钢材表面形成致密结构，上述致密结构有望提升钢材在海水海砂环境中的抗腐蚀能力.单宁酸是最容易获得的具有邻苯二酚基团的生物大分子之一，目前尚未发现基于单宁酸的钢纤维海水海砂混凝土耐久性提升方法的研究报道.

本研究的主要目的是基于铁-邻苯二酚络合反应提升钢纤维海水海砂砂浆试件的耐久性，通过络合反应在钢纤维表面生成一层致密钝化膜，阻止氯离子等腐蚀介质对钢纤维的侵蚀.首先研究单宁酸浓度、浸泡时间和浸泡温度对表面处理效果的影响

规律.通过残余拉伸强度测量确定最优表面处理工艺;通过扫描电镜分析表面处理机制.基于单宁酸表面处理后的钢纤维制备海水海砂砂浆试件,通过模拟暴露试验和断裂韧度测试,探究单宁酸表面处理对钢纤维海水海砂砂浆试件耐久性的提升效果.

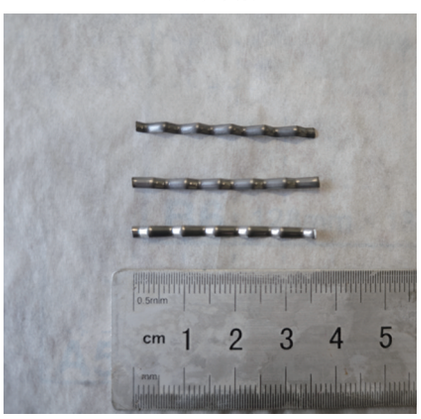
## 1　样本制备及样品表征

### 1.1　原材料及试件制备

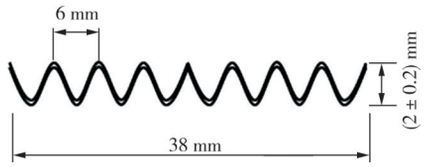
本研究使用波纹状、无表面处理的钢纤维,采购自衡水茂来金属制品有限公司,如图1(b)所示,长约38 mm,型号为AMi04-38-600-YB/T151-1999,纤维形状示意图如图1(c)所示.用于钢纤维表面处理的单宁酸采购自天津北辰方正试剂厂,如图1(a)所示.单宁酸与铁离子络合产物的化学结构如图1(d)所示.首先研究了单宁酸浓度、浸泡时间和浸泡温度对表面处理效果的影响规律,所设计的6组单宁酸处理工艺参数如表1所示,其中选取了两种温度(常温25 ℃和高温55 ℃)、三种单宁酸浓度(25 g/L、50 g/L和150 g/L)和三种处理时间(1 d、3 d和7 d).



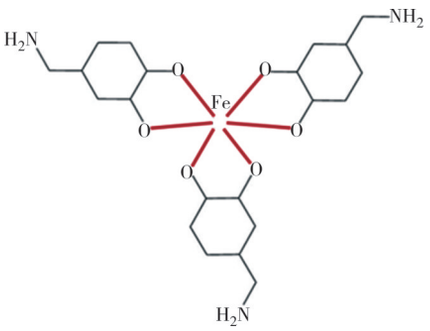
(a)单宁酸




(b)钢纤维




(c)钢纤维形状示意图




(d)铁-邻苯二酚络合产物的化学结构

图1　钢纤维表面处理的原材料

Fig.1　Demonstration of the raw materials for steel fiber surface treatment

**表1　试样分组**

**Tab.1　Sample groups**

| 类型 | 温度/℃ | 浓度/(g·L$^{-1}$) | 处理时间/d |
|---|---|---|---|
| 1 | 25 | 150 | 1 |
| 2 | 55 | 25 | 1 |
| 3 | 55 | 150 | 1 |
| 4 | 55 | 50 | 1 |
| 5 | 25 | 150 | 3 |
| 6 | 25 | 150 | 7 |

制备海水海砂砂浆试件所用的人工海水根据ASTM D1141—98[27]制备,经测试,pH值为8.2,具体成分如表2所示.其中硫酸钠、氯化钙、氯化镁、氯化钠、氯化钾、碳酸氢钠均购自国药集团化学试剂有限公司,砂浆试件制备用水为实验室自来水.原状海砂购于山东省青岛市,经电热恒温干燥箱烘干后使用,其颗粒尺寸分布如表3所示.所使用水泥为P.O 42.5普通硅酸盐水泥,采购自湖南韶峰水泥集团有限公司,其部分化学成分中三氧化硫质量分数小于等于3.5%,氧化镁质量分数小于等于5%,氯离子质量分数小于等于0.06%,烧失量质量分数小于等于5%,符合《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2023)要求.

### 1.2　试验方法及表征方案

#### 1.2.1　钢纤维加速腐蚀与残余强度测试

本研究采用模拟海水浸泡研究不同表面处理工艺参数对钢纤维抗锈蚀性能的影响,分别将6份钢纤维(200 g一份)浸泡在500 mL模拟海水中,然后放置在恒温鼓风干燥箱中保持55 ℃的相对高温以加

表2 人工海水成分

Tab.2 Chemical composition of artificial sea water

| 化合物 | 分子式 | 浓度/(g·L$^{-1}$) |
|---|---|---|
| 氯化钠 | NaCl | 24.53 |
| 硫酸钠 | $Na_2SO_4$ | 5.20 |
| 氯化镁 | $MgCl_2$ | 4.09 |
| 氯化钙 | $CaCl_2$ | 1.16 |
| 氯化钾 | KCl | 0.695 |
| 碳酸氢钠 | $NaHCO_3$ | 0.201 |

表3 海砂/河砂颗粒尺寸分布

Tab.3 Size distribution of sea/river sand particles

| 类别 | 不同颗粒尺寸(mm)对应的累计筛余百分率/% | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4.75 | 2.36 | 1.18 | 0.60 | 0.30 | 0.15 |
| 海砂 | 0 | 0 | 27.7 | 98.6 | 99.1 | 99.2 |

速钢纤维锈蚀反应,为避免海水蒸发引起浓度改变影响试验结果,每隔12 h会在模拟海水容器中加入自来水至初始水位.

