

不同内掺氯盐耦合作用下超高性能混凝土中钢筋的电化学行为

黄 伟¹, 陈镇东¹, 陈 荣¹, 应丰泽¹, 黄卿维¹, 刘 升², 潘岩华²

(1. 福州大学土木工程学院, 福州 350116; 2. 福州市建筑科学研究院有限公司, 福州 350003)

摘 要: 采用含有不同氯盐(NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂)的拌合用水制备超高性能混凝土(UHPC), 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, 研究了不同氯盐耦合作用下 UHPC 中钢筋致钝行为与演化规律。结果表明: 3 种不同氯盐体系下, UHPC 中的钢筋均能钝化; UHPC 基体电阻、钢筋钝化膜电阻和钢筋电荷转移电阻均随着水化龄期的发展而不断增大; 相同 Cl⁻ 浓度下, Ca 盐引入一定程度上加大了钢筋腐蚀的可能性, 而 Mg 盐引入一定程度上延缓了钢筋腐蚀进程; 钢筋的点蚀敏感性随着 Cl⁻ 浓度增大而增高; 高 Cl⁻ 浓度下, Na-Ca 体系下钢筋的点蚀敏感性高于 Na-Mg 体系。

关键词: 超高性能混凝土; 氯盐; 钢筋; 线性极化; 交流阻抗; 循环极化; 钝化行为

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-1928-10

网络出版时间: 2023-04-28



Passivation Behavior of Steel Bar in Ultra-High Performance Concrete under Coupling Effect of Different Internal Chloride Salts

HUANG Wei¹, CHEN Zhendong¹, CHEN Rong¹, YING Fengze¹, HUANG Qingwei¹, LIU Sheng², PAN Yanhua²

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. Fuzhou Building Research Institute Co. Ltd, Fuzhou 350003, China)

Abstract: Ultra-high performance concrete (UHPC) was prepared via mixing water containing different chloride salts (*i.e.*, NaCl, CaCl₂ and MgCl₂). The electrochemical indexes of the internal reinforcement during passivation period were measured by linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic polarization. The passivation behavior and evolution of steel bars in UHPC under the coupling action of different chloride salts were investigated. The results show that the reinforcement in UHPC is able to be passivated under three different chloride salt systems. The resistances of UHPC matrix, steel passivation film and steel charge transfer increase continuously with the hydration age. At the same concentration of Cl⁻ ions, the introduction of Ca salts increases the possibility of steel corrosion to a certain extent, while the introduction of Mg salts delays the corrosion process of steel bars to some extent. The pitting corrosion sensitivity of reinforcement increases with the increment of Cl⁻ ions concentration. At a high Cl⁻ ions concentration, the pitting sensitivity of steel bars in Na-Ca system is greater than that in Na-Mg system.

Keywords: ultra-high performance concrete; chloride salt; steel bar; linear polarization; electrochemical impedance spectroscopy; cyclic polarization; passivation behavior

海洋岛礁是国家领土主权重要的一部分。其管理与维护离不开基础设施建设的保障。然而, 众多岛礁远离大陆, 淡水、河砂等建筑材料匮乏。海水、海砂储量丰富, 取材方便, 若能够采用海洋地材作

为混凝土的原材料, 既有利于提高岛礁建设速度, 又可以减少建筑材料的运输与人工成本, 将具有可持续发展的重大意义。然而, 海洋地材中存在多种侵蚀性离子, 易造成普通混凝土中钢筋的锈蚀, 导

收稿日期: 2022-09-20。 修订日期: 2022-11-22。

基金项目: 国家自然科学基金(51878178); 长江科学院开放基金(CKWV 2019750/KY); 福建省中科院 STS 计划项目(2022T3032); 福州市科技计划项目(2020-S-36)。

第一作者: 黄 伟(1987—), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 黄卿维(1982—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2022-09-20. Revised date: 2022-11-22.

First author: HUANG Wei (1987—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: WeiHuang@fzu.edu.cn

Correspondent author: HUANG Qingwei (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: huangqingwei@fzu.edu.cn

致力学性能的劣化。因此, 如何抑制有害离子对混凝土中钢筋的侵蚀, 是海洋地材应用于建筑材料制备的关键。

超高性能混凝土(UHPC)已在海洋环境中得到初步的应用, 其通过降低水胶比、提高颗粒堆积密度, 采用活性粉末和微细纤维, 获得极为致密的微结构, 除了具有超高力学性能, 还具有优良的耐久性^[1]。研究表明, UHPC 具有极低孔隙率、很好的裂缝愈合能力以及超高的抗渗性^[2-3]。因此, 与普通混凝土相比, 其可以很好地抵御海工环境中有害介质的侵蚀, 这很大程度阻碍了金属腐蚀反应, 也赋予其使用海洋地材作为原材料而不会引起钢筋锈蚀的潜在优势。

目前, 海洋地材 UHPC 潜在的优越性逐步受到众多学者的关注。韦建刚等^[4]研究了海砂氯离子对 UHPC 中钢筋钝化的影响, 发现钢筋钝化膜在氯离子环境中能稳定的存在。李涛等^[5]采用 NaCl 溶液作为 UHPC 的拌合水, 研究发现内掺 NaCl 含量在 3% 以内的普通混凝土中钢筋会锈蚀, UHPC 中钢筋并没有锈蚀。Fan^[6]基于电化学技术研究了浸泡在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中 UHPC 内钢筋的锈蚀状况, 发现 1 a 后钢筋并未锈蚀, UHPC 基体中未检测到氯盐。Wei 等^[7]研究了矿物掺合料对海砂 UHPC 中钢筋钝化性能的影响, 发现粉煤灰和矿渣粉的掺入延缓了钢筋钝化膜的形成, 但对钝化膜的致密性影响不大。

综上所述, 海洋地材 UHPC 对钢筋具有很好的抑制作用。然而, 目前几乎所有研究均以 NaCl 为单一的研究对象, 这与实际海洋环境并不符合。氯盐是引发钢筋锈蚀最主要的因素^[8], 评价海洋地材 UHPC 的护筋性须考虑多种氯盐耦合环境。因此, 本工作仅针对氯盐作用, 分别采用 NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 模拟制备拌合用水, 开展 UHPC 中的钢筋在不同氯盐侵蚀情况下的致钝行为研究, 通过监测钢筋腐蚀电位和腐蚀电流密度, 分析 UHPC 中钢筋的锈蚀状态与速率; 通过交流阻抗谱分析基体电阻、钢筋钝化膜电阻和电荷转移电阻的时变规律; 通过循环极化曲线, 评价 UHPC 中钢筋的点蚀行为。

1 实验

1.1 原料

采用的胶凝材料均由福建瑞森新建材有限公司提供, 其化学成分见表 1, 物理性能如表 2 所示。细骨料为中砂, 由福建滨海石英砂有限公司提供,

其表观密度为 2 591 kg/m³。钢筋采用 HPB300。聚羧酸高效减水剂由科之杰新材料集团有限公司提供, 减水率大于 40%。NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 均为分析纯, 杂质含量均<1% (质量分数), 由西陇科学股份有限公司提供。试验用水为去离子水。UHPC 基体配合比如表 3 所示, 其中, UHPC 水胶比为 0.14, 在基准配合比下 UHPC 的 28 d 力学强度为 126.4 MPa。

