第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200894

氯盐环境下复合胶凝材料砂浆中钢筋锈蚀状态

李 闯，范颖芳，王耀宇，李秋超

(大连海事大学交通运输工程学院，辽宁 大连 116026)

摘 要：采用腐蚀电位、线性极化、循环动电位极化等电化学方法，研究了氯盐环境下偏高岭土(MK)改性复合胶凝材料砂浆中钢筋的锈蚀状态，分析了不同电化学参数之间的关系。结果表明：在氯盐环境中，当 MK 掺量不高于 MK/水泥总质量的 30%时，随 MK 掺量的增加，复合胶凝材料中钢筋的腐蚀电位增大，锈蚀速率降低，耐点蚀性能增强；复合胶凝材料砂浆中钢筋的腐蚀电流密度与腐蚀电位存在相关关系；循环动电位极化测试的电化学参数可以反映复合胶凝材料砂浆内部钢筋的点蚀破坏程度；MK 改善了复合胶凝材料砂浆的孔隙结构，降低了复合胶凝材料砂浆的氯离子扩散系数。复合胶凝材料砂浆延长了钢筋的脱钝化时间和钢筋保护层的预期开裂时间。

关键词：氯盐环境；砂浆；偏高岭土；钢筋；锈蚀
中图分类号：TU175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1642–08
网络出版时间：2021–06–17



Corrosion State of Reinforcing Steel in Composite Binder Mortar in Chloride Environment

LI Chuang, *FAN Yingfang*, *WANG Yaoyu*, *LI Qiuchao*
(College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China)

Abstract: The corrosion state of composite binder mortar with metakaolin (MK) in chloride environment was investigated by measuring corrosion potential, linear polarization and cyclic potentiodynamic polarization. The relationships among different electrochemical parameters were analyzed. In chloride environment, the corrosion potential of the reinforcing steel in the composite binder mortar increases, the corrosion rate decreases and the pitting corrosion resistance enhances with increasing the MK content as the MK content is < 30% (accounting for total mass of MK and cement). The corrosion current density and corrosion potential are correlated to composite binder mortar. The degree of pitting corrosion of the reinforcing steel in the composite binder mortar is well reflected by main electrochemical parameters of cyclic potentiodynamic polarization. The presence of MK modifies the pore structure and reduces the permeability coefficient of the chloride in the composite binder mortar. The depassivation time of the reinforcing steel and the expected cracking time of reinforcing steel cover both are prolonged when the composite binder mortar is added.

Keywords: chloride environment; mortar; metakaolin; reinforcing steel; corrosion

在氯盐环境中，钢筋腐蚀是引起钢筋混凝土结构发生耐久性问题的重要原因[1]。在初始服役阶段，混凝土内部的高碱性环境使钢筋表面能够形成致密的钝化膜，在此阶段钢筋的腐蚀速率较低。然而，随着环境中的氯离子的不断侵入，当钢筋表面累积的氯离子含量超过临界浓度时[2–4]，钢筋表面的钝化膜遭到破坏，钢筋会在较短时间内发生严重腐蚀，造成混凝土开裂，进而影响钢筋混凝土结构的使用安全。为了提高钢筋混凝土结构在氯盐环境中的耐久性能，降低钢筋发生腐蚀破坏的风险，通常会采用具有较强抵御氯离子侵入性能的混凝土，而采用掺加矿物掺合料(如矿粉、粉煤灰)的复合胶凝材料

收稿日期：2020–11–30。　修订日期：2021–01–22。
基金项目：国家自然科学基金项目(5178099)；中央高校基本科研业务费；大连海事大学基础性学科经费。
第一作者：李 闯(1987—)，男，博士研究生。
通信作者：范颖芳(1972—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–11–30.　**Revised date:** 2021–01–22.
First author: LI Chuang (1987–), male, Doctoral candidate.
E-mail: lichuang8787@163.com
Correspondent author: FAN Yingfang (1972–), female, Ph. D., Professor.
E-mail: fanyf@dlmu.edu.cn

制备混凝土被证明是一种提高混凝土抗氯离子侵入性能的有效手段[5–6]。

偏高岭土(metakaolin，MK)是高岭石原矿经高温煅烧、研磨后形成的一种矿物掺合料。MK 具有较强的火山灰活性，在常温条件下即可与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 反应生成水化硅酸钙凝胶等水化产物[7]；加之 MK 自身的填充效应，因此在水泥基材料中掺加 MK 能够起到细化水泥基材料孔隙结构、增加水泥基材料密实程度的作用。在耐久性能方面，利用 MK 改性复合胶凝材料制备的混凝土其抗氯离子侵入[8]、抗压[9]和抗碱骨料反应[10]的性能均有所提高。但目前关于 MK 改性复合胶凝材料的研究中，有关氯盐溶液长期侵蚀过程中其内部钢筋电化学参数变特征的研究相对较少，亟待开展。

本研究采用腐蚀电位、线性极化、循环动电位极化等电化学监测手段，研究了氯盐环境下 MK 改性复合胶凝材料砂浆中钢筋的锈蚀状态，分析了不同电化学参数之间的关系；结合压汞、氯离子扩散系数等测试研究了 MK 对复合胶凝材料砂浆孔隙结构及密实程度的影响，分析了复合胶凝材料砂浆对钢筋耐锈蚀性能的影响机理。

