第 48 卷第 8 期
2020 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 8
August，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200205

用电化学方法评价海砂超高性能混凝土中钢筋钝化行为

韦建刚[1,2]，卞学海[1]，黄 伟[1]，陈 荣[1]，陈宝春[1]，黄卿维[1]，周佳敏[1]，吴耀文[1]

(1. 福州大学土木工程学院，福州 350116；2. 福建工程学院土木工程学院，福州 350108)

摘 要：采用不同氯离子含量的模拟海砂制备超高性能混凝土(UHPC)及普通砂浆，通过线性极化法、交流阻抗法和循环极化法测试其内部钢筋钝化期内的电化学指标，研究了海砂 UHPC 中钢筋致钝演化规律，及氯离子对钢筋钝化膜生长的影响，并对比了海砂 UHPC 与普通海砂砂浆中钢筋钝化行为的差异性。结果表明：随着龄期增长，海砂 UHPC 中钢筋的锈蚀速率降低；随着海砂氯离子含量增大，锈蚀速率加快，但其影响有限，并没有对钝化膜的致密性造成影响；海砂氯离子含量在 0.448%以下，钢筋均可在 10 d 内钝化，且钝化后锈蚀速率基本相同。

关键词：海砂；超高性能混凝土；钢筋；电化学；钝化行为
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1223–10
网络出版时间：2020–06–29



Passivation Behavior of Steel Bar in Sea Sand Ultra-high Performance Cement Evaluated Using Electrochemical Method

WEI Jiangang[1,2], *BIAN Xuehai*[1], *HUANG Wei*[1], *CHEN Rong*[1], *CHEN Baochun*[1], *HUANG Qingwei*[1], *ZHOU Jiamin*[1], *WU Yaowen*[1]
(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;
2. College of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Ultra-high performance concrete (UHPC) and common mortar were prepared using simulated sea sand at different chloride ion contents. The electrochemical indexes of the internal reinforcement during passivation period were measured by linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic polarization. The passivation evolution of reinforcement and the effect of chloride ion on the growth of passivation film were investigated, and the passivation behavior difference between UHPC and ordinary mortar was compared. The experiment results show that the corrosion rate of reinforcement in UHPC decreases with the increase of age. The corrosion rate is accelerated, but its effect is limited, and it has no effect on the density of passive film when chloride ion content in sea sand is increased. When the content of chloride ion in the sea sand is below 0.448%, the steel bars could be passivated within 10 d, and the corrosion rate is the similar after passivation.

Keywords: sea sand; ultra high performance concrete; steel bar; electrochemistry; passivation behavior

随着我国现代化发展，混凝土及砂石骨料的需求量逐年攀升。截至 2017 年我国砂石骨料年产量达到 184.43 亿 t。河砂因其表面光滑、易于开采被广泛应用在土木工程中。然而，由于大量开采河道积砂和毁田挖砂的行为导致河砂资源急剧减少，破坏涵养地下水资源的沙砾石层，严重影响生态环境。快速发展与河砂资源匮乏的供需矛盾下，海砂作为一种性能与河砂接近且储量丰富的骨料进入人们的视野，如何合理且充分地利用海砂资源已成为如今的热点问题。

收稿日期：2020–03–23。　修订日期：2020–04–14。
基金项目：国家重点研发计划项目(2018YFC0705400)；国家自然科学基金(51878172)；福建省自然科学基金(2018J01772)；江苏省土木工程材料重点实验室开放基金(CM2018-04)；绿色建筑材料国家重点实验室开放基金(YA-612)；福州大学人才启动基金(XRC-17051)。
第一作者：韦建刚(1971—)，男，博士，研究员。
通信作者：黄 伟(1987—)，男，博士，助理研究员。

Received date: 2020–03–23.　**Revised date:** 2020–04–14.
First author: WEI Jiangang (1971–), male, Ph.D., Researcher.
E-mail: weijg@fzu.edu.cn
Correspondent author: HUANG Wei (1987–), male, Ph.D., Assistant Researcher.
E-mail: WeiHuang@fzu.edu.cn

钢筋表面在混凝土内部高碱性环境中能生成致密的钝化膜，使其免受锈蚀影响。Huet 等[1]认为 pH 值大于 10 时，钝化膜可稳定存在，且钝化膜主要由 Fe_2O_3 和 FeOOH 组成；然而，Lamburt 等[2]认为钝化膜稳定生成时的 pH 值需大于 11.5。原状海砂携带的氯离子对钢筋钝化膜生长具有抑制作用并会加速钢筋锈蚀，给钢筋混凝土结构的耐久性带来极大危害。通常认为钢筋脱钝需要表面的 Cl^-需要达到某一临界值，但该值尚无统一定论[3]。大量研究[4–6]表明海砂混凝土中的钢筋一般不会很快发生严重锈蚀影响结构安全，然而由于氯离子在腐蚀反应中不能被消耗或转化为其它物质，永久性赋存在混凝土基体中，使得钢筋在混凝土服役过程中不断受到腐蚀影响，大大降低建筑使用寿命。因此《普通混凝土用砂石质量及检验方法标准》中规定用于普通钢筋混凝土结构的海砂氯离子含量不得超过 0.06%。然而，传统的海砂处理方法往往受到淡水资源、工程造价及施工场地等限制。在环境严苛的岛礁基建工程中，由于缺乏淡水河流或充足的淡水资源，淡水砂无法自产供应，海砂也得不到充分的淡化处理。因此，利用海砂资源开发一种可应用于海洋环境的高性能工程材料，是解决资源充分利用与可持续发展的必由之路。

超高性能混凝土(UHPC)是一种新型的水泥基工程材料，其在具有高强、高抗爆和高抗电磁干扰等性能之外，还具有优良的耐久性。已有研究[7–9]发现 UHPC 几乎无可碳化性，其氯离子渗透系数仅为 2.0×10^{-14} m^2/s，氧气渗透性为 1×10^{-20} m^2/s，分别为普通混凝土的 1/55 和 1/100。由于 UHPC 的水胶比极低，且含有大量的水泥熟料、硅灰颗粒以及其他辅助性胶凝材料，因此硬化后的 UHPC 基体中，大部分水都参与了水泥的水化和其他颗粒材料的化学反应[10]。研究表明[11]，UHPC 中未参与任何反应的水仅仅占硬化浆体质量的 5%左右，并且主要是以 C-S-H 凝胶层间水形式存在，并有少量的凝胶孔吸附水，水化龄期 1 d 之后毛细孔中的水分几乎完全消失。由此可见，外界的水分和氧气难以渗透到 UHPC 内部，并且其内部缺乏自由的毛细孔水，因此理论上可以发现钢筋锈蚀的必要条件(水分和氧气)在 UHPC 中明显不足甚至不存在，因此 UHPC 为内部钢筋提供了稳定且有益的环境，这有利于 UHPC 在滨海环境与海洋工程中的应用。