表 1 胶凝材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of cementitious materials

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	LOI
Cement	68.05	22.44	2.76	2.25	2.24	0.91	0.19	1.28
Silica fume	0.50	92.66	0.09	0.03	0.63	0.98	0.59	0.77
Limestone	56.90	0.07		0.05	0.02	0.13	0.07	42.73

w is mass fraction. LOI is loss on ignition, which is percentage of mass loss of the raw material that will be dried between 105 and 110 °C after being burned at 950 °C

表 2 胶凝材料的物理性能

Table 2 Physical properties of cementitious materials

Material	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Apparent density/(kg·m ⁻³)
Cement	0.94	3 150
Silica fume	18.92	2 000
Limestone	0.07	2 700

表 3 UHPC 基体配合比

Table 3 Formulation of UHPC matrix

Cement	Silica fume	Limestone	Sand	Superplasticizer	Water
580.6	138.7	720.2	597.9	30.8	184.3

1.2 拌合用水

参考天然海水的主要离子组成^[9], 选取氯离子浓度 19.354 g/L 作为基准浓度, 即占水泥质量的 0.6% 左右。分别采用 NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 制备拌合用水, 如表 4 所示。

表 4 拌和用水

Table 4 Mixing water

Sample No.	$n(\text{Na}^+) : n(\text{Ca}^{2+})$	$n(\text{Na}^+) : n(\text{Mg}^{2+})$
U-6/18-Na	1 : 0	1 : 0
U-6/18-Ca/Mg	0 : 1	0 : 1
U-6/18-Na-Ca/Mg-2-1	2 : 1	2 : 1
U-6/18-Na-Ca/Mg-1-1	1 : 1	1 : 1
U-6/18-Na-Ca/Mg-1-2	1 : 2	1 : 2

n is in molar; U is UHPC; 6 is mass fraction of Cl in cement is 0.6%; 18 is mass fraction of Cl in cement is 0.6%; Na is Na⁺; Ca is Ca²⁺; Mg is Mg²⁺.

其中, 编号可分为 4 项: 第 1 项 U 代表 UHPC; 第 2 项中的 6 或 18 分别代表 Cl⁻ 质量占水泥的 0.6% 或 1.8%, 即实际海水或 3 倍于实际海水 Cl⁻ 浓度; 第 3 项中, 若是单金属元素, 则表示只含单一氯盐, 若是 2 种金属元素, 则表示同时存在 2 种氯盐; 最

后的数字代表阳离子的摩尔比。

1.3 试件制备

UHPC 的制备在室温下进行。将胶凝材料和石英砂倒入立式搅拌机中, 搅拌 2 min; 然后将拌合用水与减水剂混合后加入并继续搅拌, 直至混合物呈现准“液态”; 最后将混合物倒入水泥胶砂三联模具中, 轻微振捣后在表面覆盖薄膜。浇筑前, 先将 HPB300 钢筋彻底打磨抛光, 在钢端部焊接上铜导线并使用环氧树脂密封; 再将中心位置开槽的定位块放置于三联模具的两端, 用于放置钢筋; 钢筋的暴露面积为 18.84 cm^2 。浇筑完成静置 1 d 后脱模, 在靠近钢筋一侧的试件表面上放置亚克力板水槽, 水槽四周使用结构胶密封, 试件端部也使用结构胶密封。各电化学测试试件均在养护室 $[(20 \pm 2)^\circ\text{C}]$, 相对湿度 $>95\%$ 养护, 并在相应水化龄期取出进行电化学测试。

1.4 电化学测试试验

采用 Princeton PARSTAT 4000A 型电化学工作站, 选用三电极工作体系。测试前, 需在水槽中加入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液充当导电盐溶液; 测试时, UHPC 内部预埋的钢筋为工作电极(WE), 不锈钢片与饱和甘汞电极(SCE)分别作为对电极(CE)和参比电极(RE)^[6]。线性极化、交流阻抗和循环极化的测试均在室温下进行。

线性极化法常用于测定金属腐蚀速率, 测试时, 扫描电位设为钢筋的腐蚀电位($E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$), 扫描速率为 0.167 mV/s , 钢筋的腐蚀电流密度(i_{corr})通过 Sten-Geary 公式^[10]求得,

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

Tafel 常数 B 由式(2)求得

$$B = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2)$$

式中: β_a 、 β_c 为 Tafel 阳、阴极系数, 通过 Tafel 区去拟合得到; 钢筋的极化电阻 R_p 通过线性区去拟合得到(图 1); 各试件的 Tafel 常数 B 见表 5。交流阻抗法可用于分析金属电极反应的动力学过程, 测试时, 频率域为 $10^5 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 正弦波电压幅值为 10 mV 。循环极化法可以评价金属的耐蚀性, 其以一定的电位扫描速度极化工作电极, 在达到某一特定电位后逆向扫描, 如图 2 所示, 扫描过程中可以得到表征钢筋的各电化学信息。测试时, 初始扫描电位设为 $E_{\text{corr}} - (200 \text{ mV})$, 正向极化工作电极至 800 mV 后, 再逆向扫描至 E_{corr} , 扫描速率为 1 mV/s 。

值得注意的是, 线性极化法仅能判断钢筋是否发生腐蚀, 而循环极化法可以进一步确定钢筋是否

发生点蚀, 适用于监测 Cl^- 引起的钢筋腐蚀; 交流阻抗法宽频率域的测试方式, 能够有助于分析电化学反应过程的控制因素及机理; 因此, 3 种测试方法的结合可以有效地分析 UHPC 中钢筋的致钝行为。

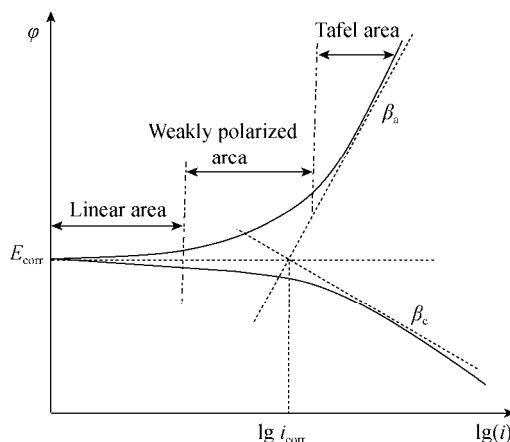


图 1 极化曲线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of polarization curves

ϕ is potential; i is current density; E_{corr} is corrosion potential; i_{corr} is corrosion current density; β_a is Tafel anode coefficient; β_c is Tafel cathode coefficient.