在模拟海水中加速腐蚀1、3、7、14和21 d时进行钢纤维残余抗拉强度测试,强度测试采用MTS万能材料试验机进行,其中加载速率设置为0.02 mm/min.

1.2.2 钢纤维海水海砂砂浆模拟暴露试验与力学性能表征

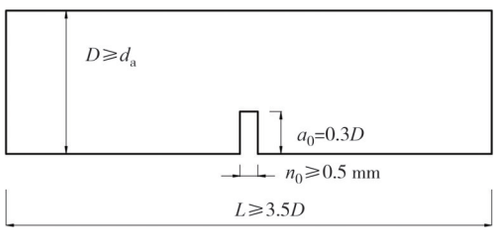
采用水灰比为0.45,胶砂比为1∶3,钢纤维体积掺量为1.5%,制备钢纤维海水海砂砂浆试件,研究单宁酸表面处理对海水海砂砂浆试件中钢纤维抗锈蚀性能的影响规律,表4为相关配合比.海水海砂砂浆试件尺寸为100 mm×100 mm×400 mm,制备仪器及浇筑搅拌方式参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021),在24 h拆模后继续在标准养护环境下养护至28 d进行测试,此后钢纤维海水海砂砂浆试件在常温人工海水中老化4个月.

本研究通过断裂韧度测试研究单宁酸表面处理对钢纤维海水海砂砂浆试件抗腐蚀性能的影响机制,测试参照JCI-S-002—2003进行,试件切割的槽口深度和宽度分别为30 mm和4 mm,如图2(a)所示.测试时通过槽口两侧钢制夹片固定位移计,两钢制夹片最外侧间距固定为50 mm,并与数据采集系统连接,数据采集频率为5 Hz. 加载方式为位移控制,加载速率设置为0.02 mm/min,当荷载下降至峰值荷载的10%时,试验自动结束.

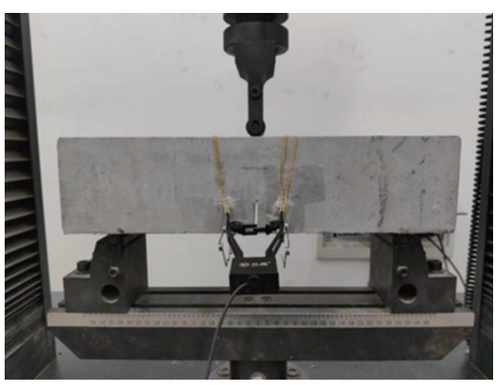
表4 海水海砂砂浆试件配合比设计细节

Tab.4 Design details of mix ratio for seawater and sea sand mortar specimens

| 标签 | 纤维类型 | 单位用量/(kg·m$^{-3}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 水泥 | 海水 | 海砂 |
| C-0 | Type-0 (non-coated) | 500 | 225 | 1 500 |
| C-1 | Type-2 | 500 | 225 | 1 500 |
| C-2 | Type-3 | 500 | 225 | 1 500 |
| C-3 | Type-4 | 500 | 225 | 1 500 |
| C-4 | Type-5 | 500 | 225 | 1 500 |
| C-5 | Type-6 | 500 | 225 | 1 500 |




(a)试件尺寸



(b)加载模式

图2 钢纤维增强海水海砂砂浆断裂韧性测试设置

Fig.2 Test setup for fracture toughness measurement of the steel fiber reinforced seawater sea sand mortar

采用如下公式计算断裂韧度:

$$\begin{cases} G_{\mathrm{d}} = \dfrac{0.75W_0 + W_1}{A_{\mathrm{lig}}} \\ W_1 = 0.75\left(\dfrac{S}{L}m_1 + 2m_2\right)g \cdot \mathrm{CMOD_C} \end{cases} \tag{1}$$

式中:$G_{\mathrm{d}}$为断裂能,N/mm; $W_0$为试件断裂前的CMOD曲线积分面积,N·mm; $W_1$为试件和加载夹具的自重做功,N·mm; $A_{\mathrm{lig}}$为韧带断裂面积($b\times h$),mm$^2$; $m_1$为试件质量,kg; $m_2$为未连接到试验机但放置在试件上直到断裂的夹具质量,kg; $S$为加载速度,mm/s; $\mathrm{CMOD_C}$为断裂时的裂口张开位移,mm; $L$为试件总长度,mm; $g$为重力加速度,9.807 m/s$^2$.

1.2.3 腐蚀与防护机制分析

针对表面处理和腐蚀后的钢纤维表面,采用扫

描电镜(SEM)进行微观形貌分析,同时采用能谱仪(EDS)研究元素分布规律,基于微观形貌分析探究钢纤维腐蚀和单宁酸处理防护机制.

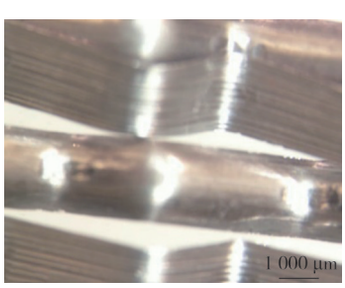
## 2　结果与分析

### 2.1　处理后钢纤维表面形貌表征

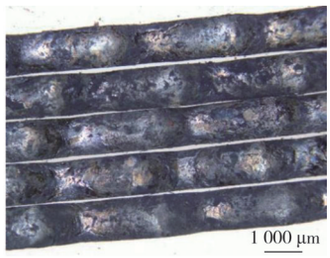
使用光学显微镜对处理后的钢纤维进行表面形貌表征.