目前，关于使用未淡化海砂制备 UHPC 的研究极少。王晶[12]采用未淡化海砂制备了性能符合相关规范的 UHPC。陈荣[13]与倪博文[14]等研究发现海砂对 UHPC 抗压强度影响较小，海砂对 UHPC 的早期强度具有促进作用，28 d 抗压强度有所降低；海砂 UHPC 具有极强的抗氯离子渗透性能，测得的电通量极小；通过电化学试验对海砂 UHPC 中的钢筋锈蚀速率进行测试，发现海砂 UHPC 的护筋性能远高于普通混凝土；当海砂氯离子含量达到 0.636%时，暴露于大气 120 d 的完整海砂 UHPC 样品中的钢筋仍处于钝化阶段。研究表明，现行的混凝土规范中对海砂氯离子含量的规定显然不适用于 UHPC。目前，对于 UHPC 的临界海砂氯离子含量的限定并不清楚，其内部钢筋在钝化过程的演化规律和致钝机理的研究也未见报导。钝化膜能否快速且稳定地生成，是混凝土基体内部保护钢筋的关键。因此，探究钢筋在海砂 UHPC 中的钝化行为，判断其表面是否生成钝化膜以及其稳定性是本研究中的关键所在。

为此，以海砂氯离子含量为主要研究参数，通过线性极化法、交流阻抗法和循环极化法测试混凝土内部钢筋钝化期中的电化学指标，研究海砂 UHPC 内部钢筋的致钝演化过程，钝化时间和钝化膜形成过程及其稳定性，并与普通砂浆进行对比。

1 实验

1.1 原料

海螺牌 P.II.52.5 级硅酸盐水泥；硅灰(西宁有限公司，粒径为 0.1~0.2 μm，SiO_2 含量≥90%)；石灰石粉密度和 BET 比表面积分别为 2 700 kg/m^3 和 0.80 m^2/g，主要成分为 $CaCO_3$，质量分数 97.6%；普通砂为细度模数 2.51，表观密度 2 591 kg/m^3 的石英砂，海砂为石英砂制备的模拟海砂；聚羧酸型高效减水剂(科之杰，减水率为 40%)；钢纤维为上海真强公司生产的圆直钢纤维，长度为 13 mm，直径为 0.2 mm；钢筋为 HPB235 光圆钢筋，直径 6 mm，长度 150 mm；拌和水为去离子水。UHPC 与普通砂浆的配合比如表 1 所示。

表 1 试件配合比

Table 1 Formulation of specimens kg/m³

Type	Cement	Silica fume	Limestone	Sand	Superplasticizer	Water	Steel fibre
OPC	450.0			1 350.0		225.0	
UHPC	580.6	138.7	720.2	597.9	30.8	184.3	191.3

OPC is ordinary Portland concrete; UHPC is ultra high performance concrete.

1.2　模拟海砂

采用氯离子含量可控的模拟海砂替代原状海砂作为研究对象。其中模拟海砂的制备方法与其他研究者[4, 15–18]一致，分别使用 1%、3%、5%和 7%质量浓度 NaCl 溶液浸泡普通石英砂制备模拟海砂，对应编号为 S1、S3、S5 和 S7。参考《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》(JGJ52—2006)砂中氯离子含量检测试验，测得上述模拟海砂的氯离子含量分别为 0.091%、0.213%、0.343%和 0.448%。模拟海砂氯离子含量范围与实测的福建海域海砂氯离子含量 0.032%~0.351%基本一致。

采用上述 4 种模拟海砂及普通石英砂浇筑 UHPC 与普通砂浆试件，表 2 中为标准养护 28 d 的 100 mm×100 mm×100 mm 立方体抗压强度。编号前部表示试件种类，U 为 UHPC，OPC 为普通砂浆，后部表示拌和时采用的砂，S0 表示普通石英砂。

1.3　试件制备

试验之前，将钢筋放置在浓度为 10%的稀盐酸中浸泡 10~15 min，清洗后使用饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液浸泡 30 min，而后用干净的砂纸刷至钢筋光亮。采用去离子水清洗，烘箱烘干后在钢筋一端接上导线，并使用环氧树脂将钢筋两端密封，保证钢筋的暴露长度为 100 mm(钢筋在试件内的暴露面积为 18.84 cm^2)，待环氧树脂硬化后装入密封袋待用。

采用 40 mm×40 mm×160 mm 三联砂浆模具。两端放置 40 mm×40 mm×20 mm 的环氧树脂定位块，钢筋保护层厚度为 10 mm。浇筑前，将钢筋插入定位块预留孔洞中，随后浇筑试件，见图 1。普通砂浆与 UHPC 试件均在成型 1 d 后拆模，并对两端露出钢筋使用环氧树脂进行二次密封，确保钢筋与外部环境隔绝，然后放入恒温恒湿箱中标准养护。需指出的是，为防止钢纤维搭接钢筋影响其暴露面积，用于电化学测试的 UHPC 基体中不含有钢纤维。

1.4　电化学测试试验

电化学测试平台为 Princeton PARSTAT 4000A 电化学工作站。采用三电极体系，其中工作电极为试件中的钢筋，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，对电极为不锈钢筋，电解液为饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液。在电化学测试前，首先对其腐蚀电位进行测量，待其电位值在 5 min 内变化不超过±2 mV 时视为体系稳定，而后进行各项电化学测试。

表 2　28 d 试件抗压强度

Table 2　Compressive strength of specimens at 28 d　MPa

U-S0	U-S1	U-S3	U-S5	U-S7	OPC-S0	OPC-S1	OPC-S7
126.4	126.9	128.7	130.6	132.0	39.4	43.1	44.2

The front part of codes represents type of specimens, U is UHPC, OPC is common mortar; the back part represents the sand used in the mixes, S0 is ordinary quartz sand.

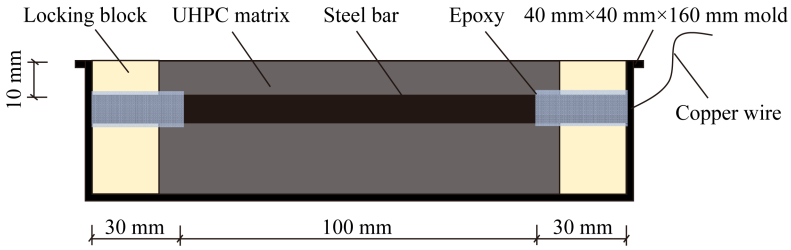


图 1　试件模具示意图

Fig. 1　Schematic of specimen mold

对龄期 1、3、5、7、10、14、21 d 及 28 d 的试件进行线性极化法和交流阻抗法测试。线性极化测试对钢筋相对腐蚀电位 E_{corr}=±10 mV 进行极化，扫描速度为 0.167 mV/s。拟合后可得钢筋的极化电阻 R_p(kΩ·cm^2)，通过 Sten-Geary 公式($i_{corr}=B/R_p$)可求得钢筋腐蚀电流密度 i_{corr}(μA/cm^2)。其中，B(mV)为 Tafel 常数，由式 $B=\beta_a\beta_c[2.303(\beta_a+\beta_c)]$求得。其中 β_a、β_c 为 Tafel 阴、阳极系数，通过 Tafel 曲线拟合得到。由于 Tafel 常数 B 随龄期变化较为明显，为求得更精确的 i_{corr}，前期(1~7 d)取 1 d 的 Tafel 常数 B_1，后期(10~28 d)取 10 d 的 Tafel 常数 B_{10}，如表 3。交流阻抗测试(EIS)的扫描频率为 100 kHz 到 10 mHz，施加的电压为 10 mV。对龄期 28 d 的试件进行循环极化扫描。循环极化法的初始电位设为 E_{corr} –200 mV，向阳极区扫描至 E_{ref}= 800 mV 后，再向