表 5 各试件 Tafel 常数实测值

Table 5 Tafel constant of different specimens

Specimen No.	B/mV	Specimen No.	B/mV
U-6-Na	16	U-18-Na	28
U-6-Na-Ca-2-1	21	U-18-Na-Ca-2-1	37
U-6-Na-Ca-1-1	23	U-18-Na-Ca-1-1	39
U-6-Na-Ca-1-2	22	U-18-Na-Ca-1-2	32
U-6-Ca	24	U-18-Ca	36
U-6-Na-Mg-2-1	19	U-18-Na-Mg-2-1	27
U-6-Na-Mg-1-1	16	U-18-Na-Mg-1-1	24
U-6-Na-Mg-1-2	18	U-18-Na-Mg-1-2	25
U-6-Mg	14	U-18-Mg	22

B is Stern-Geary constant.

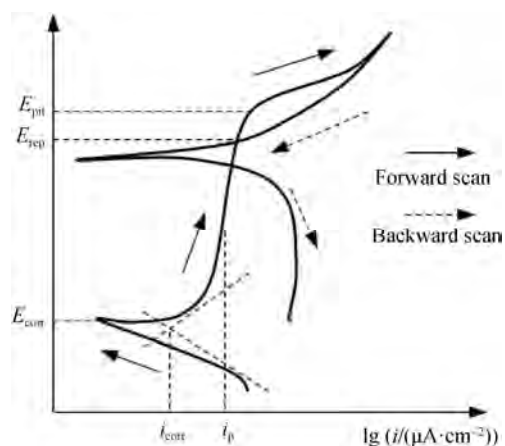


图 2 循环极化典型曲线

Fig. 2 Typical curves of cyclic polarization

E_{pit} is pitting potential; E_{rep} is repassivation potential.

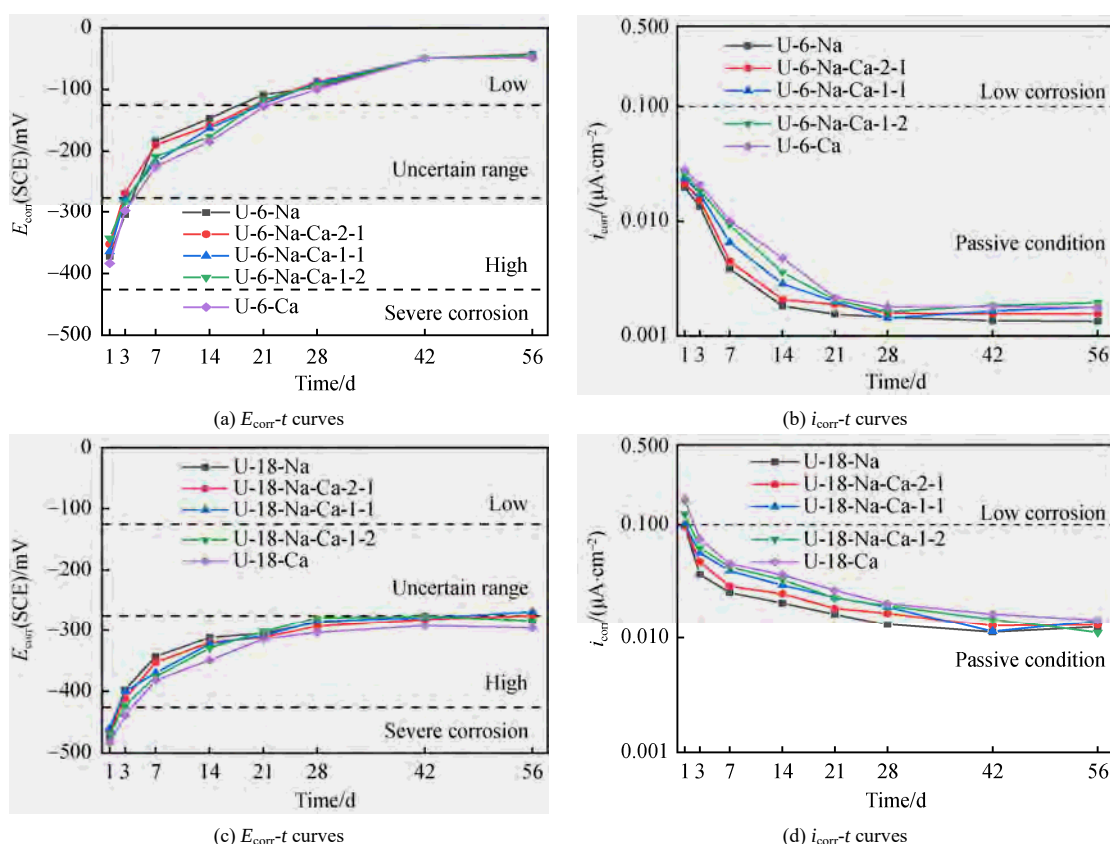
2 结果与讨论

2.1 线性极化法

图 3 对比了 NaCl 和 CaCl₂ 耦合作用下 UHPC 中 E_{corr} 和 i_{corr} 的时变曲线。腐蚀区域是依据 ASTM-C876 钢筋锈蚀状态的判别标准和文献[11]划分的。由图 3 可知, 随着龄期的增长, UHPC 中钢筋的 E_{corr} 均逐渐增加, 而 i_{corr} 不断减小, 其中, 水化前期(7 d 前)变化较快, 而水化后期(28 d 后)变化幅度较小, 并趋近于稳定。在低浓度(标准养护下, Cl⁻ 占水泥质量 0.6%)下, 水化后期 E_{corr} 均处在低腐蚀区域(小于 -126 mV), i_{corr} 接近 0.001 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这表明 UHPC 中钢筋发生腐蚀的可能性极低, 这一方面是由于 Cl⁻ 与 UHPC 水化产物的结合使得钢筋表面 Cl⁻ 达不到致锈所需的临界浓度^[12-13]; 另一方面是由于钢筋锈蚀反应需要在有氧气与水分的环境中, 而硬化 UHPC 内部氧气与自由水含量极低, 且致密的孔隙结构阻碍了外部环境中空气与水分向 UHPC 基体内的扩散^[14]; 钢筋表面阴阳极之间的电动势差值逐渐缩小, 发生反应的热力学趋势逐渐变小, 钢筋表面的锈蚀原电池反应受阻。然而, 在高浓度(标准养护

下, Cl⁻ 占水泥质量 1.8%)下, 水化后期 E_{corr} 均处在中高腐蚀区域附近(-276 mV), i_{corr} 接近于 0.01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这是因为引入的拌合水中 Cl⁻ 浓度越高, 孔溶液中的离子浓度也越高, 从而强化了钢筋锈蚀原电池反应的电荷传递, 增大了钢筋表面腐蚀反应的可能性^[15-16]。值得注意的是, 在不同浓度下, E_{corr} 均随 Ca^{2+} 浓度的增大而减小, i_{corr} 均随 Ca^{2+} 浓度的增大而增大, 表明 Ca 盐的掺入一定程度上加大了钢筋腐蚀的可能性, 这是因为引入的 Ca^{2+} 一定程度上阻碍水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的电离, 导致基体孔溶液 pH 下降, 抑制钢筋表面钝化态的形成^[17], 还会加速 UHPC 水化, 使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 析出, 导致混凝土孔隙率增加体系多孔, 电阻率减小^[18]。