1　实验

1.1　原材料

水泥为山东鲁城水泥有限公司生产的 P·I 42.5 水泥；MK 由内蒙古超牌建材科技有限公司生产。水泥与 MK 化学成分如表 1 所示。砂子为厦门艾思欧标准砂有限公司生产的中国 ISO 标准砂；减水剂为上海臣启化工科技有限公司生产的 CQJ-JSS 高效聚羧酸粉体减水剂，减水率为 16%；钢筋为直径 6 mm 的 HPB300 普通光圆钢筋；NaCl 为分析纯，由天津致远化学试剂有限公司生产，NaCl 含量不小于 99.5%，用于配制 3.5%NaCl 溶液。制备水泥砂浆、水泥净浆用水均为蒸馏水。

1.2　试件制备

1.2.1　复合胶凝材料砂浆、净浆制备　　复合胶凝材料砂浆作为钢筋的保护层用于制备电化学测试试件；净浆用于 TG、XRD 测试。采用 MK 等质量替代水泥的方法制备复合胶凝材料砂浆，水胶比 0.4，胶砂比 1:3。3 种 MK 掺量(10%、20%、30%)复合胶凝材料砂浆对应的试件编号分别为：M10、M20、M30，不掺 MK 的普通水泥砂浆试件记作 M0。为保证电化学测试试件的成型质量，通过调整减水剂用量使砂浆具有 200～220 mm 的流动度。复合胶凝材料净浆试件的水胶比、MK 掺量和减水剂含量与砂浆试件相同，依据 MK 掺量分别记为：P0、P10、P20 和 P30。复合胶凝材料砂浆和净浆配合比如表 2 所示。制备完毕的试件首先在标准养护条件下养护 28 d，随后在实验室条件下继续养护 28 d。

1.2.2　电化学测试试件制备　　电化学测试用工作电极为钢筋-复合胶凝材料砂浆复合电极(如图 1 所示)。工作电极外观为圆柱形，保护层为厚度 5 mm 的水泥砂浆，内部嵌有一根直径 6 mm 的 HPB300 普通光圆钢筋。钢筋留取 50 mm 长作为工作面(面积 9.425 cm^2)，用细砂纸打磨至光亮，钢筋其余部分利用环氧树脂加热塑管封闭。工作电极编号与复合胶

表 1　水泥和 MK 化学组成

Table 1　Chemical composition of cement and MK　　*w*%

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Cl	LOI
Cement	21.63	5.70	3.35	61.19	1.67	3.56	0.70	0.34	0.014	1.42
MK	49.40	43.88	0.51	0.27	2.66	0.14	0.23	1.52		0.59

w is mass fraction. LOI is loss on ignition.MK is metakaolin.

表 2　复合胶凝材料砂浆、净浆配合比

Table 2　Mix proportions of mortar and paste

Sample	*w*(MK)/%	*w*(Cement)/%	Water/Binder ratio	Binder/Sand ratio	*w*(Water reducer)/%
M0	0	100	0.4	1/3	0
M10	10	90	0.4	1/3	0.05
M20	20	80	0.4	1/3	0.13
M30	30	70	0.4	1/3	0.26
P0	0	100	0.4	0	0
P10	10	90	0.4	0	0.05
P20	20	80	0.4	0	0.13
P30	30	70	0.4	0	0.26

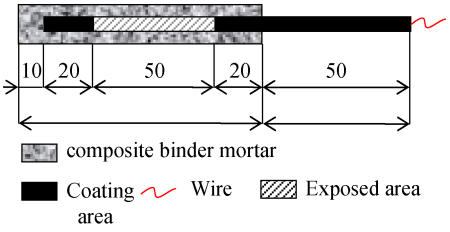


图 1 工作电极几何尺寸/(mm)
Fig. 1 Geometry of work electrode/(mm)

凝材料砂浆编号相同，每种 MK 掺量制作 6 个试件，其中 3 个用于腐蚀电位和线性极化测试，3 个用于循环动电位极化测试。

1.3 方法

在进行首次电化学测试前，先将电化学测试试件放入 3.5%NaCl 溶液中浸泡 5 d。电化学测试中采用 3 种电化学测试方法：腐蚀电位(E_{corr})、线性极化(LPR)和循环动电位极化(CPP)。考虑到 CPP 测试可能改变钢筋表面锈蚀状态[11]，CPP 测试并不适用于长期监测钢筋腐蚀过程。因此，实验过程中仅在实验初始阶段和腐蚀电位、线性极化电阻发生明显波动时进行 CPP 测试。以上所有电化学测试均在 Bio-Logic SP300 电化学工作站上进行。测试系统采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为石墨电极。LPR 测试中电位扫描范围为±10 mV (*vs* E_{corr})，扫描速率为 0.167 mV/s。依据 Stern-Geary 公式[12–13]，钢筋的腐蚀电流密度与电荷转移电阻存在如式(1)所示关系：

$$I_{corr} = B / R_p \quad (1)$$

式中：I_{corr} 为腐蚀电流密度，μA·cm^{-2}；R_p 为钢筋的线性极化电阻，kΩ·cm^2；B 为 Sten-Geary 公式常数，其数值可通过 Tafel 外推法或经验估计的方法获得。本研究采用了经验估计方法，依据相关文献当钢筋处于腐蚀脱钝状态时 B 值取 26 mV[14]。