表 3　各试件 Tafel 常数实测值

Table 3　Tafel constant of different specimens　mV

Constance	U-S0	U-S1	U-S3	U-S5	U-S7	OPC-S0	OPC-S1	OPC-S7
B_1	29.9	30.4	30.7	30.6	31.3	33.6	35.4	52.8
B_{10}	20.3	20.5	21.2	21.3	21.7	22.3	23.0	43.1

阴极区扫至 E_{corr}，扫描速率为 1 mV/s。上述测试均在室温下进行。

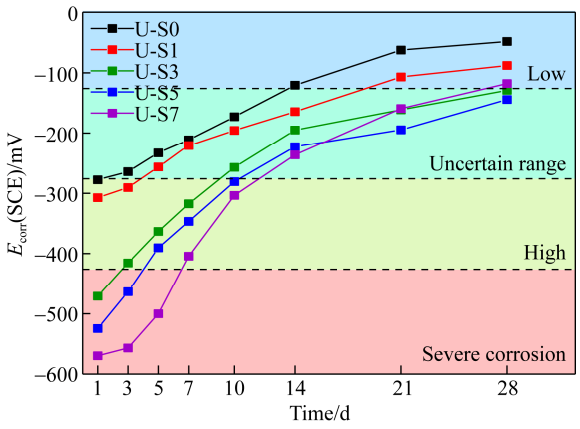
2 结果与讨论

2.1 线性极化法

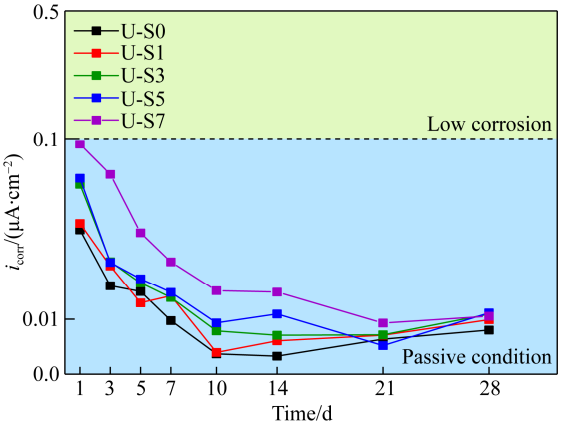
图 2 为采用 4 种氯离子含量模拟海砂及普通石英砂浇筑 UHPC 试件中钢筋的钝化过程。图 2a 和图 2b 分别为钢筋腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr} 的时变曲线，其中，图中分区分别参考了 ASTM-C876 与文献[19]中对钢筋锈蚀状态的判断标准。

从图 2 看出，UHPC 中钢筋的 E_{corr} 随龄期正向增长，28 d 时基本均达到低腐蚀(–126 mV)范围以内，且在 28 d 后仍有继续增长的趋势。10 d 以前 i_{corr} 随龄期逐渐降低，10 d 以后基本稳定，且 28 d 内均低于 0.1 μA/cm^2，说明随着 UHPC 水化的发展，其内部钢筋逐渐从活化状态转向钝化状态。随着海砂中的氯离子含量增大，钢筋的 E_{corr} 负向增大，i_{corr} 增大。对于氯离子含量较低的 U-S1，其在钝化过程中受到的影响较小，E_{corr} 变化趋势与 U-S0 相似，均较为平缓，i_{corr} 数值上的差异亦是较小。而氯离子含量较高的 U-S3、U-S5 与 U-S7 对 E_{corr} 的负面影响较大，在龄期 14 d 以前发展趋势较为陡峭，且均处在严重或高腐蚀范围，但 14 d 以后 E_{corr} 均能达到正常范围内，而 i_{corr} 相对于 U-S0 与 U-S1 较高，10 d 以前出现较高的腐蚀电流密度，但都不高于 0.1 μA/cm^2，10 d 之后逐渐平缓，后期的 i_{corr} 已与 U-S0 相差无几，并低于 0.015 μA/cm^2。根据腐蚀电位与电流密度变化趋势，可以判断 UHPC 组的钝化时间大约在 10~14 d 左右。

由图 2 可以看出，海砂中的氯离子含量较高时，UHPC 中钢筋的钝化具有一定负面影响，且这种影响在龄期 14 d 以前较为明显，其原因可能是海砂中的氯离子对钢筋表面钝化层的形成与生长起到抑制作用，且 UHPC 水化初期只有少量自由 Cl^-被转化为 Friedel 盐[20]，因此对前期的影响也更加显著。值得注意的是，在钝化后期 U-S7 的腐蚀电位出现正向高于 U-S3 和 U-S5 的现象，腐蚀电流密度同样也在后期低于两者。其原因可能是 U-S7 中的氯离子含量较高，加速了 UHPC 水化，有较多水化产物生成，阻塞了本就致密的 UHPC 的孔隙[21]，使得自由 Cl^-成为相对次要的影响条件。而氯离子含量较低的海砂中携带的 Cl^-较少，自由 Cl^-较少，对钢筋的影响也自然较小。



(a) E_{corr} -t curves



(b) i_{corr} -t curves

图 2 海砂 UHPC 中的钢筋腐蚀电位和腐蚀电流密度时变曲线

Fig. 2 E_{corr} and i_{corr} evolution of steel rebar in UHPC

图 3 对比了海砂 UHPC 与海砂普通砂浆中的钢筋腐蚀电位和腐蚀电流密度时变曲线。由图 3a 可以看出，S0 组与 S1 组的 E_{corr} 变化趋势相同，均随龄期不断正向上升，且较为平缓。其中，UHPC 组 E_{corr} 均正向高于 OPC 组，即使 UHPC 采用 S1 海砂浇筑，其耐蚀性亦高于普通砂浆。对于氯离子较高的 S7 海砂组，OPC 与 UHPC 的表现差异较大，尽管 U-S7 水化前期的 E_{corr} 低于 OPC-S7，但随着龄期的增长，U-S7 的 E_{corr} 不断正移至低腐蚀范围且与 OPC-S0 相近，而 OPC-S7 的 E_{corr} 始终维持在–400 mV 左右的高腐蚀范围。图 3b 中，对于 S0 组与 S1 组，28 d 内 UHPC 的 i_{corr} 均低于 OPC，甚至 U-S1 亦低于 OPC-S0。除 OPC-S1 外其余三者的 i_{corr} 均处于钝化范围，而 OPC-S1 在初期的 i_{corr} 处于低速腐蚀范围。对于氯离子含量较高的 S7 海砂组，28 d 内 OPC-S7 的 i_{corr} 远高于 U-S7，且基本维持在中高速腐蚀阶段，并不随龄期的发展而降低，而 U-S7 的 i_{corr} 与