表面处理后钢纤维表面形貌如图 3 所示,其中图 3(a)为原样未处理纤维表面形貌,图 3(b)~(g)分别对应表 1 中类型 1~6. 结果表明,在 150 g/L 单宁酸溶液中常温(25 ℃)浸泡 24 h 后(类型 1),表面的铁-邻苯二酚涂层已经基本覆盖钢纤维表面,这与文献[6]的研究结果一致[图 3(b)],同时浸泡后表面未发现锈蚀迹象. 在 25 g/L 单宁酸溶液中 55 ℃条件下浸泡 24 h 后表面形貌如图 3(c)所示,浸泡温度的升高提升了反应速度,使得整体表面涂层厚度增大,然而温度升高后表面同时出现了局部腐蚀;对比类型 3[图 3(d)]和类型 4[图 3(e)]可知,腐蚀情况随着单宁酸浓度的增加出现加剧情况,可能是由于高温下单宁酸溶液腐蚀性提升导致的,该腐蚀发展会对钢纤维长期性能产生不利影响. 在 150 g/L 单宁酸溶液中常温(25 ℃)浸泡 72 h 后(类型 5),钢纤维表面的铁-邻苯二酚涂层相对于类型 1 更为致密,同时均匀性也有一定程度提升[图 3(f)];而在 150 g/L 单宁酸溶液中常温(25 ℃)浸泡 7 d 后(类型 6),钢纤维表面同样开始出现锈蚀,会损害其长期力学性能[图 3(g)]. 上述表面形貌分析结果表明,浸泡温度的提升和浸泡时间的延长均可以提高表面铁-邻苯二酚涂层的厚度,然而高温(55 ℃)浸泡容易导致钢纤维表面出现锈蚀.

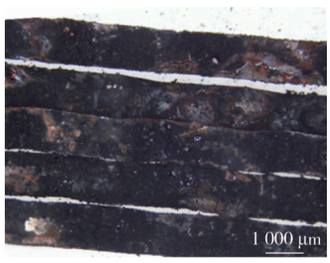
在 55 ℃模拟海水中腐蚀 21 d 后的钢纤维表面形



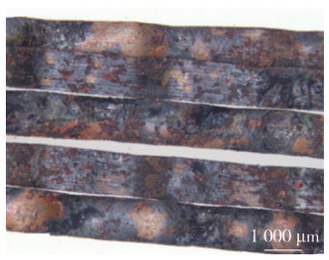

(a)原样(放大 10 倍)




(b)类型 1(放大 5 倍)



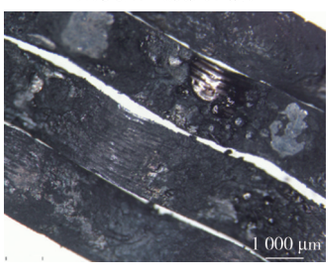

(c)类型 2(放大 5 倍)



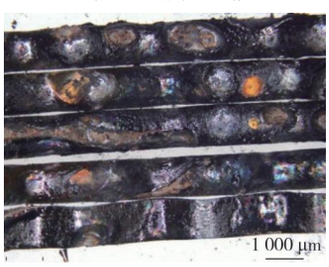

(d)类型 3(放大 5 倍)




(e)类型 4(放大 5 倍)




(f)类型 5(放大 10 倍)

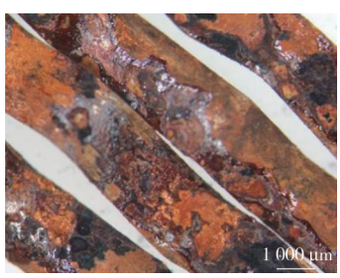



(g)类型 6(放大 5 倍)

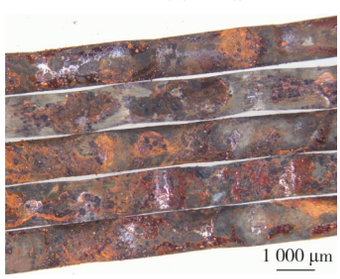
图 3　单宁酸涂层纤维的表面形貌

Fig.3　Surface morphology of the tannic acid coated fibers

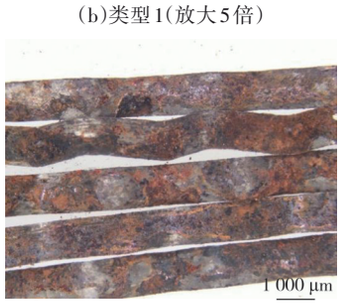
貌如图4所示.对于未做表面处理的钢纤维[图4(a)],经过加速腐蚀后表面已被腐蚀产物覆盖,局部出现块状面蚀.经过单宁酸表面处理后,钢纤维的腐蚀程度明显降低,如图4(b)所示,表明铁-邻苯二酚涂层能够有效提升钢纤维抗锈蚀性能.而图4(c)~(e)结果表明,高温条件下单宁酸表面处理过程中产生的初始局部锈蚀会损害铁-邻苯二酚涂层对钢纤维的保护作用,其中钢纤维锈蚀程度与表面处理后初始锈蚀程度具有相关性.在表面处理的6组纤维中,类型5纤维具有最好的抗海水锈蚀性能[图4(f)],表面未出现明显的块状锈蚀.而类型6纤维,由于浸泡时间过长,存在初始锈蚀[图3(g)],因而影响了表面涂层的抗锈蚀能力[图4(g)].



(a)原样(放大10倍)



(b)类型1(放大5倍)



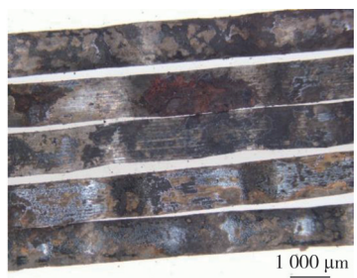
(c)类型2(放大5倍)



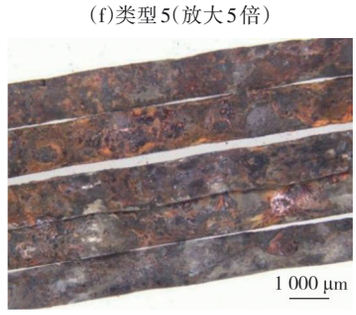
(d)类型3(放大5倍)



(e)类型4(放大5倍)



(f)类型5(放大5倍)



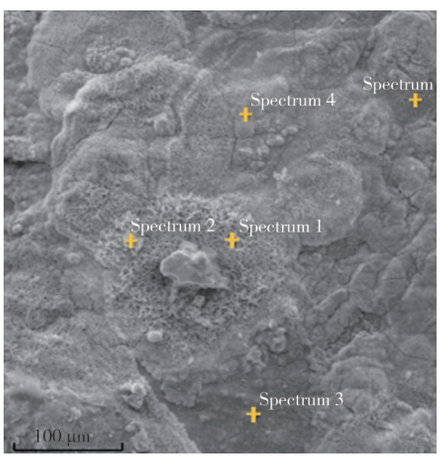
(g)类型6(放大5倍)