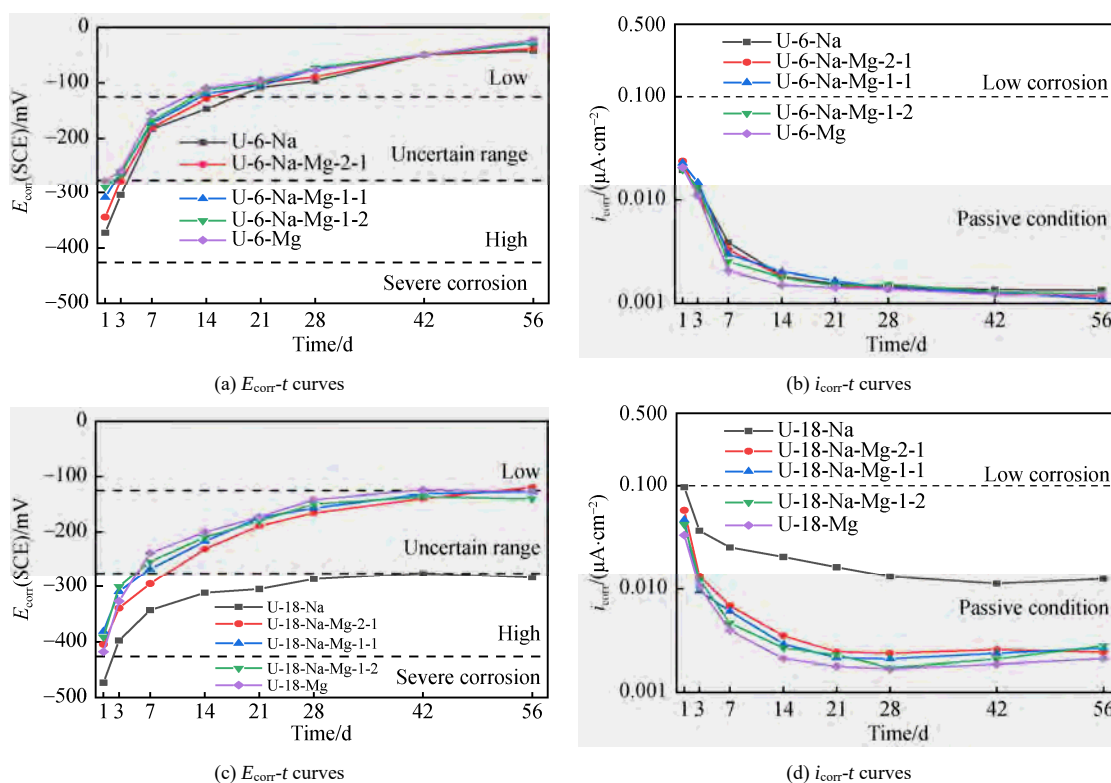
图 4 对比了 NaCl 和 MgCl₂ 耦合作用下 UHPC 中钢筋 E_{corr} 和 i_{corr} 的时变曲线。由图 4 可知, 与图 3 类似, 随着龄期的增长, UHPC 中钢筋的 E_{corr} 均逐渐增加, 而 i_{corr} 不断减小, 其中, 水化前期变化较快, 而水化后期趋近于稳定。在低浓度(标准养护下, Cl⁻ 占水泥质量 0.6%)下, 水化后期 E_{corr} 均处在低腐蚀区域, i_{corr} 也接近于 0.001 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这表明 UHPC 中钢筋发生腐蚀的可能性极低, 钢筋表



$E_{\text{corr}}(\text{SCE})$ is corrosion potential compared with saturated calomel electrode.

图 3 NaCl 和 CaCl₂ 耦合作用下对 UHPC 中 E_{corr} 和 i_{corr} 的影响

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

图4 NaCl和MgCl₂耦合作用下对UHPC中 E_{corr} 和 i_{corr} 的影响Fig. 4 E_{corr} and i_{corr} evolution of steel rebar in UHPC

面由活化态转向钝化态，这与 UHPC 对 Cl^- 的固化及其致密的微结构有关。值得注意的是，在 28 d 后的高 Cl^- 浓度条件下，仅掺 Na 盐试件的 E_{corr} 处在中高腐蚀区域附近， i_{corr} 接近于 $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而 Na-Mg 体系中试件的 E_{corr} 均处在低腐蚀区域， i_{corr} 接近于 $0.001 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，这表明 Mg 盐的引入抑制了钢筋的腐蚀进程。这是因为在相对密闭且低水胶比的 UHPC 中， Mg^{2+} 对 Cl^- 的结合能力强于 Na^+ 对 Cl^- 的结合能力^[19-20]，使得孔溶液中游离的 Cl^- 减小，弱化了 Cl^- 破坏钝化膜的作用。另外，在不同浓度下， E_{corr} 均随 Mg^{2+} 浓度的增大而增大， i_{corr} 均随 Mg^{2+} 浓度的增大而减小，这也反映了 Mg 盐的引入在一定程度上延缓了钢筋腐蚀进程。

2.2 交流阻抗法

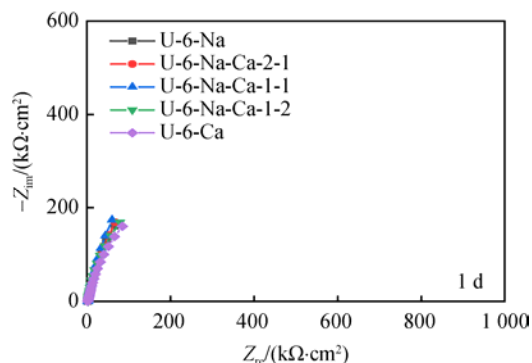
图5对比了不同氯盐耦合作用下 UHPC 水化 1 d 与 56 d 的 Nyquist 图。Nyquist 图反映了在施加低幅值交变电压下不同频率中阻抗的实部 Z_{re} (横坐标) 和虚部 Z_{im} (纵坐标) 之间的关系。图 5 中左侧高频区 ($10^4 \sim 10^5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 容抗弧与混凝土电阻有关，低频区 ($10^{-2} \sim 1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 容抗弧表征钢筋的介电特性^[21]。由图 5 可看出：龄期为 1 d 时仅有 1 个明显的容抗弧，而龄期为 56 d 时，出现了明显的准 Randles 特征^[22]，高频区容抗弧表现出偏转的半圆弧，这表明混凝土

的电阻随着龄期的增大而增大，这是由于水化产物填充了 UHPC 基体中的孔隙，细化了 UHPC 的孔结构^[23]；低频区容抗弧呈现近似于斜率大于 1 的直线，反映了低频区容抗弧的半径很大。由图 5 可知，相同龄期下， Cl^- 浓度越大，高频弧的完整度越差，这是由于 Cl^- 浓度的增大强化了 UHPC 内部离子导电通道，减小了混凝土的电阻。而低频弧的斜率相近，表明钢筋的介电特性趋于稳定。另外，高频区容抗弧与低频区容抗弧的交点可以表征混凝土的抗渗性^[24]，其值随着 Cl^- 浓度增大而减小，反映出 UHPC 的抗渗性能减弱，物质通过混凝土传到钢筋表面的阻力较小。在相同 Cl^- 浓度下，水化 1 d 时，Na-Ca 体系的容抗弧半径小于 Na-Mg 体系；水化 56 d 时，相较于 Na-Mg 体系，Na-Ca 体系高频弧的完整度较小，低频弧的斜率也较小。