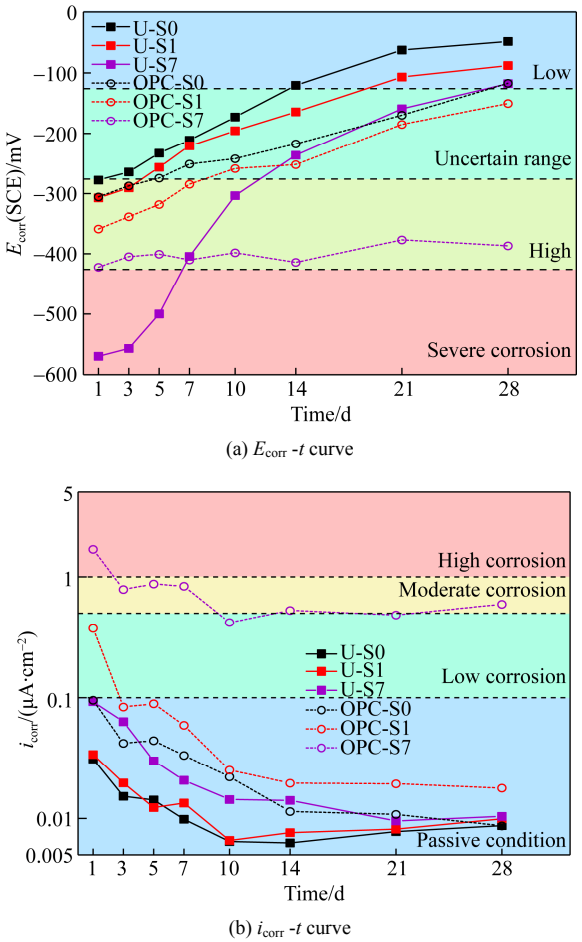
OPC-S0 相近。

对比 2 种试件可以看出，UHPC 表现出远高于普通砂浆的钢筋保护性。从 S0 组中看出，相对于 OPC 水化前期 UHPC 中的钢筋在钝化膜未生成时就处于极低的腐蚀速率。刘丹的研究表明，虽然 UHPC 的水胶比较低，但是在水化初期其相对湿度亦能达到 90%以上[22]。因此，在不受 Cl^-和试件相对湿度的影响下，抑制腐蚀进程的主要原因应是氧气扩散受到制约[23–24]。这可能得益于 UHPC 致密的微观结构，内部孔隙狭小，氧气存量低，外部氧气难以扩散进入[25]，使得包裹钢筋的 UHPC 成为一种另类的钝化膜存在。随着钢筋钝化膜的生成，两者电流密度的差异逐渐减小，说明此时钝化膜的完整与否是钢筋锈蚀速率的主要因素。海砂中引入的 Cl^-对两种试件中的钢筋都有负面影响。当海砂氯离子含量为 0.091%时，对 UHPC 的影响几乎可以忽略，对 OPC 的影响较大一些，但该含量与规范规定的 0.06%相差不大，钢筋仍可以钝化，这也与马红岩等[4]的研究结果相同。当海砂氯离子含量达到 0.448%时，OPC 中钢筋出现不钝化现象，且腐蚀速率始终处于较高范围。虽然 UHPC 中的钢筋在钝化前表现出极低的电位，但电流密度未超出钝化限定范围。随着龄期增长，钢筋在氯离子含量的较高 UHPC 中仍然出现钝化现象，且内部 Cl^-对生成后的钝化膜影响甚微，这可能是由于 UHPC 中钢筋的临界氯离子浓度高于 OPC[26]。

海砂 UHPC 中钢筋的 i_{coor}始终处于钝化范围，钝化前 E_{corr} 却处于较高的腐蚀风险范围内。对比 UHPC 与普通砂浆中钢筋腐蚀电位与腐蚀电流密度关系时(见图 4)，发现相同 i_{corr} 下，UHPC 的 E_{corr} 较低于 OPC。可能是相比于普通砂浆，UHPC 具有较少的连通孔隙，其基体的吸氧量和钢筋表面的供氧量大大减少[25]。根据混合电位理论(见图 5)，阳极和阴极反应线的交点代表腐蚀电位值。当氧供应减少时，阴极还原反应受到影响，曲线 1 转变为曲线 2，UHPC 中钢筋的 E_{corr} 降低为 E'_{corr}[27]。因此 UHPC 中钢筋的实际 E_{corr} 应高于测试值[28–29]，现行的 E_{corr} 评价标准并不适用于判断 UHPC 中钢筋的锈蚀状态。

2.2　交流阻抗法

图 6 为 1、10 d 和 28 d 时 UHPC 与普通砂浆中钢筋的交流阻抗(EIS)谱。EIS 谱线低频区表征电荷转移行为[30–31]，一定程度上可以对钢筋锈蚀速率进行对比。一般在低频区，Nyquist 曲线的容抗弧半径、Bode 阻抗模量曲线的斜率[32]及 Bode 相位角曲