图4 单宁酸涂层纤维在人工海水中浸泡21 d后的表面形貌

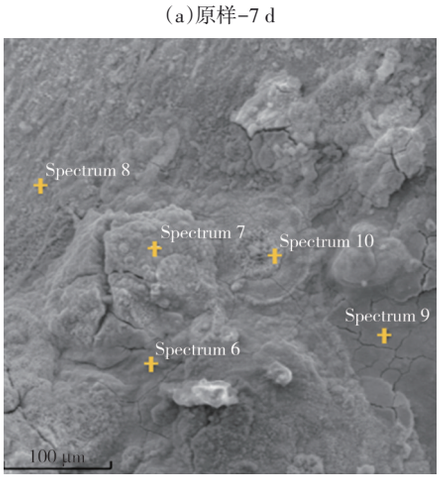
Fig.4 Surface morphology of the tannic acid coated fibers after 21 days immersion in artificial sea water

原样钢纤维、类型4钢纤维和类型5钢纤维在模拟海水浸泡侵蚀过程中的表面微观形貌如图5所示.其中原样钢纤维在模拟海水中浸泡7 d和21 d后表面形貌如图5(a)、5(b)所示,表面可以观测到明显的多孔疏松状腐蚀产物,随着腐蚀发展,腐蚀产物会发生膨胀开裂,见图5(b),同时表5中能谱分析结果表明,氧元素质量分数由7 d的36.92%增长到21 d的39.69%,表明铁元素氧化程度随着浸泡时间的增长而增加.类型4钢纤维未侵蚀状态、模拟海水中浸泡7 d和21 d后表面微观形貌分别如图5(c)、5(d)和5(e)所示,在未侵蚀的类型4纤维表面可以观测到生成的铁-邻苯二酚涂层,同时也能看到多孔疏松状腐蚀产物.因为涂层中邻苯二酚的结合碳含量相对较高.铁-邻苯二酚涂层能够抑制腐蚀发展,然而由于初始腐蚀的存在,依然能观测到由点状腐蚀到面状腐蚀的发展.类型5钢纤维未侵蚀状态、模拟海水中

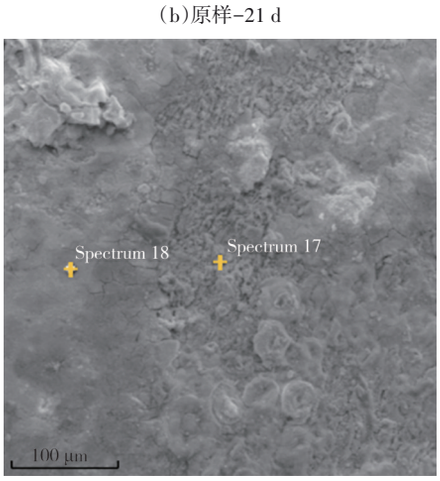
浸泡 7 d 和 21 d 后表面微观形貌分别如图 5(f)、5(g)和 5(h)所示,在未侵蚀的类型 5 钢纤维表面可以观测到致密均匀的铁-邻苯二酚涂层,同时表面未观测到明显的初始腐蚀产物;在模拟海水中浸泡 7 d 和 21 d 后,致密铁-邻苯二酚涂层能够有效保护钢纤维表面,减少多孔疏松状腐蚀产物的生成,能谱分析结果表明(表 6),在浸泡周期中氧元素质量分数变化并不明显,同样表明腐蚀发展程度有限.