CPP 测试中，电位由 E_{corr} 向阳极区扫描，速率为 1 mV/s，电位达到 1 000 mV(*vs* E_{corr})后反向扫描至 E_{corr}。以上电化学测试均在 E_{corr} 稳定后开始，并进行 IR 降补偿[12]。其中 E_{corr}、LPR 测试每 30 d 进行 1 次，CPP 测试则分别在氯盐溶液浸泡 5、300 d 后进行。

2 结果与讨论

2.1 MK 对水泥砂浆中钢筋腐蚀的影响

2.1.1 腐蚀电位和腐蚀电流密度 图 2 为钢筋-复合胶凝材料砂浆试件腐蚀电位 E_{corr} 的时变曲线。由图 2 可以看出，在 5 d 时各试件的 E_{corr} 较高且数值较为接近(约–250 mV)，随着浸泡时间的增加各试件的 E_{corr} 总体呈下降趋势，但不同 MK 掺量钢筋-复合胶凝材料砂浆试件的 E_{corr} 下降过程明显不同。对于 M0 试件，在 60 d 前 E_{corr} 下降较快(由–204 mV 下降至–580 mV)，60 d 后 E_{corr} 不再有明显变化。对于 M10 试件，E_{corr} 变化趋势与 M0 试件接近，但 E_{corr} 的数值在各浸泡时间均高于 M0 试件。而 M20、M30 试件的 E_{corr} 在氯盐溶液浸泡过程中变化较为舒缓，且在各浸泡时间 M20、M30 试件的 E_{corr} 数值均明显高于 M0 与 M10。

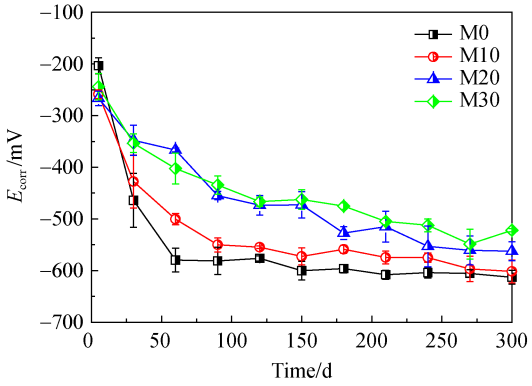


图 2 钢筋-复合胶凝材料砂浆腐蚀电位时变曲线
Fig. 2 E_{corr} evolution of steel-composite binder mortar

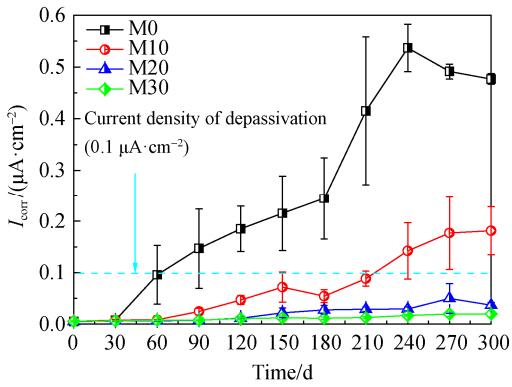


图 3 钢筋-复合胶凝材料砂浆腐蚀电流密度时变曲线
Fig. 3 I_{corr} evolution of steel-composite binder mortar s

图 3 为钢筋-复合胶凝材料砂浆试件腐蚀电流密度 I_{corr} 的时变曲线。由图 3 可以看出，在 5 d 时各试件的 I_{corr} 均低(约 0.005 μA·cm^{-2})，随着浸泡时间增加各试件的 I_{corr} 呈上升趋势，其中 M0 在 60 d 后上升速率加快(60 d 时的 I_{corr} 约为 5 d 时的 18.8 倍)，M10 在 90 d 后开始快速上升(90 d 时的 I_{corr} 约为 5 d 时的 4.7 倍)，在 300 d 时 M0 和 M10 的 I_{corr} 分别为 5 d 时的 93.9 倍和 34.6 倍。而 M20 与 M30 的 I_{corr} 随时间变化较为舒缓。在不同侵蚀时间，M10、M20

和 M30 试件的 I_{corr} 明显低于 M0 试件，且 MK 掺量越高 I_{corr} 越小。在氯盐溶液浸泡 300 d 后 M0 试件的 I_{corr} 分别为 M10、M20 和 M30 试件的 2.6 倍、13.0 倍和 24.0 倍。

表 3 中为文献[15]中推荐的判断混凝土内部钢筋脱钝化状态的相关标准。在该标准中当腐蚀电流密度超过 0.1 μA·cm^{-2} 时，钢筋处于脱钝状态。由图 3 可以看出，对于 M0、M10 试件中的钢筋，其脱钝时间分别为 60 d 和 240 d，而对于 M20、M30 试件中的钢筋即便经氯盐浸泡 300 d，其内部钢筋的腐蚀电流密度也远小于 0.1 μA·cm^{-2}，表明其内部钢筋依然处于稳定的钝化状态。

为分析腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 I_{corr} 的相关性，参考文献[16]对 E_{corr} 和 I_{corr} 数据进行了单因素方差分析(One-way ANOVA)。单因素方差分析的显著水平为 0.05，并将 E_{corr} 从小于–600 mV 至大于–250 mm 每隔 50 mV 划分一个腐蚀电位区间(共 9 个电位区间)，分析结果如表 4 所示。由表 4 可以看出，仅在–350 mV 至–300 mV 的腐蚀电位区间上 I_{corr} 的置信区间上、下限偏差较大(标准偏差较大)，其主要原因是该腐蚀电位区间上数据点过少(仅为 2 个)，但考虑到统计量 F 值为 38.0(远大于 1.0)，且其他腐蚀电位区间上无标准偏差较大的情况，因此可以认为在统计学上腐蚀电流密度 I_{corr} 的变化与腐蚀电位 E_{corr} 的变化有关。