(a) E_{corr} -t curve

(b) i_{corr} -t curve

图 3　海砂 UHPC 与海砂普通砂浆中的钢筋腐蚀电位和腐蚀电流时变曲线

Fig. 3　E_{corr} and i_{corr} evolution of steel rebar in UHPC and OPC

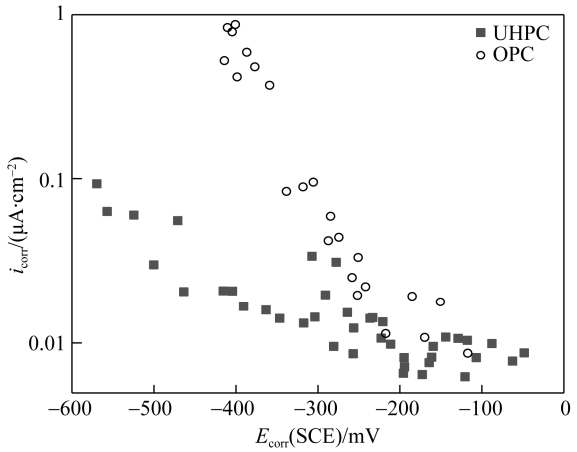


图 4　UHPC 与普通砂浆中钢筋腐蚀电位与腐蚀电流密度关系

Fig. 4　E_{corr} *vs.* i_{corr} for steel rebar in UHPC and OPC

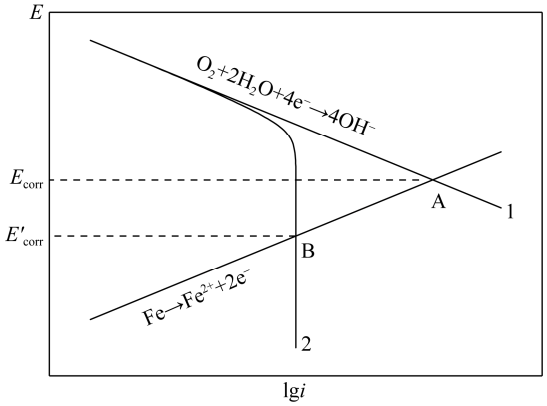
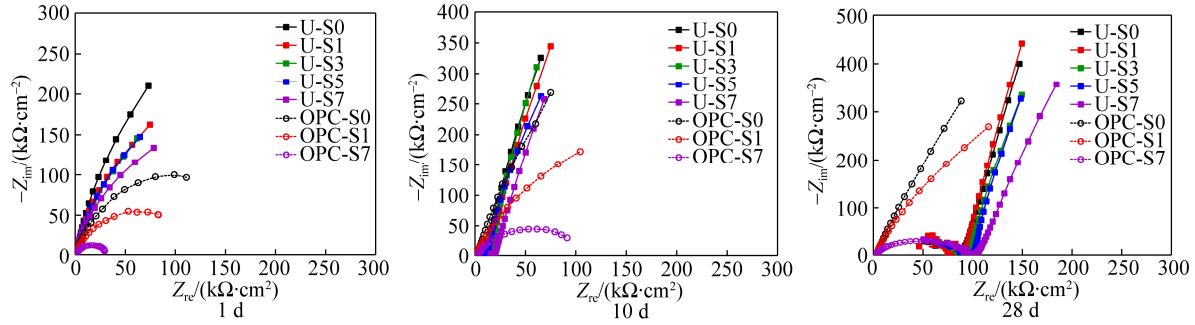


图 5 腐蚀极化电流密度与混合电位关系图

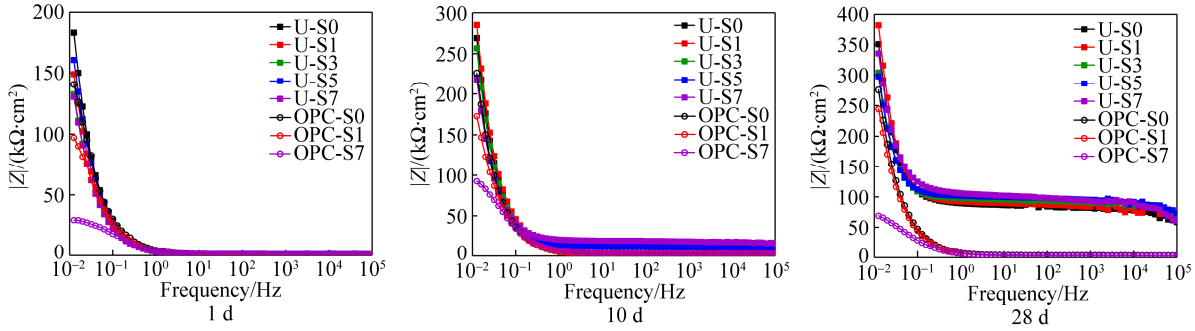
Fig. 5 Evans diagram of current density (lg*i*) *vs*. mixed potential (*E*)

线的最大值[33]均与锈蚀速率呈反比。说明随着海砂氯离子含量增加，UHPC 与普通砂浆组的锈蚀速率增加。但对于 UHPC 组，这种差异很小，特别在 10 d 之后。各龄期下 UHPC 组的锈蚀速率均小于普通砂浆组。随着龄期进行，除 OPC-S7 外各组锈蚀速率均相应下降。

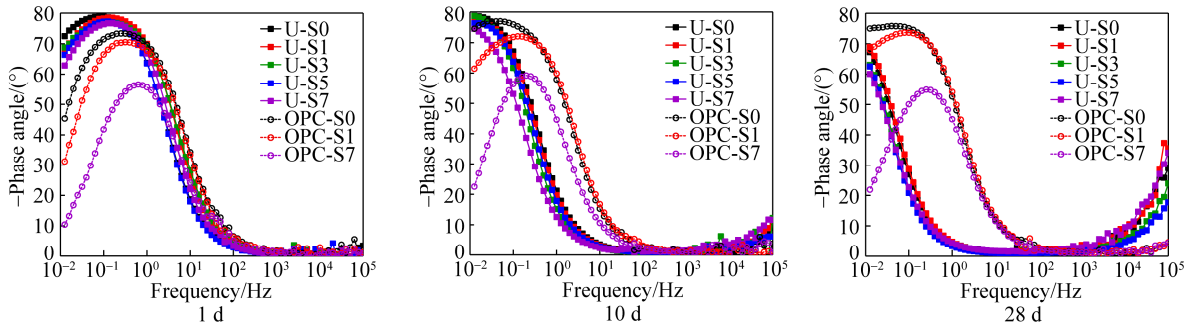
此外，1 d 时海砂 UHPC 的 Nyquist 曲线上升段尾频端均出现与实轴 45°直线段，OPC-S1 在 10 d 以前和 OPC-S7 的全过程也出现这一现象。说明钝化前海砂试件中电极反应由腐蚀反应物或产物传质过程控制[34]，非海砂试件 28 d 内均未观察到上述现象。



(a) Nyquist plot



(b) Bode-Impedance plot



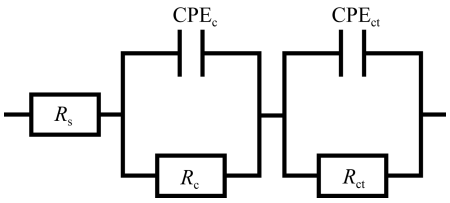
(c) Bode-Phase plot

图 6 不同试件在各龄期的 EIS 谱

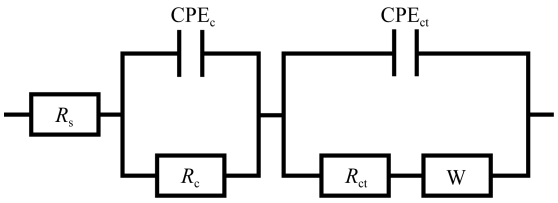
Fig. 6 EIS patterns of steel rebar in different specimens at different ages

对于 Bode 曲线，Fan Liang[35]认为可将其分为 3 个区域：高频区(>10^4 Hz)、中频区(1~10^4 Hz)和低频区(10^{-3}~1 Hz)，对应 3 个时间常数，分别与试件基体介电性能、钝化膜和钢筋-电解质界面的电荷转移电阻有关。UHPC 组及 OPC-S0 均在 10 d 后观察到 Bode 相位角曲线中频区出现翘起，OPC-S1 在 10 d 未出现。说明 UHPC 组及 OPC-S0 均在 10 d 出现钝化膜，Poursaee[36]亦认为砂浆中钢筋钝化至少需要 7 d。而 OPC-S7 只出现 2 个波峰，再次说明其在 28 d 内未钝化。