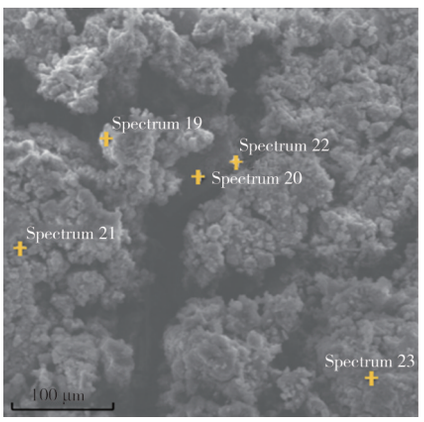

(a)原样-7 d



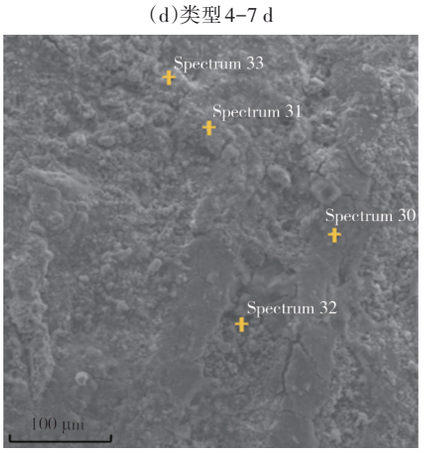

(b)原样-21 d



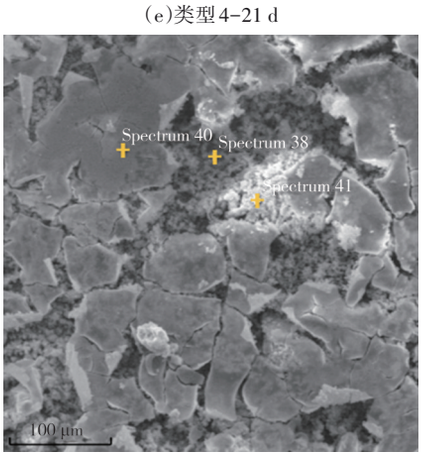

(c)类型 4-未侵蚀



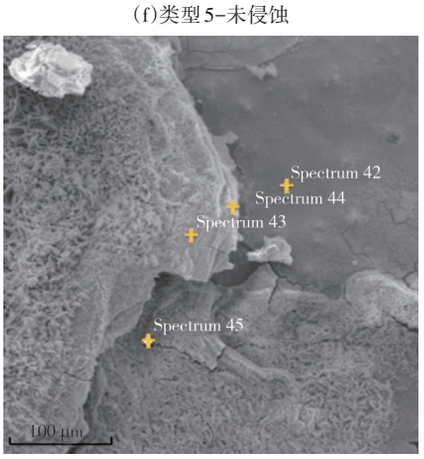

(d)类型 4-7 d



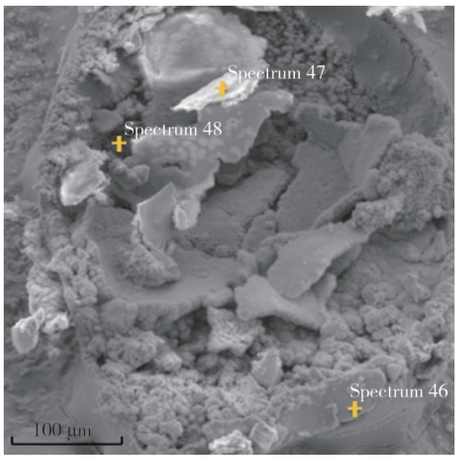

(e)类型 4-21 d




(f)类型 5-未侵蚀




(g)类型 5-7 d




(h)类型5-21 d

图5 单宁酸涂层纤维在人工海水中浸泡后的微观形貌

Fig.5 Micro-scale morphology of the tannic acid coated fibers after immersion in artificial sea water

**表5 原样钢纤维7 d、21 d海水侵蚀后的能谱分析**

**Tab.5 Energy spectrum analysis of the original fiber after 7 days and 21 days of seawater erosion**

| 元素 | 7 d | | 21 d | |
|---|---|---|---|---|
| | 质量分数/% | 累积质量分数/% | 质量分数/% | 累积质量分数/% |
| C | 12.81 | 0.17 | 13.50 | 0.16 |
| O | 36.92 | 0.09 | 39.70 | 0.10 |
| Si | 0.06 | 0.01 | 0.14 | 0.01 |
| S | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.01 |
| Cl | 0.27 | 0.01 | 0.32 | 0.01 |
| K | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.01 |
| Ca | 0.08 | 0.01 | 0.14 | 0.01 |
| Mn | 0.48 | 0.02 | 0.51 | 0.02 |
| Fe | 49.27 | 0.11 | 45.31 | 0.10 |
| Ni | — | — | 0.28 | 0.02 |
| 总计 | 100.00 | | 100.00 | |

## 2.2 钢纤维抗拉强度在模拟海水中的劣化发展

针对模拟海水腐蚀过程中不同龄期的钢纤维进行了抗拉强度测试,研究单宁酸表面处理对钢纤维长期力学性能的提升效果.原样钢纤维和6种表面处理后钢纤维抗拉强度如表7所示,原样钢纤维在1、3、5、7和21 d腐蚀龄期时的拉伸应力-应变曲线如图6所示.随着腐蚀龄期发展,原样未处理钢纤维的强度出现了明显降低,其初始抗拉强度为(559.296±44.57) MPa,经过21 d浸泡后抗拉强度下降为(484.88±40.75) MPa,强度降低13.3%.经过室温下单宁酸浸泡处理后的钢纤维,其抗腐蚀能力得到了显著提升;室温下在150 g/L单宁酸溶液中表面处理24 h和72 h的钢纤维试件,在人工海水中加速腐蚀21 d后抗拉强度分别为(521.70±43.42) MPa和(497.05±43.78)MPa,强度保留率分别为93.3%和88.8%.然而在高温下单宁酸溶液表面处理后的钢纤维试件,在模拟海水中浸泡后力学性能相对于原样未处理钢纤维反而下降,这主要是由初始腐蚀发展导致的,上述结果与表面形貌分析结果基本一致.由于钢纤维制造过程偏差等原因,同组钢纤维强度测试结果存在一定波

**表6 类型5纤维未侵蚀、7 d以及21 d海水侵蚀的能谱分析**

**Tab.6 Energy spectrum analysis of type 5 fiber under non-erosion conditions, and after 7 days and 21 days of seawater erosion**

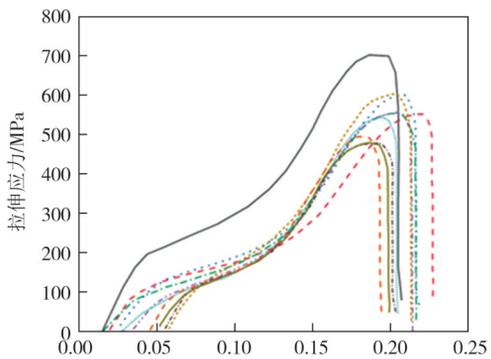
| 元素 | 未侵蚀 | | 7 d | | 21 d | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 质量分数/% | 累积质量分数/% | 质量分数/% | 累积质量分数/% | 质量分数/% | 累积质量分数/% |
| C | 25.39 | 0.26 | 6.68 | 0.23 | 6.85 | 0.24 |
| O | 35.36 | 0.19 | 33.33 | 0.16 | 35.11 | 0.16 |
| Al | 0.12 | 0.02 | — | — | 0.51 | 0.03 |
| K | 0.76 | 0.02 | — | — | 0.06 | 0.01 |
| Mn | 0.46 | 0.03 | 1.24 | 0.05 | 0.42 | 0.04 |
| Fe | 37.81 | 0.18 | 57.17 | 0.19 | 54.31 | 0.19 |
| Ir | 0.10 | 0.17 | — | — | — | — |
| S | — | — | 0.07 | 0.02 | 0.15 | 0.02 |
| Cl | — | — | 1.51 | 0.03 | 2.59 | 0.04 |
| 总计 | 100.00 | | 100.00 | | 100.00 | |