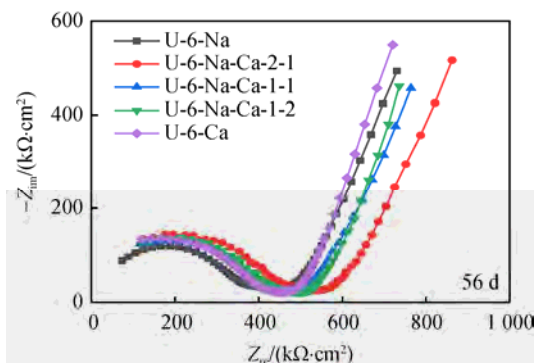
图 6 为采用的等效电路图，其中包含电阻 (R) 和电容 (C) 2 个电路元件。 R_s 、 R_c 、 R_f 和 R_{ct} 分别代表溶液电阻、UHPC 基体电阻、钝化膜电阻和钢筋电荷转移电阻； C_c 、 C_f 、 C_{ct} 分别表征 UHPC 基体电容、钝化膜电容和钢筋双电层电容^[6]。由于混凝土与钢筋表面的非均质性，采用常相角元件 CPE 代替理想双电层电容^[25]。钢筋钝化前后，分别采用图 6a 与图 6b 所示的电路。采用 ZSimpWin 软件对阻抗谱

进行拟合, 得到各试件的 R_f 与 R_{ct} 的时变曲线, 如图 7 所示。由图 7 可见, Na 盐与 Ca、Mg 盐耦合后,

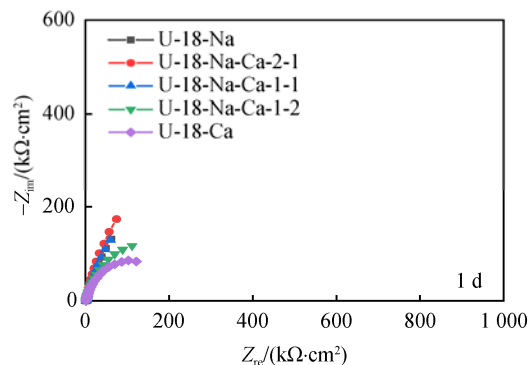
各试件的 R_f 和 R_{ct} 值均随着龄期的增长而增大, 28 d 以后基本趋于稳定, R_{ct} 值比 R_f 约高了 2 个数量级,



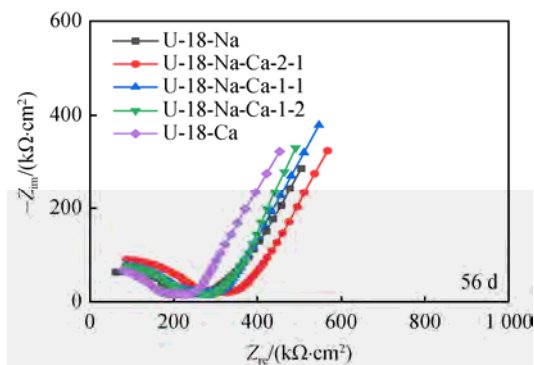
(a) Nyquist plot of Na-Ca system at low concentration for 1 d



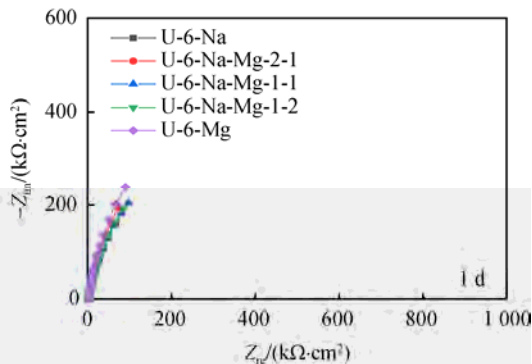
(b) Nyquist plot of Na-Ca system at low concentration for 56 d



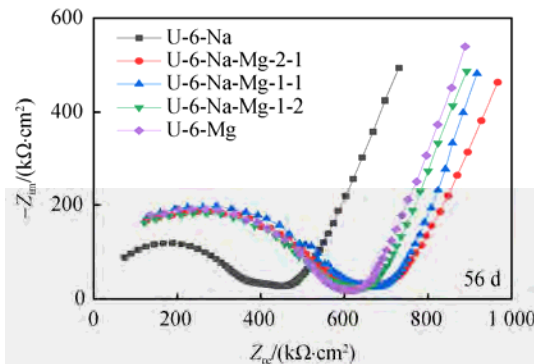
(c) Nyquist plot of Na-Ca system at high concentration for 1 d



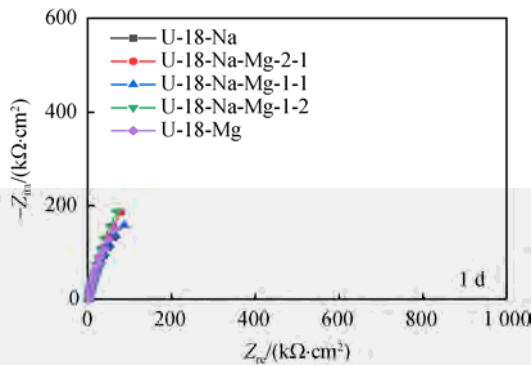
(d) Nyquist plot of Na-Ca system at high concentration for 56 d



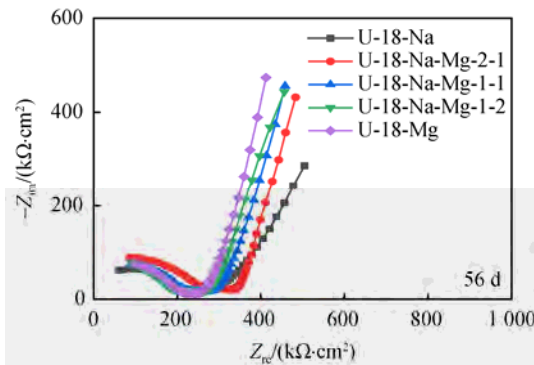
(e) Nyquist plot of Na-Mg system at low concentration for 1 d



(f) Nyquist plot of Na-Mg system at low concentration for 56 d



(g) Nyquist plot of Na-Mg system at high concentration for 1 d

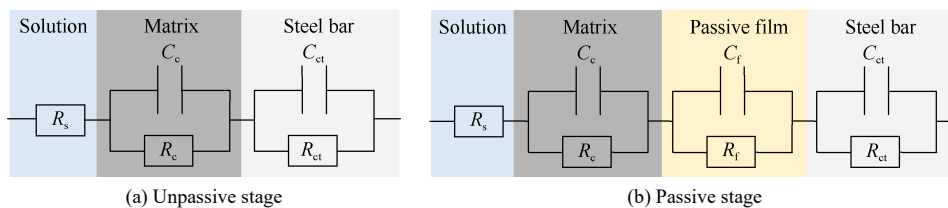


(h) Nyquist plot of Na-Mg system at high concentration for 56 d

Z_{im} is imaginary part of impedance; Z_{re} is real part of impedance.