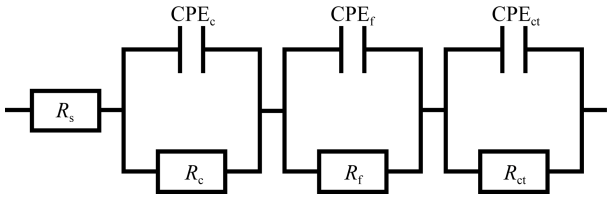
根据上述阻抗谱分析，采用以下 3 种等效电路进行拟合，如图 7 所示。R_s 表示测试电解液电阻，非海砂试件中钢筋钝化前包括 2 个时间常数，即试件基体电容 CPE_c 和电阻 R_c 与双电层电容 CPE_{dl} 和电荷转移电阻 R_{ct}，如图 7a。海砂试件中钢筋钝化前加入了 Warburg 扩散元件 W，如图 7b。钝化后，海砂试件中电极反应控制步骤由腐蚀反应物或产物传质过程转变为电荷传递过程。因此，去除扩散元件，加入一个时间常数，即钝化膜电容 CPE_f 和电阻 R_f，如图 7c，非海砂试件钝化后亦采用该等效电路。



(a) Ordinary sand specimens before passivation



(b) Sea sand specimens before passivation

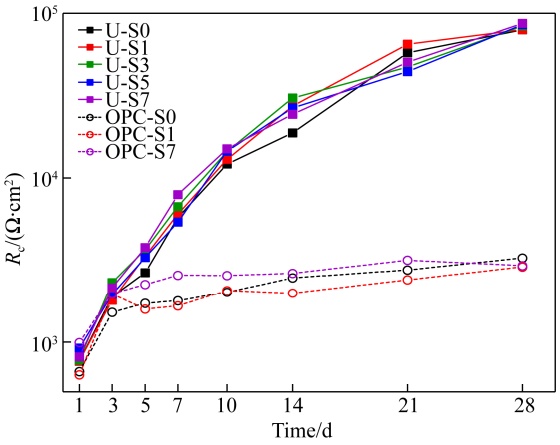


(c) Passive stage

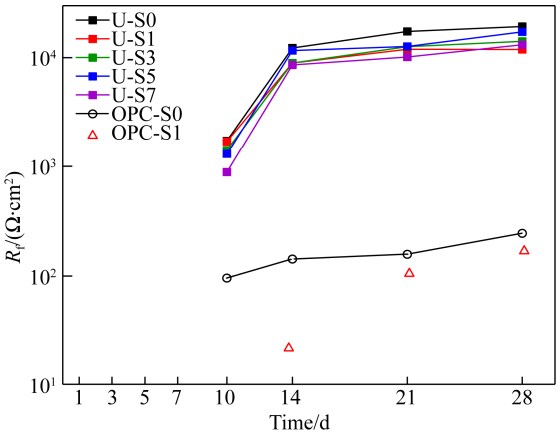
图 7　交流阻抗谱等效电路

Fig. 7　Equivalent circuits (EC) proposed to fit the EIS data

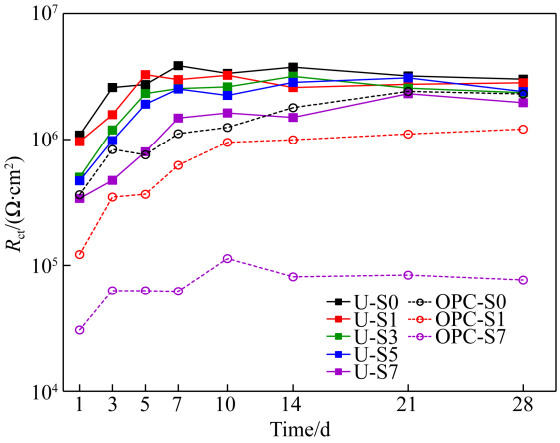
通过 ZSimpWin 拟合软件拟合后得到试件基体电阻、钝化膜电阻与电荷转移电阻时变曲线，如图 8 所示。其中，电荷转移电阻反映了钢筋与电解液之间电子转移的容易程度，与钢筋的腐蚀速率成反比，用于描述钢筋的耐蚀性[31]。图 8a 中，随着龄期增长试件基体电阻不断增大，意味着电流传输受



(a) Electrical resistance of matrix



(b) Passive film resistance of steel rebar



(c) Charge transfer resistance

图 8　EIS 拟合电阻时变曲线

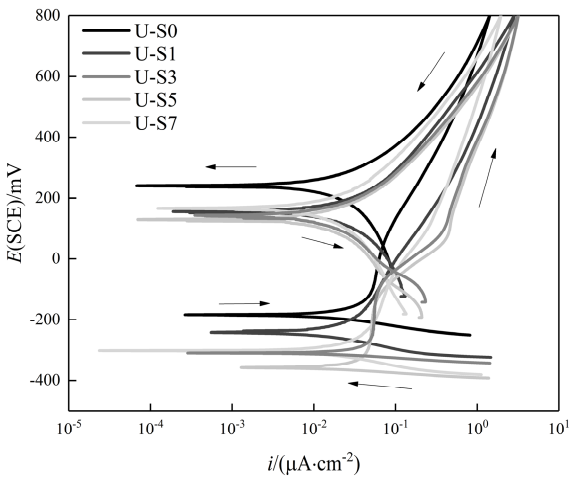
Fig. 8　EIS data evolution of different specimens

阻，基体的微观结构更加致密，可能是由于水化产物不断填充试件基体中连通孔隙[11, 37]。UHPC 的基体电阻远大于 OPC，是由于其具有更致密的微观结构，更少的连通孔隙[38]。此外，海砂 UHPC 组基体电阻略高于普通石英砂组，可能是因为海砂中存在的氯离子加速水化产物生成[21]，从而阻塞孔隙。由图 8b 可以看出，钝化膜电阻均随龄期增长而增大，且有继续上升趋势。UHPC 组的钝化膜电阻远大于 OPC 组，说明 UHPC 组的钝化膜较之 OPC 组更加稳定。此外，受到海砂中的氯离子影响，钝化膜电阻随氯离子含量增大而下降，但 UHPC 受到氯离子的影响有限，而 OPC 则对此较为敏感，其中 OPC-S1 在 14 d 出现钝化膜，OPC-S7 无钝化膜电阻。图 8c 中，随着龄期发展 UHPC 组中电荷转移电阻的不断增大，耐蚀性能也不断增强。随着海砂氯离子的增长，UHPC 组的电荷转移电阻有一定下降，表明氯离子含量对钢筋耐蚀性有一定负面影响，其变化规律与腐蚀电流密度对应相似。