**表7 钢纤维在人工海水中浸泡后残余拉伸强度**

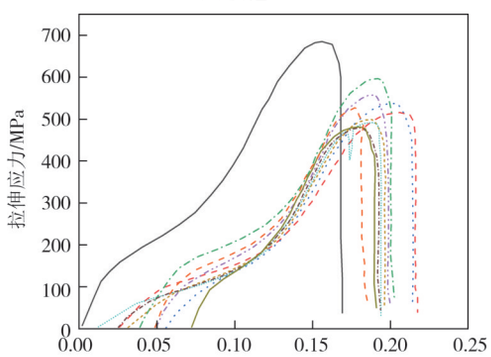
**Tab.7 Residual tensile strength of steel fibers after immersion in artificial sea water**

| 纤维类型 | 抗拉强度/MPa | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 d | 3 d | 7 d | 14 d | 21 d |
| 原样 | 555.99±67.95 | 537.03±63.62 | 530.46±31.09 | 498.11±23.95 | 484.88±40.75 |
| 1 | 529.12±49.03 | 555.82±35.4011 | 516.11±25.36 | 537.68±29.1 | 521.70±43.42 |
| 2 | 515.99±25.82 | 505.94±31.01 | 554.45±67.92 | 495.66±54.65 | 510.56±51.62 |
| 3 | 554.38±99.8 | 527.17±74.68 | 529.14±29.68 | 485.57±25.41 | 493.39±48.14 |
| 4 | 516.87±53.08 | 528.27±40.72 | 470.88±41.78 | 498.70±32.46 | 472.58±29.15 |
| 5 | 529.37±35.1 | 554.49±64.44 | 535.16±38.65 | 505.88±43.78 | 497.05±43.78 |
| 6 | — | — | 511.55±32.13 | 529.49±48.81 | 505.67±42.96 |

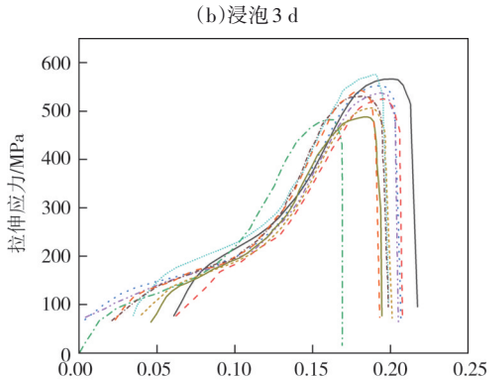
动,如图6所示,同时波动会由于表面涂层的存在和腐蚀发展而增大.整体测试结果表明,类型1和类型5钢纤维在模拟海水中具有最好的抗腐蚀性能.



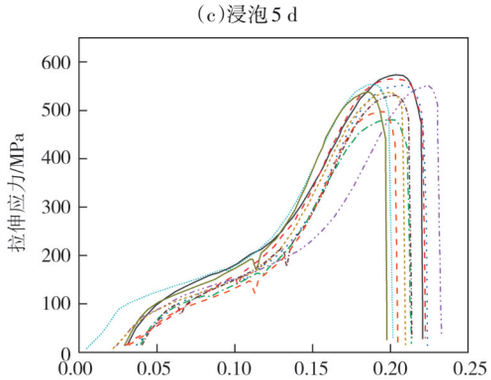
(a)浸泡1 d



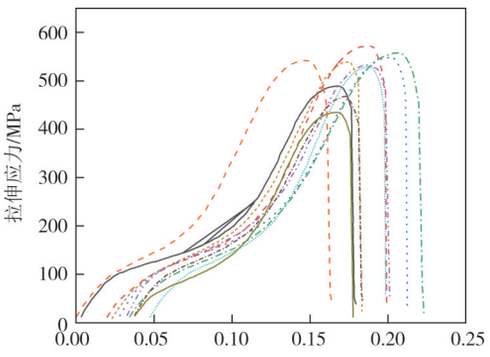
(b)浸泡3 d



(c)浸泡5 d



(d)浸泡7 d



(e)浸泡21 d

图6　原样钢纤维在不同浸泡龄期的拉伸应力-应变曲线

Fig.6　Tensile stress-strain curve of original steel fibers at different immersion ages

### 2.3　表面处理后的钢纤维在海水海砂砂浆试件中的耐久性能

将常温下在海水海砂砂浆试件中老化4个月的钢纤维取出后做表面形貌分析,6组钢纤维表面形貌如图7所示.结果表明,在常温下表面处理的类型1、类型5和类型6钢纤维表面未发现明显腐蚀,证明表面处理可以显著提升其在海水海砂砂浆试件中耐久性.而高温(55 ℃)下表面处理的2组、3组和4组钢纤维表面可以观测到明显的腐蚀发展,这主要是由初始腐蚀的存在导致的.强度测试结果表明,类型1和类型5钢纤维在海水海砂砂浆试件中老化4个月后残余强度分别为(533.06±54.54) MPa 和(523.40±49.72)MPa;而高温下处理的类型4钢纤维残余强度为(436.65±35.07)MPa,显著低于常温下处理钢纤维的强度.上述结果表明,铁-邻苯二酚复杂聚合涂层可以在碱性海水海砂砂浆环境中保持稳定,有效提升钢纤维在海水海砂环境中的长期抗拉性能;同时,常温下进行表面处理的类型1和类型5钢纤维具有相对较好的抗腐蚀性能.

基于原样钢纤维和类型1钢纤维的海水海砂砂浆试样弯曲强度和断裂韧性测试如表8和图8所示.