表 3　混凝土中钢筋腐蚀电流密度推荐标准

Table 3　Recommended criteria for corrosion rate of steel in concrete

Corrsion condition	I_{corr}/(μA·cm^{-2})
Passive condition	＜0.1
Low to moderate corrosion	0.1–0.5
Moderate to high corrsion	0.5–1.0
High corrosion rate	＞1.0

表 4　腐蚀电流密度 I_{corr} 单因素分析摘要

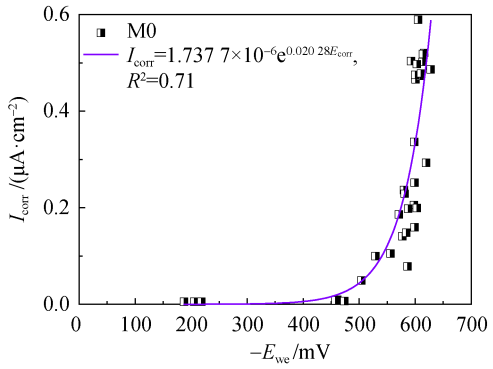
Table 4　One-way ANOVA analysis summary of I_{corr}

E_{corr} range/mV	Data points	Average I_{corr}/(μA·cm^{-2})	Confidence interval of I_{corr} /(μA·cm^{-2})
＜–600	16	0.385 6	0.299 9 – 0.471 2
–600 – –550	37	0.125 8	0.091 9 – 0.159 7
–550 – –500	24	0.026 8	0.018 8 – 0.034 7
–500 – –450	26	0.012 4	0.010 0 – 0.014 7
–450 – –400	5	0.008 1	0.007 2 – 0.009 1
–400 – –350	10	0.006 5	0.006 2 – 0.006 9
–350 – –300	2	0.005 8	0.001 0 – 0.010 6
–300 – –250	7	0.005 3	0.004 9 – 0.005 8
＞–250	5	0.005 1	0.004 7 – 0.005 5

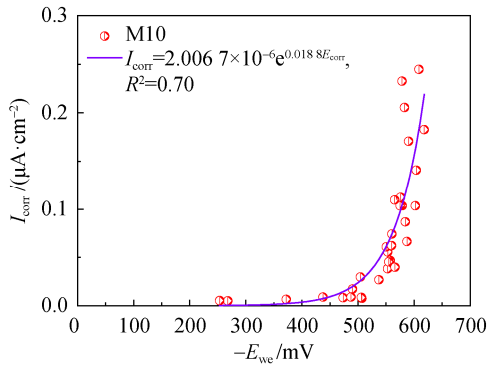
One-way ANOVA summary: F-statistic is 38.0. p-Value is 8.71×10^{-30}. Level of significance is 0.05.

图 4 为钢筋-复合胶凝材料砂浆试件的腐蚀电位 E_{corr} 与腐蚀电流密度 I_{corr} 变化关系。由图 4 可以看出，从总体上讲，不同 MK 掺量试件的 E_{corr} 与 I_{corr} 之间具有相同的变化趋势：在 E_{corr} 较低时，钢筋的 I_{corr} 变化较小；但当 E_{corr} 超过一定数值时(M0、M10 试件约为–500 mV，M20 和 M30 试件约为–400 mV)钢筋的 I_{corr} 开始快速增加，这一趋势与指数函数的变化规律接近。在以往的研究中，为建立腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 I_{corr}(或线性极化电阻 R_p)的相关性，针对不同的矿物掺合料，学者们建立了多种预测模型[16–18]。鉴于本研究实验结果的数据特点，参照了文献[17]中所采用的指数模型形式：$I_{corr}=ae^{bE_{corr}}$(其中 e 为自然常数，a、b 为待拟合参数)，对复合胶凝材料砂浆中钢筋的 E_{corr} 与 I_{corr} 进行了拟合分析，结果如图 4 所示。从图 4 可以看出，复合胶凝材料砂浆中钢筋的 E_{corr} 与 I_{corr} 的变化规律基本服从该指数模型形式。

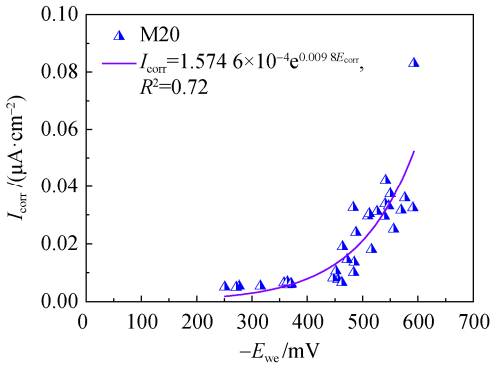
2.1.2　循环动电位极化曲线　　线性极化测试主要反映钢筋表面整体的锈蚀状况。为了全面反映复合胶凝材料砂浆中钢筋的锈蚀状态，采用循环动电位极化测试，研究了复合胶凝材料砂浆中钢筋的耐点蚀性能。图 5 为氯盐溶液浸泡 5 d 和 300 d 后钢筋-复合胶凝材料砂浆试件的循环动电位极化曲线。由图 5a 可以看出，氯盐溶液浸泡 5 d 后，各试件的循环动电位极化曲线较为相似，MK 掺量变化对曲线形态的影响较小。由图 5b 可以看出，氯盐溶液浸泡 300 d 后，各试件的曲线均整体向右移动：M0 和 M10 移动较为明显，而 M20 和 M30 移动较小。此外，与氯盐溶液浸泡 5 d 时相比，各试件曲线均出现了“滞后环”，且 MK 掺量越高滞后环面积越小。