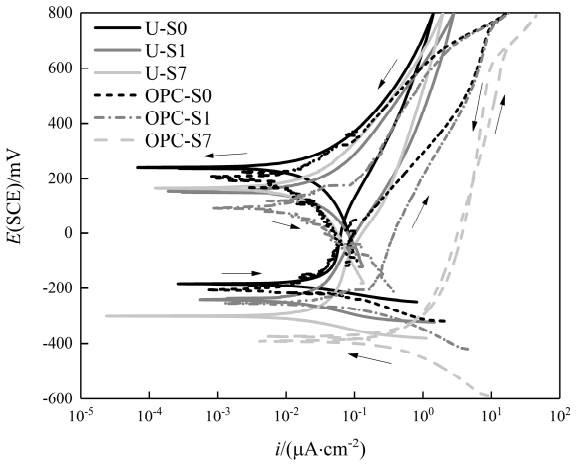
2.3 循环极化法

图 9a 为 28 d 不同模拟海砂制备的 UHPC 中钢筋的循环极化曲线。可以看出随着海砂中氯离子含量升高曲线整体向右下方偏移，腐蚀电位 E_{corr}、点蚀电位 E_{pit} 与再钝化电位 E_{rep} 逐渐下降，腐蚀电流密度 i_{corr} 增大，说明 UHPC 组在阳极活化溶解过程本质上有着相同的动力学行为，海砂中氯离子含量升高对内部钢筋的耐蚀性有一定负面影响，但电流密度的增幅极小，说明影响有限。

图 9b 为海砂 UHPC 与普通砂浆循环极化曲线对比。由图 9b 可知，除 OPC-S7 未在 28 d 内生成钝化膜外，其余组钢筋正向极化过程中均出现了明显的维钝区间，表明钢筋表面存在的钝化膜阻碍了极化作用下金属的溶解[39]。在维钝区间对应的电流密度为维钝电流密度 i_p，i_p 值是金属在钝化状态下阳极溶解速率的表征，其值越低代表钝化膜阻碍金属阳离子迁移的作用越强[40]。表 4 为由 Cview 拟合软件得出的各组电化学参数。由表 4 可知，UHPC 组 i_p 值基本不随海砂氯离子含量变化，均在 0.05 μA/cm^2 左右，说明 UHPC 中钢筋钝化膜的生成与致密程度基本不受海砂氯离子含量变动影响。OPC-S0 的 i_p 值略高于 UHPC 组，OPC-S1 的 i_p 值较之有数倍提高，表明 OPC-S0 中钢筋表面生成的钝化膜不如 UHPC 组致密，OPC-S1 则更逊一筹。循环极化曲线中的点蚀电位 E_{pit} 与再钝化电位 E_{rep} 的差值ΔE 可以评价钢筋点蚀敏感性，差值越大表明发生点蚀的概率越大[39, 41]。UHPC 组及 OPC-S0 的回扫曲线都交于正向极化电流密度突变点，点蚀电



(a) UHPC



(b) UHPC and OPC

图 9 28 d 不同试件中钢筋循环极化曲线

Fig. 9 Cyclic polarization curves of steel rebar in different specimens at 28 d

表 4 不同试件中钢筋循环极化曲线的电化学参数

Table 4 Relevant electrochemical parameters obtained from cyclic polarization curves

Sample No.	E_{corr}/mV	i_{corr}/(μA·cm^{-2})	E_{pit}/mV	i_p/(μA·cm^{-2})	E_{rep}/mV	ΔE/mV
U-S0	–183.6	0.012 5	35.2	0.053 5	43.8	8.6
U-S1	–241.3	0.012 9	–13.9	0.054 6	–22.3	8.4
U-S3	–308.9	0.013 9	–66.9	0.054 3	–41.5	25.4
U-S5	–357.1	0.017 0	–104.1	0.049 6	–79.1	25.0
U-S7	–299.1	0.012 8	–101.1	0.059 5	–86.0	15.1
OPC-S0	–204.4	0.025 2	–10.9	0.091 8	–26.2	15.3
OPC-S1	–254.4	0.026 9	–14.5	0.347 2	–143.9	129.4
OPC-S7	–394.0	0.540 6	663.3		173.1	490.2

位 E_{pit} 与再钝化电位 E_{rep} 几乎重合，ΔE 在 30 mV 以内。而 OPC-S1 的ΔE 值较大，OPC-S7 的ΔE 值极大。综上所述，UHPC 组及 OPC-S0 中的钢筋全部钝化；OPC-S1 虽已钝化，但点蚀敏感性较高；OPC-S7 未生成钝化膜，且已有点蚀发生。

3　结论

1) 对比普通 UHPC 和砂浆，发现 UHPC 具有良好的护筋性能，其内钢筋的锈蚀速率低于普通砂浆，但钝化后两者的锈蚀速率差异较小。

2) 相同 i_{corr} 下，UHPC 的 E_{corr} 较低于 OPC，因此现行的 E_{corr} 评价标准并不适用于判断 UHPC 的锈蚀状态。

3) UHPC 组的腐蚀电位和极化电阻均随龄期增长而上升，腐蚀电流密度随之下降，说明 UHPC 中钢筋的锈蚀速率随龄期下降。海砂中的氯离子对钢筋的耐蚀性造成一定负面影响，但因为 UHPC 致密的微结构，使钢筋在未钝化前电流密度均不超过 0.1 μA/cm^2。钝化膜生成后，锈蚀速率基本一致。

4) 在 UHPC 中，海砂携带的氯离子并没有对钝化膜的生长造成很大影响。海砂氯离子含量在 0.448%以下，UHPC 中钢筋均可钝化，且与空白组的钝化时间均在 10 d 左右。UHPC 组的钝化膜电阻大于 OPC 组，维钝电流 i_p 小于 OPC 组，说明 UHPC 中钝化膜较为稳定。

5) 随着龄期增长，试件基体电阻不断增大，意味着试件中孔隙逐渐被填充。UHPC 组的基体电阻远高于 OPC 组，说明 UHPC 具有更加致密的微观结构。

参考文献:

[1] HUET B, HOSTIS V L, MISERQUE F, et al. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution[J]. Electrochim Act, 2006, 51(1): 172–180.

[2] LAMBERT P, PAGE C L, SHORT N R. Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate sodium chloride water[J]. Cem Concr Res, 1985, 15(4): 675–680.

[3] 冯兴国, 陈达, 卢向雨. 混凝土环境中钢筋钝化性能研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(25): 81–84.
FENG Xingguo, CHEN Da, LU Xiangyu. J Scid Technol Rev (in Chinese), 2014, 32(25): 81–84.

[4] 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): 25–28.
MA Hongyan, XING Feng, DONG Biqin, et al. J Concr (in Chinese), 2007(7): 25–28.

[5] ARSLAN M H, KORKMAZ H H. What is to be learned from damage and failure of reinforced concrete structures during recent earthquakes in Turkey?[J]. Eng Failure Anal, 2007, 14(1): 1–22.

[6] İSMAIL H, ÇAĞATAY. Experimental evaluation of buildings damaged in recent earthquakes in Turkey[J]. Eng Failure Anal, 2005, 12(3): 440–452.

[7] 赵筠, 廉慧珍, 金建昌. 钢-混凝土复合的新模式-超高性能混凝土(UHPC/UHPFRC)之三: 收缩与裂缝, 耐高温性能, 渗透性与耐久性, 设计指南[J]. 混凝土世界, 2013(12): 60–71.
ZHAO Jun, LIAN Huizhen, JIN Jianchang. J Build Decoration Mater World (in Chinese), 2013(12): 60–71.

[8] VANDE V T L, SULEIMAN M T, SRITHARAN S. Design and performance verification of ultra-high performance concrete piles for deep foundations[R]. IHRB Project TR-558, 2008.