图 5 不同 UHPC 试件在各龄期的 Nyquist 谱

Fig. 5 Nyquist plots of different UHPC specimens at different ages



R_s , R_c , R_f , and R_{ct} represent solution resistance, UHPC matrix resistance, passivation film resistance, and steel charge transfer resistance, respectively; C_c , C_f , and C_{ct} characterize UHPC matrix capacitance, passivation film capacitance, and steel double layer capacitance, respectively.

图6 Nyquist 图的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit of Nyquist plots

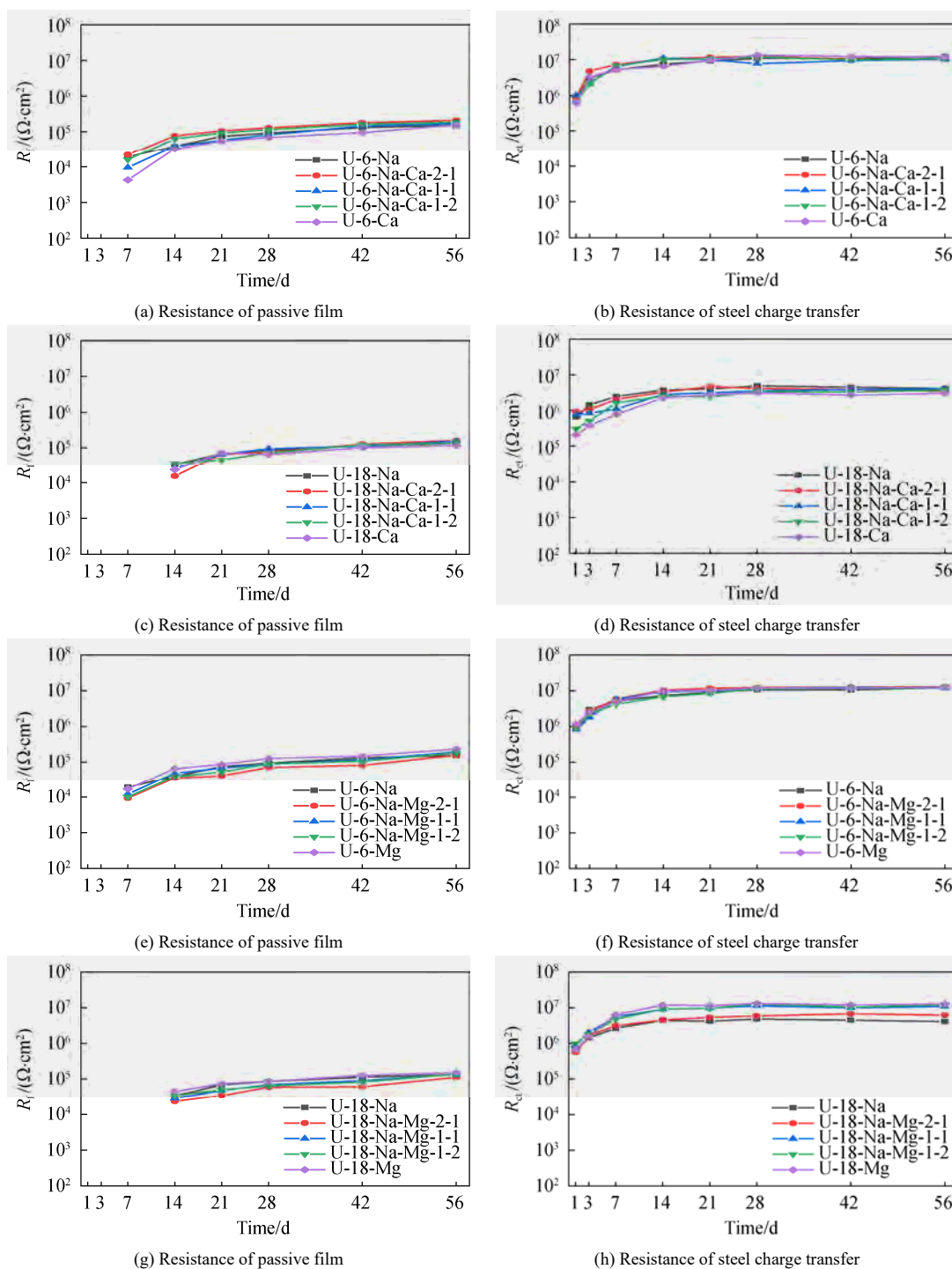


图7 Nyquist 拟合电阻时变曲线

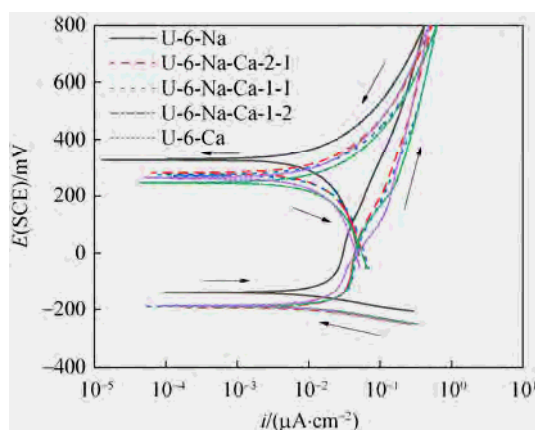
Fig. 7 Nyquist data evolution of different specimens

这表明 UHPC 中钝化膜趋于完整并逐渐致密, 钢筋与混凝土界面间的电荷转移的难度不断增大, 钢筋的耐蚀性能不断增强^[26]。值得注意的是: 在低浓度(标准养护下, Cl^- 占水泥质量 0.6%)下 R_f 值在 7 d 后才可以拟合得到, 说明水化 7 d 后钝化膜才开始形成; 在高浓度下, 7 d 时 R_f 值可以忽略, 说明 Cl^- 浓度的增大抑制了钝化膜的形成。 R_{ct} 值随着 Cl^- 浓度的增大而减小, 表明 Cl^- 浓度越大, 钢筋的耐蚀性越差, 其中: 各组的 R_{ct} 时变曲线在低 Cl^- 浓度(标准养护下, Cl^- 占水泥质量 0.6%)下基本一致; 而在高 Cl^- 浓度下, Na 盐与 Ca 盐耦合作用下, R_{ct} 在水化前期的时变规律并不一致; Na 盐与 Mg 盐耦合作用下, 水化后期不同试件的 R_{ct} 具有一定的差值。另外, 在相同 Cl^- 浓度下, 对于 Na-Ca 体系中, 单掺 Ca 盐试件的 R_f 与 R_{ct} 值基本上均较小, 这表明 Ca 盐一定程度上抑制了钢筋表面钝化膜的形成, 且有利于钢筋与混凝土界面间的电荷转移。而对于 Na-Mg 体系中, 单掺 Mg 盐试件的 R_f 与 R_{ct} 值基本上均较大, 这表明 Mg 盐能够促进钢筋表面钝化膜的形成, 阻