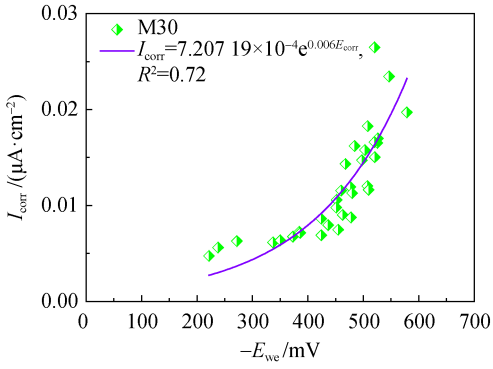
(a) M0



(b) M10



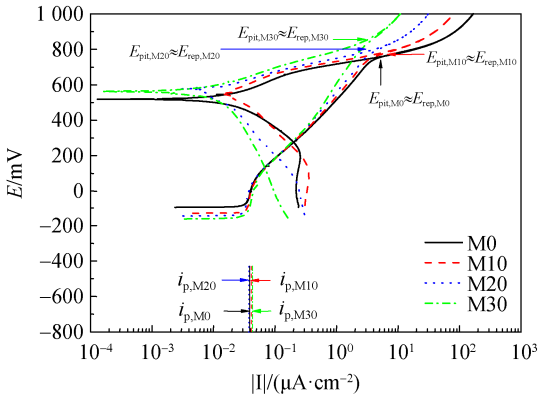
(c) M20



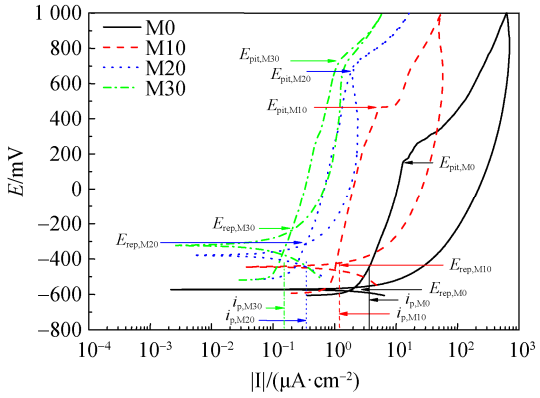
(d) M30

图 4 钢筋-复合胶凝材料砂浆试件的腐蚀电位与线性极化电阻关系

Fig. 4 Correlation between corrosion potential and polarization resistance of steel-composite binder mortar



(a) 5 d



(b) 300 d

图 5 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 d 和 300 d 后钢筋-复合胶凝材料砂浆循环动电位极化曲线

Fig. 5 Cyclic potentiodynamic polarization curves of steel-composite binder mortar in 3.5%NaCl solution for 5 d and 300 d

循环动电位极化曲线出现滞后环，是钢筋发生点蚀破坏的标志，而滞后环面积越大表明点蚀破坏越严重[19]。因此，以上实验现象说明：经氯盐溶液浸泡 300 d 后各试件均发生了点蚀破坏，复合胶凝材料砂浆能够提高其内部的钢筋耐点蚀性能。

为进一步分析复合胶凝材料砂浆中钢筋的耐点蚀性能，表 5 给出了循环动电位极化曲线中能够反映钢筋耐点蚀性能的 3 个主要电化学参数[20]：点蚀电位 E_{pit}，再钝化电位 E_{rep} 和钝化电流密度 i_p(E_{pit}、E_{rep} 和 i_p 在各曲线中出现的具体位置如图 5 所示)。由表 5 可以看出，氯盐溶液浸泡 5 d 时，各试件的 E_{pit} 和 E_{rep} 均较高，且二者数值相差较小。在浸泡 300 d 后，各试件的 E_{pit} 和 E_{rep} 均有所降低，其中 M0 的 E_{pit} 和 E_{rep} 下降最为明显(E_{pit} 和 E_{rep} 分别由 5 d 时的 724.3 mV 和 755.1 mV 下降至 300 d 时的 146.6 mV 和–560.4 mV)；M10 的 E_{pit} 和 E_{rep} 下降幅度小于 M0(E_{pit} 和 E_{rep} 分别由 5 d 时的 737.3 mV 和

772.3 mV 下降至 300 d 时的 464.7 mV 和–425.3 mV)；M20 和 M30 的 E_{pit} 变化较小，而 E_{rep} 明显降低(M20 和 M30 的 E_{rep} 分别由 5 d 时的 781.5 mV 和 851.1 mV 下降至 300 d 时的–317.5 mV 和–240.4 mV)，且随 MK 掺量的增加各试件的 E_{pit} 和 E_{rep} 呈明显的升高趋势。E_{pit} 是钢筋表面钝化膜发生破坏的起始电位；E_{rep} 是钢筋表面钝化膜的修复及再钝化的起始电位。E_{pit} 和 E_{rep} 越低说明钢筋的耐点蚀性能越差。此外，钝化电流密度 i_p 也能反映水泥砂浆中钢筋的耐点蚀性能。由表 5 可以看出，随着浸泡时间的延长各试样的 i_p 呈增加趋势，但在同一浸泡时间随着 MK 掺量的增加 i_p 呈下降趋势(经氯盐浸泡 300 d 后，M10、M20 和 M30 的 i_p 分别为 M0 的 32.7%、9.3%和 4.1%)，而 i_p 越大表明钢筋的耐点蚀性能越差[20]。从以上实验现象可以看出，复合胶凝材料砂浆能够提高其内部的钢筋耐点蚀性能，且 MK 掺量越高效果越明显。