(a)类型1(放大20倍)



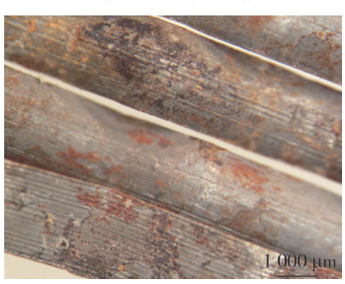

(b)类型2(放大20倍)



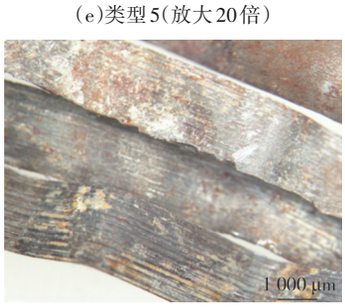

(c)类型3(放大20倍)




(d)类型4(放大20倍)




(e)类型5(放大20倍)




(f)类型6(放大20倍)

图7 从砂浆试件样品中去除的纤维的表面形貌

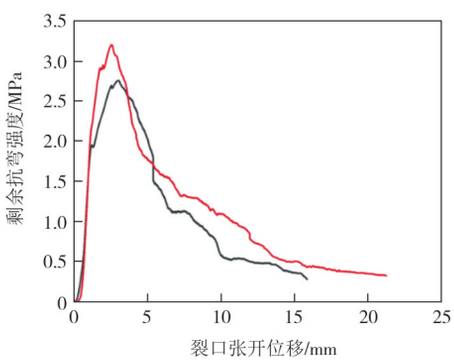
Fig.7 Surface morphology of the fibers removed from the mortar specimens

结果表明,海洋环境中的长期暴露会显著降低钢纤维海水海砂砂浆的抗弯性能和断裂韧性,钢纤维海水海砂砂浆试件经过4个月海洋环境暴露后断裂韧性从(7.90±2.15)MPa·m$^{1/2}$下降为(5.41±1.53)MPa·m$^{1/2}$.经过表面处理后钢纤维海水海砂砂浆试件的初始断裂韧性为(8.52±2.07)MPa·m$^{1/2}$,该结果同样表明表面处理对于钢纤维与砂浆界面黏结性能没有显著影响.经过4个月暴露试验后,表面处理后钢纤维海水海 砂砂浆试件的断裂韧性略微下降至(7.10±2.68)MPa·m$^{1/2}$,结果表明单宁酸表面处理可以显著提升钢纤维海水海砂砂浆的长期抗弯性能和抗裂能力.

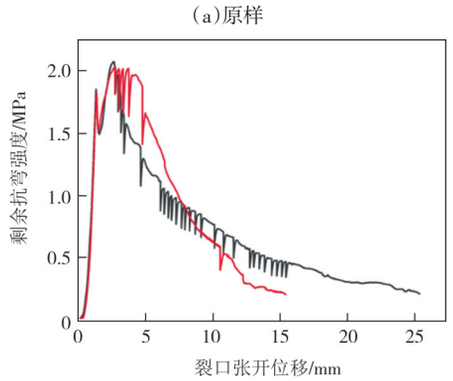
**表8 砂浆试件剩余抗弯强度和断裂韧性均值及标准差**

**Tab.8 Average and standard deviation of residual bending strength and fracture toughness of mortar specimens**

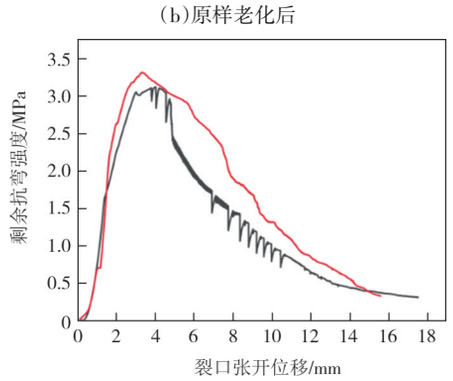
| 砂浆试件类型 | 剩余抗弯强度/MPa | 断裂韧性/(MPa·m$^{1/2}$) |
|---|---|---|
| 原样 | 2.95±0.80 | 7.90±2.15 |
| 原样老化后 | 2.02±0.57 | 5.41±1.53 |
| 类型1 | 3.18±0.77 | 8.52±2.07 |
| 类型1老化后 | 2.65±1.00 | 7.10±2.68 |



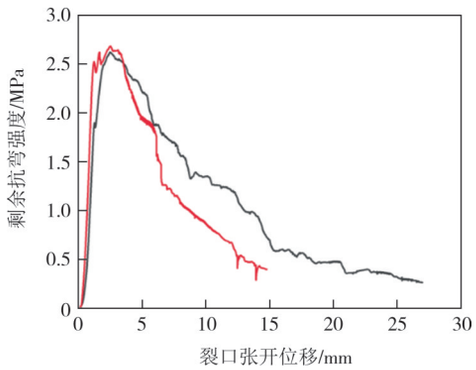

(a)原样




(b)原样老化后




(c)类型1




(d)类型1老化后

图8　钢纤维增强海水海砂砂浆试件荷载-裂口张开位移关系曲线

Fig.8　The loading-CMOD correlation of the steel fiber reinforced seawater sea sand mortar specimens

## 3　结 论

本研究基于铁-邻苯二酚复杂聚合反应,通过单宁酸溶液对钢纤维进行表面处理提升其抗氯离子腐蚀能力,同时在模拟海水浸泡和海水海砂砂浆暴露两个层面检验了单宁酸表面处理对于钢纤维抗锈蚀能力的提升作用,主要结论如下:

1)单宁酸和钢纤维之间的铁-邻苯二酚络合作用可以在钢纤维表面形成一个致密层.然而随着温度的升高和浸泡时间的延长,单宁酸的酸腐蚀作用会导致钢纤维的轻微损伤.室温下在150 g/L单宁酸溶液中处理24 h和72 h的钢纤维表面均可以观测到致密层,同时没有发现酸腐蚀导致点状损伤.

2)钢纤维表面的铁-邻苯二酚络合层可以增强钢纤维的抗氯离子腐蚀能力,同时提升其长期拉伸强度.然而由于单宁酸的酸性腐蚀,在高温下处理的纤维的耐蚀性比原样未处理钢纤维的耐久性更差.在氯化钠溶液中浸泡21 d后,室温下在150 g/L单宁酸溶液中处理24 h的钢纤维具有最高的残余抗拉强度.

3)钢纤维表面的铁-邻苯二酚络合层在碱性海水海砂砂浆试件环境中能保持对钢纤维的保护作用,提高其长期抗拉强度.经过模拟海水浸泡后,室温下在150 g/L单宁酸溶液中处理24 h的钢纤维表面未观测到点状腐蚀.

4)单宁酸表面处理可以提升钢纤维海水海砂砂浆的长期抗折承载能力和断裂韧性,同时钢纤维表面的铁-邻苯二酚络合层对于钢纤维与砂浆试件基体之间的黏结强度没有显著影响.