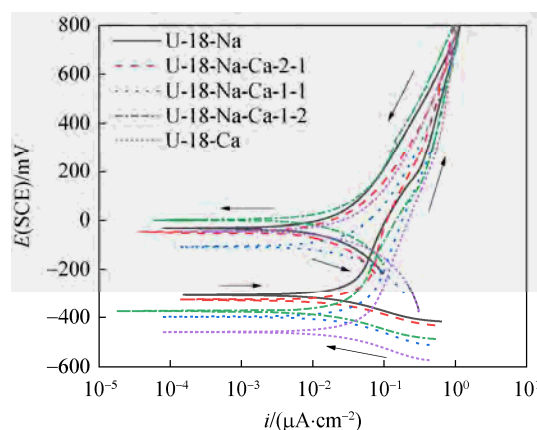
碍了钢筋与混凝土界面间的电荷转移。

2.3 循环极化法

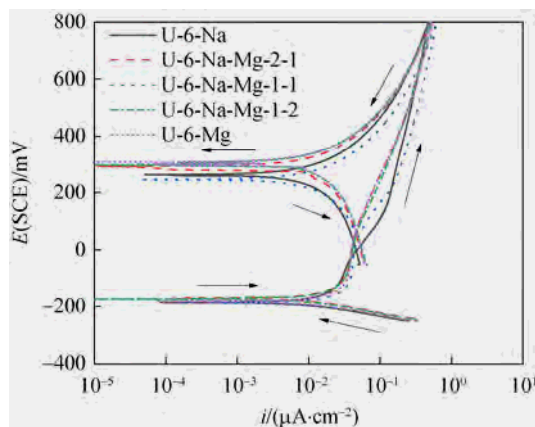
图 8 对比了不同氯盐耦合作用下 56 d 时 UHPC 中钢筋的循环极化曲线图。从图 8a 和图 8c 可以看出, 各试件钢筋极化曲线均出现了明显的维钝区, 这表明钢筋表面形成了钝化膜, 抑制了金属的进一步溶解, 阻碍了钢筋锈蚀反应的进行^[27]。然而, 图 8b 和图 8d 中的曲线整体向右下方偏移, 各试件中钢筋正向极化过程中维钝区面积减小, 这表明 Cl^- 浓度越高, 钢筋锈蚀风险越大。循环极化曲线拟合后的参数信息如表 8 所示。对比图 3 与表 8 可知, 循环极化后各试件的 E_{corr} 值均比线性极化后的 E_{corr} 小, 这是由于循环极化表征方法是从低于 200 mV (E_{corr}) 开始极化, 对钢筋电极造成较大扰动, 致使电位发生偏移^[28]。各试件 i_{corr} 均小于 $0.01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这与线性极化所得到的 i_{corr} 相近。维钝区间对应的电流密度(i_p)值表征金属在钝化状态下阳极溶解速率, 其值越低代表钝化膜阻碍金属阳离子迁移的能力越强^[25]。在低 Cl^- 浓度(标准养护下, Cl^- 占水泥质



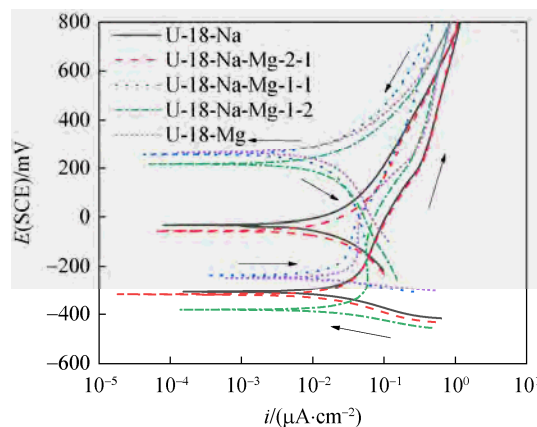
(a) Cyclic polarization curve of Na-Ca system at low concentration



(b) Cyclic polarization curve of Na-Ca system at high concentration



(c) Cyclic polarization curve of Na-Mg system at low concentration



(d) Cyclic polarization curve of Na-Mg system at high concentration

图 8 56 d 时不同 UHPC 试件中钢筋的循环极化曲线

Fig. 8 Cyclic polarization curves of steel bars in different UHPC specimens at 56 d

表 6 不同试件中钢筋循环极化曲线的电化学参数

Table 6 Relevant electrochemical parameters obtained from cyclic polarization curves

Sample No.	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{pit}/mV	$i_p/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{rep}/mV	$\Delta E/\text{mV}$
U-6-Na	-139.202	0.006 7	48.315	0.0402 3	87.375	39.060
U-6-Na-Ca-2-1	-192.756	0.006 2	10.867	0.0439 8	40.933	30.066
U-6-Na-Ca-1-1	-189.682	0.005 8	10.944	0.0466 3	43.009	32.065
U-6-Na-Ca-1-2	-188.530	0.004 6	12.943	0.0440 6	36.089	23.146
U-6-Ca	-186.686	0.004 9	15.191	0.0414 3	50.331	35.140
U-6-Na-Mg-1-1	-184.430	0.002 5	13.543	0.0430 6	38.189	24.646
U-6-Na-Mg-1-2	-174.623	0.002 3	26.092	0.0415 3	63.156	37.064
U-6-Na-Mg-2-1	-171.853	0.001 9	39.087	0.0403 5	61.157	22.070
U-6-Mg	-182.761	0.001 8	27.938	0.0402 3	66.078	38.140
U-18-Na	-459.295	0.007 5	-109.237	0.1113 3	-180.539	71.302
U-18-Na-Ca-2-1	-383.229	0.005 9	-102.375	0.1222 9	-176.544	74.169
U-18-Na-Ca-1-1	-407.432	0.006 7	-97.402	0.1526 4	-176.621	79.219
U-18-Na-Ca-1-2	-318.765	0.007 1	-70.953	0.1351 5	-166.325	95.372
U-18-Ca	-307.854	0.008 9	-68.038	0.1434 1	-156.413	88.375
U-18-Na-Mg-1-1	-236.674	0.003 2	78.228	0.0619 9	26.015	52.213
U-18-Na-Mg-1-2	-381.385	0.002 7	-99.401	0.0597 6	-46.189	53.212
U-18-Na-Mg-2-1	-313.564	0.003 6	-76.857	0.0621 3	-126.336	49.479
U-18-Mg	-247.769	0.002 9	7.022	0.0572 3	53.159	46.137

ΔE is difference between pitting potential and repassivation potential.