表 5　循环动电位极化曲线电化学参数

Table 5　Electrochemical parameters of cyclic potentio dynamic polarization curves

Sample	E_{pit}/mV		E_{rep}/mV		i_p/(μA·cm^{-2})	
	5 d	300 d	5 d	300 d	5 d	300 d
M0	724.3	146.6	755.1	–560.4	0.039	3.623
M10	737.3	464.7	772.3	–425.3	0.041	1.185
M20	772.6	675.5	781.5	–317.5	0.038	0.337
M30	824.8	724.8	851.1	–240.4	0.043	0.149

2.2　复合胶凝材料孔结构及氯离子扩散系数

为了分析复合胶凝材料砂浆孔结构的影响，对养护 56 d 的复合胶凝材料砂浆试件进行了 MIP 测试，得到孔径分布曲线如图 6 所示，孔结构参数如表 6 所示。由表 6 可以看出，随 MK 掺量的增加，复合胶凝材料平均孔径、中位孔径和孔隙率减小，比表面积增大，这说明 MK 提高了复合胶凝材料砂浆的密实程度，细化了复合胶凝材料砂浆的孔结构。

图 7 为利用快速氯离子迁移系数法(RCM 法)获得的复合胶凝材料砂浆养护 56 d 后的氯离子扩散系数。由图 7 可以看出，随着 MK 掺量的增加复合胶凝材料砂浆的氯离子扩散系数呈明显的下降趋势，其中 M30、M20 和 M10 试件的氯离子扩散系数分别较 M0 下降了 94.7%、86.2%和 48.6%。氯离子扩散系数测试说明 MK 提高了复合胶凝材料砂浆的密实程度，这与复合胶凝材料孔隙结构的变化规律相符。综合 MIP、氯离子扩散系数测试的试验结果可知：当 MK 掺量小于总胶凝材料质量的 30%时，MK 细化了复合胶凝材料砂浆的孔隙结构，降低了复合胶凝材料砂浆的氯离子扩散系数，增加了氯离子向水泥砂浆内部迁移的难度。

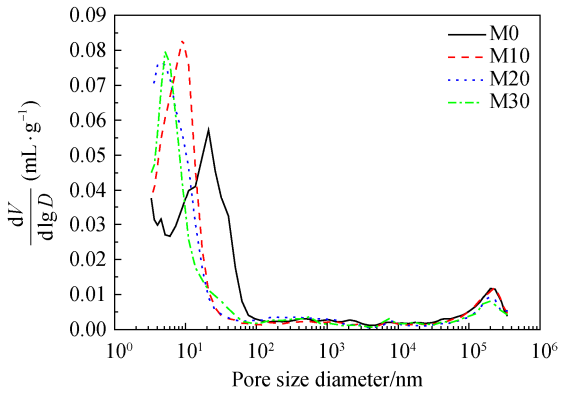


图 6　复合胶凝材料砂浆孔径分布曲线

Fig. 6　Pore diameter distribution curves of composite binder mortar

表 6　养护 56 d 时复合胶凝材料砂浆的孔结构参数

Table 6　Parameters of pore structures in composite binder mortar at 56 d

Sample	Average pore diameter/nm	Median pore diameter/nm	Porosity(by volume)/%	Specific surface area/(m^2·g^{-1})
M0	13.5	21.3	12.42	17.18
M10	9.7	9.47	11.48	23.63
M20	8.6	7.92	11.24	25.43
M30	6.9	7.61	10.13	27.90

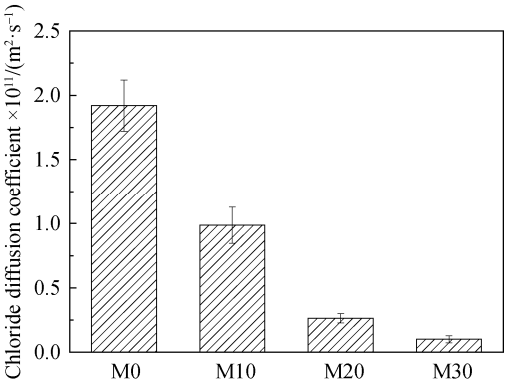


图 7　复合胶凝材料砂浆氯离子扩散系数

Fig. 7　Chloride diffusion coefficient of composite binder mortar

2.3　复合胶凝材料保护层开裂时间预测

文献[21]中在总结以往研究成果的基础上，提出了一种利用腐蚀电流密度预测钢筋保护层开裂时间的计算模型：

$$t_{cr}=\frac{\left(\frac{C}{D_i}\right)\left(\frac{C}{L}+1\right)^2}{2I_{corr}}+t_i \tag{2}$$