本研究采用生物质单宁酸进行钢纤维的表面处理以提升其在海水海砂砂浆试件中的耐久性,处理过程避免了传统电镀工艺造成的污染问题,具有绿色环保的优点.所研发的处理工艺可以提升钢纤维海水海砂砂浆的长期力学性能,且不会降低钢纤维与砂浆试件基体界面黏结强度,上述优点有望推动海洋工程领域钢纤维和钢材仿生防腐的研究和应用.

## 参考文献

[1] ELIMELECH M, PHILLIP W A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment [J]. Science, 2011, 333(6043): 712-717.

[2] WANG J, FENG P, HAO T Y, et al. Axial compressive behavior of seawater coral aggregate concrete-filled FRP tubes [J]. Construction and Building Materials, 2017, 147: 272-285.

[3] TANG J W, CHENG H, ZHANG Q B, et al. Development of properties and microstructure of concrete with coral reef sand under sulphate attack and drying-wetting cycles [J]. Construction and Building Materials, 2018, 165: 647-654.

[4] PHILIP A, SCHWEITZER P E. Paint and coatings: applications and corrosion resistance [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005

[5] AL-AMOUDI O S B. Durability of plain and blended cements in marine environments [J]. Advances in Cement Research, 2002, 14(3): 89-100.

[6] EJIMA H, RICHARDSON J J, LIANG K, et al. One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering[J]. Science, 2013, 341(6142): 154-157.

[7] HEM J D, HEM J D. Complexes of ferrous iron with tannic acid[M]. Washington: US Government Printing Office, 1960.

[8] PHILIP A. SCHWEITZER P E. Fundamentals of corrosion [M]. Oxfordshire: Taylor and Francis, 1975.

[9] HASDEMIR S, TUĞRUL A, YıLMAZ M. The effect of natural sand composition on concrete strength [J]. Construction and Building Materials, 2016, 112: 940-948.

[10] KATZ A, BAUM H. Effect of high levels of fines content on concrete properties [J]. ACI Materials Journal, 2006, 103(6): 474-482.

[11] SAFIUDDIN M, RAMAN S N, ZAIN M F M. Utilization of quarry waste fine aggregate in concrete mixtures [J]. Journal of Applied Sciences Research, 2007, 3(3): 202-208.

[12] TENG J G, XIANG Y, YU T, et al. Development and mechanical behaviour of ultra-high-performance seawater sea-sand concrete [J]. Advances in Structural Engineering, 2019, 22(14): 3100-3120.

[13] JIN S S, ZHANG J X, HUANG B S. Fractal analysis of effect of air void on freeze-thaw resistance of concrete [J]. Construction

and Building Materials, 2013, 47: 126-130.

[14] 刘伟,谢友均, 董必钦,等. 海砂特性及海砂混凝土力学性能的研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(1): 15-22.
LIU W, XIE Y J, DONG B Q, et al. Study on characteristics of dredged marine sand and the mechanical properties of concrete made with dredged marine sand [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(1):15-22.(in Chinese)

[15] RAMASWAMY S D, AZIZ M A, MURTHY C K. Sea dredged sand for concrete [M]//Extending aggregate resources. ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken,PA 19428-2959,1982:167-177.

[16] MANIKANDAN R, REVATHI S. Behavioural study on treated sea sand as a fine aggregate in concrete[J]. Journal of Advances in Civil Engineering,2018,4(2):8-14.

[17] SUBASHINI B, SIVARANJANI G, DHANALAKSHMI G, et al. Experimental investigation of sea sand for construction purposes[J]. Indian Journal of Science and Technology, 2016, 9(11): 1-5.

[18] CHAPMAN G P, ROEDER A. The effects of sea-shells in concrete aggregates[J]. Concrete,1970,4(2):71-79.

[19] 刘军, 董必钦,邢锋,等. 海砂氯离子与水泥胶体结合的模拟实验与结合机理[J]. 硅酸盐学报,2009,37(5):862-866.
LIU J, DONG B Q, XING F, et al. Simulation experiment and mechanism of the combining of sea sand type chlorine ions in cement materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009,37(5):862-866.(in Chinese)

[20] 邢锋, 刘军, 董必钦,等. 海砂型氯离子与水泥胶体的结合和机理[J]. 东南大学学报(自然科学版),2006,36(增刊2): 167-172.
XING F,LIU J,DONG B Q,et al. Combination and mechanism of sea sand chloride ion and cement colloid[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2006, 36(Sup.2): 167-172.(in Chinese)

[21] ANGST U, ELSENER B, LARSEN C K, et al. Critical chloride content in reinforced concrete—a review[J]. Cement and Concrete Research,2009,39(12):1122-1138.

[22] 董必钦,刘伟,马红岩,等. 海砂砂浆水化过程的电化学阻抗谱研究[J]. 建筑材料学报,2013,16(2):306-309.
DONG B Q,LIU W,MA H Y,et al. Electrochemical impedance spectroscopy on the hydration behavior of the mortar with marine sand[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 306-309.(in Chinese)

[23] 马红岩,邢锋, 董必钦,等. 海砂混凝土中钢筋锈蚀特性的电化学表征研究[J]. 混凝土,2007(7):20-23.
MA H Y, XING F, DONG B Q, et al. Study of electrochemical characteristics for steel corrosion in sea sand concrete [J]. Concrete, 2007(7): 20-23.(in Chinese)

[24] 刘军, 邢锋, 董必钦, 等.模拟海砂混凝土中氯离子扩散研究[J].混凝土,2008(3):33-35.
LIU J,XING F,DONG B Q,et al. Research of chloride diffusion in sea sand concrete[J]. Concrete,2008(3):33-35.(in Chinese)

[25] LIU W,CUI H Z,DONG Z J,et al. Carbonation of concrete made with dredged marine sand and its effect on chloride binding[J]. Construction and Building Materials,2016,120:1-9.

[26] KATANO K, TAKEDA N, ISHIZEKI Y, et al. Properties and application of concrete made with sea water and un-washed sea sand [C]//Proceedings of Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. 2013: 1-10.

[27] Standard practice for preparation of substitute ocean water: ASTM D1141-98[S]. ASTM International, 2023.