量 0.6%)下, 各试件 i_p 值均处在 $0.04 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右; 在高 Cl^- 浓度(标准养护下, Cl^- 占水泥质量 1.8%)下, Na-Mg 体系中各试件 i_p 值均在 $0.06 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右; Na-Ca 体系中各试件呈现较高的 i_p 值, 在 $0.13 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右, 这表明高 Cl^- 浓度下, Na-Mg 体系中 UHPC 中钢筋的钝化膜较 Na-Ca 体系更为致密, 锈蚀的可能性也更小。

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, 发生点蚀的概率越大^[29]。在低浓度下(标准养护下, Cl^- 占水泥质量 0.6%), 点蚀电位 E_{pit} 与再钝化电位 E_{rep} 几乎重合, ΔE 处在 20~40 mV 区间; 在高浓度下, Na-Ca 体系中 ΔE 处在 70~100 mV 范围内, Na-Mg 体系中的 ΔE 值则处在 50 mV 左右。综上所述, Cl^- 浓度越大, 钢筋的点蚀敏感性越高; 高 Cl^- 浓度下, Na-Ca 体系下钢筋的点蚀敏感性高于 Na-Mg 体系。

3 结论

1) NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 3 种氯盐体系下, Cl^- 浓度大小影响 UHPC 中钢筋的钝化, 而 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 UHPC 中钢筋钝化的作用有限。

2) 标准养护 28 d 后, 在低 Cl^- 浓度下(实际海水), 3 种氯盐体系的 UHPC 中各钢筋的 E_{corr} 和 i_{corr} 差别不大; 在高 Cl^- 浓度(3 倍于海水), Na-Ca 体系

下钢筋的 E_{corr} 小于 Na-Mg 体系, 而 i_{corr} 相反, 均远小于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, UHPC 中的钢筋均能钝化。

3) 3 种不同氯盐体系下, 随着龄期的增长, UHPC 基体电阻不断增大, 钢筋钝化膜趋于完整并逐渐致密, 钢筋与混凝土界面间的电荷转移的难度不断增大。相同 Cl^- 浓度下, Ca 盐的引入一定程度上提高了钢筋腐蚀的可能性, Mg 盐的引入一定程度上延缓了钢筋的腐蚀进程。

4) Cl^- 浓度越大, 内置钢筋的点蚀敏感性越高; 在高 Cl^- 浓度下, Na-Ca 体系下钢筋的点蚀敏感性高于 Na-Mg 体系。

参考文献:

- [1] LARRARD D F, SEDRAN T. Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model[J]. Cem Concr Res, 1994, 24(6): 997–1009.
- [2] 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.
- [3] KAZEMI_KAMYAB H. Autogenous shrinkage and hydration kinetics of SH-UHPFRC under moderate to low temperature curing conditions[D]. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, EPFL, Switzerland, 2013.
- [4] 韦建刚, 卞学海, 黄伟, 等. 用电化学方法评价海砂超高性能混凝土中钢筋钝化行为[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1223–1232.
WEI Jiangan, BIAN Xuehai, HUANG Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1223–1232.

- [5] 李涛. 模拟海水拌合的UHPC中钢筋锈蚀的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
LI Tao. Study on steel corrosion of UHPC mixing with simulated seawater(in Chinese dissertation). Changsha: Hunan University, 2016.
- [6] 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 B Eng, 2019, 177: 107445.
- [7] WEI J G, CHEN R, HUANG W, et al. Effect of endogenous chloride ion content and mineral admixtures on the passivation behavior of reinforcement embedded in sea-sand ultra-high performance concrete matrix[J]. Constr Build Mater, 2022, 321: 126402.
- [8] 洪乃丰. 混凝土中钢筋腐蚀与防护技术(3): 氯盐与钢筋锈蚀破坏[J]. 工业建筑, 1999, 29(10): 60–63.
HONG Naifeng. Ind Constr(in Chinese), 1999, 29(10): 60–63.
- [9] FERNANDEZ I, HERRADOR M F, MARÍ A R, et al. Structural effects of steel reinforcement corrosion on statically indeterminate reinforced concrete members[J]. Mater Struct, 2016, 49(12): 4959–4973.
- [10] STERN M. Closure to “discussion of ‘electrochemical polarization, 1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves[J]. J Electrochem Soc, 1957, 104(12): 56–63.
- [11] RODRIGUEZ P, RAMIREZ E, GONZALEZ J A. Methods for studying corrosion in reinforced concrete[J]. Mag Concr Res, 1994, 46(167): 81–90.
- [12] MENG Z, LIU Q, XIA J, et al. Mechanical-transport-chemical modelling of electrochemical repair methods for corrosion-induced cracking in marine concrete [J]. Comput-Aided Civ Inf, 2022, 37(14): 1854–1874.
- [13] GLASS G K, BUENFELD N R. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete[J]. Corros Sci, 1997, 39(5): 1001–1013.
- [14] MA H, HOU D, LI Z. Two-scale modeling of transport properties of cement paste: Formation factor, electrical conductivity and chloride diffusivity[J]. Computat Mater Sci, 2015, 110: 270–280.
- [15] 刘志勇, 詹镇峰. 混凝土电阻率及其在钢筋混凝土耐久性评价中的应用研究[J]. 混凝土, 2006(10): 13–16.
LIU Zhiyong, ZHAN Zhenfeng. Concrete(in Chinese), 2006(10): 13–16.
- [16] 张明敏. 混凝土中氯离子传输机理研究[D]. 青岛理工大学, 2012.
ZHANG Mingmin. Study on the Mechanism of Chloride Ion Transport in Concrete(in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao University of Technology, 2012.
- [17] 岳青滢, 丁宁, 王石付. 阳离子类型对混凝土固化氯离子能力的影响机理[J]. 混凝土, 2014, 291(1): 12–16.
YUE Qinying, DING Ning, WANG Shifu. Concrete (in Chinese), 2014, 291(1): 12–16.
- [18] 蒋林华, 刘蓉, 莫莉莉, 等. 阳离子类型对粉煤灰混凝土中钢筋锈蚀行为的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2013, 41(1): 32–36.
JIANG Linhua, LIU Rong, MO Lili, et al. J Hehai Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2013, 41(1): 32–36.
- [19] WOWRA O S M. Sorption of chlorides on hydrated cements and C₃S pastes[M]//Frost Resistance of Concrete. London: CRC Press, 1997: 156–164.
- [20] 肖佳, 郭明磊, 王大富, 等. 基于不同阳离子条件下硅酸盐水泥氯离子固化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 956–961.
XIAO Jia, GUO Minglei, WANG Dafu, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(9): 956–961.
- [21] 施锦杰, 孙伟. 用电化学阻抗谱与X射线CT研究混凝土中钢筋的腐蚀行为[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1694–1700.
SHI Jinjie, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(10): 1694–1700.
- [22] 施锦杰, 孙伟. 等效电路拟合钢筋锈蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 387–392.
SHI Jinjie, SUN Wei. J Corros Sci Prot Technol(in Chinese), 2011, 23(5): 387–392.
- [23] 孙庆丰. 超低密度泡沫混凝土的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
SUN Qingfeng. Research on Ultra-low Density Foam Concrete (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2013.
- [24] 张倩倩, 孙伟, 施锦杰. 矿物掺合料对钢筋锈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.
- [25] PECH-CANUL M A, CASTRO P. Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere [J]. Cem Concr Res, 2002, 32(3): 491–498.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 许晨, 金伟良, 李志远, 等. 混凝土中钢筋极化曲线特征分析[J]. 土木建筑与环境工程, 2012, 34(5): 64–69.
XU Chen, JING Weiliang, LI Zhiyuan, et al. J Chongqing Jianzhu Univ(in Chinese), 2012, 34(5): 64–69.
- [29] 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.