[9] SCHEYDT J C, HEROLD G, MULLER H S. Long term behaviour of ultra high performance concrete under the attack of chloride and aggressive waters[C]//2nd International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Germany, 2008: 231–238.

[10] 黄伟. 矿物掺合料对超高性能混凝土的水化及微结构形成的影响[D]. 南京: 东南大学, 2017.
HUANG Wei. Effect of supplementary cementitious materials on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2017.

[11] KAZEMI_KAMYAB H. Autogenous shrinkage and hydration kinetics of SH-UHPFRC under moderate to low temperature curing conditions[D]. École polytechnique fédérale de Lausanne, EPFL, Switzerland, 2013.

[12] 王晶, 倪博文, 周永祥, 等. 利用未淡化海砂配制超高性能混凝土的研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2019, 277(5): 5–8.
WANG Jing, NI Bowen, ZHOU Yongxiang, et al. J Chin Concr Cem Prod(in Chinese), 2019, 277(5): 5–8.

[13] 陈荣. 海砂 UHPC 及在地下综合管廊的应用研究[D]. 福州: 福州大学, 2018.
CHEN Rong. Study of sea sand UHPC and its application in utility tunnel (in Chinese, dissertation). Fuzhou: Fuzhou University, 2018.

[14] 倪博文. 使用未处理海砂制备超高性能混凝土及性能研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2018.
NI Bowen. Preparation of ultra high performance concrete with untreated sea sand and its performance study (in Chinese, dissertation). Hunan: Hunan University, 2018.

[15] 霍元. 海砂型氯离子的扩散机理及其对钢筋锈蚀性能的影响[D]. 深圳: 深圳大学, 2006.
HUO Yuan. Research on the mechanism of sea-sand chloride migration and it's influence on the corrosion performance of steel bars (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2006.

[16] 黄华县, 欧阳东, 蔡瑞环, 等. 模拟海砂混凝土氯离子渗透性试验研究[J]. 混凝土, 2007(3): 27–29.
HUANG Huaxian, OUYANG Dong, CAI Ruihuan, et al. J Concr(in Chinese), 2007(3): 27–29.

[17] 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(S2): 167–172.
XING Feng, LIU Jun, DONG Biqin, et al. J Southeast Univ (Nat Sci Ed), 2006, 36(S2): 167–172.

[18] 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): 39–41.
LIU Jun, XING Feng, DONG Biqin, et al. J Concr (in Chinese), 2008(3): 39–41.

[19] RODRIGUEZ P, RAMIREZ E, GONZALEZ J A. Methods for studying corrosion in reinforced concrete[J]. Mag Concr Res, 1994,

46(167): 81–90.

[20] FLOREA M V A, BROUWERS H J H. Chloride binding related to hydration products: part I: ordinary Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(2): 282–290.

[21] LI H, FARZADNIA N, SHI C. The role of seawater in interaction of slag and silica fume with cement in low water-to-binder ratio pastes at the early age of hydration[J]. Constr Build Mater, 2018, 185: 508–518.

[22] 刘丹. 不同养护制度下活性粉末混凝土早期收缩的模型研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
LIU Dan. Research on the early shrinkage-age model of reactive powder concrete in different curing conditions (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.

[23] RAUPACH M. Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete-part 1[J]. Mater Struct, 1996, 29(3): 174–184.

[24] RAUPACH M. Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete-part 2[J]. Mater Struct, 1996, 29(4): 226–232.

[25] ABBAS S, SOLIMAN A M, NEHDI M L. Exploring mechanical and durability properties of ultra-high performance concrete incorporating various steel fiber lengths and dosages[J]. Constr Build Mater, 2015, 75: 429–441.

[26] UCHIDA Y, NIWA J, YOSHIHIRO T, et al. Outlines of JSCE “Recommendations for design and construction of ultra high strength fiber reinforced concrete structures (draft)”[J]. Concr J, 2005, 43(3): 3–8.

[27] FAN L, MENG W, TENG L, et al. Effects of lightweight sand and steel fiber contents on the corrosion performance of steel rebar embedded in UHPC[J]. Constrd Build Mater, 2020: 238.

[28] JONES D A. Principles and prevention of corrosion[M]. London: Pearson Education, 1995.

[29] POURSAEE A, HANSSON C M. Potential pitfalls in assessing chloride-induced corrosion of steel in concrete[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(5): 391–400.

[30] TANG F, CHEN G, VOLZ J S, et al. Cement-modified enamel coating for enhanced corrosion resistance of steel reinforcing bars[J]. Cem Concr Compos, 2013, 35(1): 171–180.

[31] TANG F, CHEN G, BROW R K. Chloride-induced corrosion mechanism and rate of enamel- and epoxy-coated deformed steel bars embedded in mortar[J]. Cem Concr Res, 2016, 82: 58–73.

[32] ABABNEH A, SHEBAN M. Impact of mechanical loading on the corrosion of steel reinforcement in concrete structures[J]. Mater Struct, 2011, 44(6): 1123–1137.

[33] MARTÍNEZ I, ANDRADE C. Application of EIS to cathodically protected steel: Tests in sodium chloride solution and in chloride contaminated concrete[J]. Corros Sci, 2008, 50(10): 2948–2958.

[34] 胡融刚, 杜荣归, 林昌健, 等. 氯离子侵蚀下钢筋在混凝土中腐蚀行为的 EIS 研究[J]. 电化学, 2003, 19(2): 46–50.
HU Ronggang, DU Ronggui, LIN Changjian, et al. J Electrochem (in Chinese), 2003, 19(2): 46–50.

[35] FAN L, MENG W, TENG L, et al. Effect of steel fibers with galvanized coatings on corrosion of steel bars embedded in UHPC[J]. Compos Pt B–Eng, 2019, 177(15): 107445.

[36] POURSAEE A, HANSSON C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1127–1133.

[37] MA H, HOU D, LI Z. Two-scale modeling of transport properties of cement paste: Formation factor, electrical conductivity and chloride diffusivity[J]. Computal Mater Sci, 2015, 110: 270–280.

[38] 赵筠, 廉慧珍, 金建昌. 钢-混凝土复合的新模式——超高性能混凝土(UHPC/UHPFRC)之二: 配制、生产与浇筑, 水化硬化与微观结构, 力学性能[J]. 混凝土世界, 2013(11): 60–71.
ZHAO Jun, LIAN Huizhen, JIN Jianchang. J Build Decoration Mater World (in Chinese), 2013(11): 60–71.

[39] SAREMI M, MAHALLATI E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(12): 1915–1921.

[40] 艾志勇. 新型合金耐蚀钢筋的腐蚀行为及耐蚀机制[D]. 南京: 东南大学, 2017.
AI Zhiyong. Corrosion behaviour of new alloy corrosion-resistant steel and its anticorrosion mechanisms (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2017.

[41] POURSAEE A. Corrosion of steel bars in saturated $Ca(OH)_2$ and concrete pore solution[J]. Concr Res Lett, 2010, 1(3): 90–97.