式中：t_{cr} 为钢筋开裂时间，a；t_i 为钢筋破钝化时间，a；C 为钢筋保护层厚度，mm；L 为钢筋暴露长度，mm；D_i 为钢筋未发生锈蚀时的直径，mm；I_{corr} 为锈蚀电流密度，μA·cm^{-2}。

从式(2)可以看出，在预测钢筋保护层开裂时间前需确定 2 个计算参数：钢筋破钝化时间 t_i 和锈蚀电流密度 I_{corr}。对于破钝化时间 t_i，参照文献[21]中假设将钢筋的腐蚀电流密度超过 0.1 μA·cm^{-2} 的时刻作为钢筋的破钝化时刻[21,15]。由图 3 可以看出，对于 M0 和 M10 试件，其破钝化时间 t_i 约为 60 d 和 240 d；而对于 M20 和 M30 试件，由于这 2 种 MK 掺量的水泥砂浆对钢筋的保护性能出色，使得这 2 种试件中钢筋尚处于低锈蚀速率状态。为此本研究采用文献[21]中建议的方法，假设腐蚀电流密度随氯盐浸泡时间均匀增加至 0.1 μA·cm^{-2}，则 M20、M30 试件中钢筋的脱钝时间分别为 2.48 a 和 5.42 a。对于腐蚀电流密度 I_{corr}，M0 和 M10 试件，取钢筋破钝化后的平均电流密度作为钢筋的腐蚀电流密度(对比文献[21]中取实验结束时钢筋的腐蚀电流密度作为 I_{corr} 计算值的方法，本假设偏于保守)，同时参照文献[21]中的方法，假定 M20 和 M30 的腐蚀电流密度为 0.1μA·cm^{-2}。表 7 为利用该模型计算得到的复合胶凝材料砂浆保护层的预期开裂时间和内部钢筋的脱钝时间。由表 7 可以看出，MK 能够明显增加钢筋的脱钝时间和钢筋保护层开裂时间，其中 M30、M20 和 M10 试件的脱钝时间约为 M0 试件的 34 倍、16 倍、4.1 倍；保护层开裂时间分别为 M0 试件的 5.8 倍、4.1 倍和 2.1 倍。

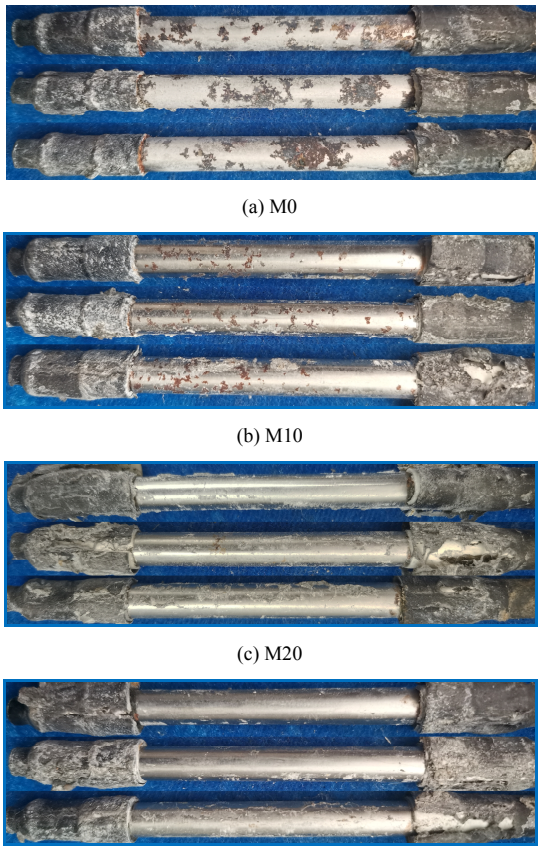
表 7 复合胶凝材料砂浆预计开裂时间

Table 7 Expected cracking time of composite binder mortar

0.	I_{corr}/(μA·cm^{-2})	t_i/a	t_{cr}/a
M0	0.312	0.16	1.8
M10	0.167	0.66	3.7
M20	0.1	2.48	7.4
M30	0.1	5.42	10.5

2.4 复合胶凝材料内部钢筋锈蚀状态

为了印证电化学测试的结果，观察氯盐环境中复合水泥砂浆对钢筋的实际保护效果。图 8 给出了经氯盐溶液浸泡 300 d 后的钢筋表面锈蚀状态。由图 8 可以看出，在氯盐溶液中浸泡 300 d 后，M0 试件中的钢筋表面已经发生了严重锈蚀，出现大面积“星云状”锈斑；M10 试件中钢筋表面的锈蚀状况略好于 M0 试件，但仍存在大量“点状”蚀坑，而 M20、M30 试件中钢筋表面依然光亮，仅出现了少量“锈斑”，并且无明显的“点状”蚀坑出现。以上试验现象与点蚀电位 E_{pit}、再钝化电位 E_{rep}、钝化电流密度 i_p(循环动电位极化测试相关数据)的判断结果一致。



(a) M0

(b) M10

(c) M20

(d) M30

图 8 3.5%NaCl 溶液浸泡 300 d 后复合胶凝材料内部钢筋表面状态

Fig. 8 Surface state of steel inside composite binder mortar in 3.5% NaCl solution for 300 d

通过 MIP 和氯离子扩散系数测试可知，MK 改善了复合胶凝材料砂浆的孔隙结构，增加了复合胶凝材料砂浆的密程度增加，增大了氯离子通过钢筋保护层向钢筋表面传输的阻力，降低了氯离子在钢筋表面的累积速率，延长了复合胶凝材料砂浆中钢筋的脱钝时间，进而提高了复合胶凝材料砂浆内部钢筋在氯盐环境中的耐锈蚀性能，降低了钢筋表面的锈蚀程度。

3 结论

1) 腐蚀电位和线性极化测试表明，在氯盐侵蚀过程中当 MK 掺量不高于 MK/水泥总质量的 30%时，随 MK 掺量的增加，复合胶凝材料砂浆中钢

筋的腐蚀电位提高，锈蚀速率降低；复合胶凝材料砂浆中钢筋的腐蚀电流密度与腐蚀电位存在相关关系。

2) 循环动电位极化测试表明，在氯盐侵蚀过程中当 MK 掺量不高于 MK/水泥总质量的 30%时，随 MK 掺量的增加，复合胶凝材料砂浆内部钢筋的耐点蚀性能增强。循环动电位极化测试的 3 个主要电化学参数：点蚀电位 E_{pit}，再钝化电位 E_{rep} 和钝化电流密度 i_p 能够反映复合胶凝材料砂浆中钢筋的点蚀破坏程度。

3) 当 MK 掺量不高于 MK/水泥总质量 30%时，MK 改善了复合胶凝材料砂浆的孔隙结构，提高了复合胶凝材料砂浆的密实程度，降低了复合胶凝材料砂浆的氯离子扩散系数。复合胶凝材料砂浆延长了钢筋的脱钝化时间和钢筋保护层的预期开裂时间。

参考文献:

[1] JAMES A, BAZARCHI E, CHINIFORUSH A A, et al. Rebar corrosion detection, protection, and rehabilitation of reinforced concrete structures in coastal environments: A review[J]. Constr Build Mater, 2019, 224: 1026–1039.

[2] 左晓宝, 邹帅, 李向南, 等. 氯盐环境下粉煤灰-混凝土中钢筋的腐蚀过程[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(4): 875–881.
ZUO Xiaobao, ZOU Shuai, LI Xiangnan, et al. J Build Mater(in Chinese), 2020, 23(4): 875–881.

[3] 张倩倩, 孙伟, 施锦杰. 矿物掺合料对钢筋腐蚀临界氯离子含量的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 633–637.
ZHANG Qianqian, SUN Wei, SHI Jinjie. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(4): 633–637.

[4] MIN S, KI B, SANG A, et al. Risk of chloride-induced corrosion of steel in SF concrete exposed to a chloride-bearing environment[J]. Constr Build Mater, 2018, 166: 413–442.

[5] AMPADU K, TORII K, KAWAMURA M. Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(4):585–590.

[6] HADJ-SADOK A, KENAI S, COURARD L, et al. Microstructure and durability of mortars modified with medium active blast furnace slag[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(2): 1018–1025.

[7] JANOTKA I, PUERTAS F, PALACIOS M, et al. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(5): 791–802.

[8] MUDULI R, MUKHARJEE B. Performance assessment of concrete incorporating recycled coarse aggregates and metakaolin: A systematic approach[J]. Constr Build Mater, 2019, 233: 117223.

[9] JUSTICE J, KURTIS K. Influence of metakaolin surface area on properties of cement-based materials[J]. J Mater Civ Eng, 2007, 19(9): 762–771.

[10] ShI Z, ShI C, ZHANG J, et al. Alkali-silica reaction in waterglass-activated slag mortars incorporating fly ash and metakaolin[J]. Cem Concr Res, 2018, 108: 10–19.

[11] 杨列太. 腐蚀监测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 41–51.
YANG Lietai. Techniques for Corrosion Monitoring(in Chinese) . Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 41–51.

[12] BABAEE M, CASTEL A. Chloride-induced corrosion of reinforcement in low-calcium fly ash-based geopolymer concrete[J]. Cem Concr Res, 2016, 88: 96–107.

[13] SHI J, MING J, SUN W, et al. Corrosion performance of reinforcing steel in concrete under simultaneous flexural load and chlorides attack[J]. Constr Build Mater, 2017, 149: 315–326.

[14] ANDRADE C, ALONSOl C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site[J]. Constr Build Mater, 1996, 10(5): 315–328.

[15] ASTM STM STP1246. Symposium of techniques to assess the corrosion activity of steel in reinforced concrete structures [S]. US: ASTM, 1999: 107–118.

[16] NGUYEN Q D, CASTEL A. Reinforcement corrosion in limestone flash calcined clay cement-based concrete[J]. Cem Concr Res, 2020: 132: 106051.

[17] KAYALI O, ZHU B. Corrosion performance of medium-strength and silica fume high-strength reinforced concrete in a chloride solution[J]. Cem Concr Compos, 2005, 27(1):117–124.

[18] MOOM H Y, SHIN K J. Frost attack resistance and steel bar corrosion of antiwashout underwater concrete containing mineral admixtures[J]. Constr Build Mater, 2007, 21(1):98–108.

[19] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆, 等. 电化学发生研究混凝土模拟液中细晶粒钢的耐蚀性[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(12): 1471–1477.
SHI Jinjie, SUN Wei, GENG Guoqing, et al. J Univ Sci Technol Beijing(in Chinese), 2011, 33(12): 1471–1477.

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

[21] 施锦杰, 孙伟. 弯曲荷载与氯盐耦合作用下混凝土中钢筋腐蚀程度评估[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 1201–1208.
SHI Jinjie, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(7): 1201–1208.