

基于第一性原理的不同侵蚀性离子作用下混凝土孔溶液中钢筋腐蚀机理

农喻媚¹, 陈 正^{1,2}, 陈 晔³, 韦增硕¹, 李 静^{1,2}, 王一琛¹, 庞 兰¹

(1. 广西大学工程防灾与结构安全教育部重点实验室, 南宁 530004; 2. 广西大学广西防灾减灾与工程安全重点实验室, 南宁 530004; 3. 广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004)

摘 要: 为了揭示 Cl^- 、 SO_4^{2-} 作用下混凝土中钢筋腐蚀机理的差异, 并为氯盐和硫酸盐侵蚀下混凝土的抗腐蚀调控提供理论基础, 研究了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 侵蚀下混凝土孔溶液中钢筋的电化学行为差异, 并利用基于第一性原理的密度泛函理论研究了腐蚀性物质(Cl^- 、 SO_4^{2-})和致钝物质(CaOH^+ 、 OH^-)在 Fe(100)表面的竞争吸附。结果表明: 相较于含 Cl^- 的混凝土孔溶液, 钢筋在含 SO_4^{2-} 的混凝土孔溶液中的腐蚀电位和极化电阻均更低, 更易发生腐蚀; SO_4^{2-} 对 OH^- 与铁表面反应的抑制作用略强于 Cl^- ; SO_4^{2-} 既可促使 CaOH^+ 中 $\text{Ca}-\text{OH}$ 键伸长, 又可阻碍 CaOH^+ 中 OH 基团与表面 Fe 原子间的作用, 其对 CaOH^+ 与铁表面反应的抑制作用明显强于 Cl^- 。

关键词: 氯离子; 硫酸根离子; 混凝土; 钢筋; 腐蚀机理; 第一性原理

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1191-11

网络出版时间: 2023-04-04



Corrosion Mechanism of Reinforcement Subjected to Different Corrosive Ions in Concrete Pore Solution Based On First-Principles

NONG Yumei¹, CHEN Zheng^{1,2}, CHEN Ye³, WEI Zengshuo¹, LI Jing^{1,2}, WANG Yichen¹, PANG Lan¹

(1. Key Laboratory of Disaster Prevention and Structural Safety of Ministry of Education, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Disaster Prevention and Structural Safety, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: To reveal the difference of corrosion mechanism of steel bars in concrete under Cl^- and SO_4^{2-} action, and provide the theoretical basis for the control of concrete corrosion resistance under chloride and sulphate attack, the electrochemical behavior of reinforcement subjected to Cl^- and SO_4^{2-} in concrete pore solutions was investigated, and the competitive adsorptions of corrosive ions (Cl^- , SO_4^{2-}) and passive ions (CaOH^+ , OH^-) on the Fe (100) surface were analyzed by the density functional theory based on the first-principles. The results show that the corrosion potential and polarization resistance of steel reinforcement in concrete pore solution with SO_4^{2-} both are lower than those in concrete pore solution with Cl^- , indicating that the steel reinforcement corrosion occurs more easily in concrete pore solution with SO_4^{2-} . The inhibition effect of SO_4^{2-} on the reaction of OH^- and iron surface is slightly stronger than that of Cl^- . Moreover, SO_4^{2-} can promote the elongation of $\text{Ca}-\text{OH}$ bond, and block the interaction of the OH group in CaOH^+ and surface Fe atom, showing that the inhibition effect of SO_4^{2-} on the reaction of CaOH^+ and iron is stronger than that of Cl^- . The results reveal the corrosion mechanism of steel reinforcement under the attack of Cl^- and SO_4^{2-} in concrete.

Keywords: chloride ion; sulphate ion; concrete; steel reinforcement; corrosion mechanism; first-principle

钢筋混凝土结构是当今应用最广泛的建筑结构形式之一, 但当钢筋混凝土结构应用于海洋、盐湖

等严酷环境时, 会受到环境中氯离子和硫酸根离子的侵蚀, 往往未到预定的使用年限就发生破坏^[1]。

收稿日期: 2022-09-26; 修订日期: 2022-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2006224); 广西自然科学基金项目(2022GXNSFFA035035); 广西大学学科交叉科研项目(2022JCC016)。

第一作者: 农喻媚(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 陈 正(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-26. Revised date: 2022-10-14.

First author: NONG Yumei (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: nongyumei1222@outlook.com

Correspondent author: CHEN Zheng (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chenzheng@gxu.edu.cn

其中氯离子侵蚀主要引起混凝土中的钢筋锈蚀而造成结构劣化^[2]。硫酸根离子侵蚀一方面是与混凝土中的水化产物反应产生膨胀产物导致混凝土基体开裂破坏^[3]；另一方面也有研究利用扫描电镜观测到在含硫酸根离子的模拟混凝土孔隙液中的钢筋表面存在蚀坑，说明硫酸根离子对钢筋也存在腐蚀性^[4-6]。然而，由于硫酸根离子对钢筋的腐蚀程度会受到硫酸盐引入方式、硫酸盐浓度和试验载体(模拟孔隙液或水泥基材料)等因素的影响，也有部分研究得到的结果是硫酸根离子对钢筋的侵蚀性较弱^[7-8]，可见目前围绕硫酸根离子对于钢筋侵蚀作用的研究仍存在争议，这也是目前在钢筋混凝土结构的相关教材中，仅把氯离子列为引起钢筋锈蚀的腐蚀性离子，而未提及硫酸根离子的原因。鉴于此，有必要进一步研究硫酸根离子对钢筋的侵蚀机理，并且揭示其与氯离子侵蚀机理的差异，才能更清楚地揭示侵蚀性离子对钢筋混凝土结构耐久性的影响。

目前，对于硫酸根离子对混凝土侵蚀机理的研究已较为深入，现有研究已揭示了硫酸根离子在混凝土中的传输和反应机理^[9-10]；而对于氯离子、硫酸根离子引起钢筋锈蚀的机理研究，由于钢筋在高碱性的混凝土环境中会发生钝化，在钢筋表面形成的钝化膜可以保护钢筋不受腐蚀^[11]，氯离子和硫酸根离子主要通过破坏钝化膜而引起钢筋锈蚀。对此，Liu^[12]分别开展了已钝化钢筋在氯离子和硫酸根离子侵蚀下的电化学测试，发现硫酸根离子引起钢筋脱钝的临界浓度值低于氯离子，说明硫酸根离子对钢筋具有更强的侵蚀性。已有研究将氯离子诱导钢筋脱钝的机理解释为混凝土中的致钝离子 OH^- 与 Cl^- 在钢筋表面发生的竞争作用，若 Cl^- 对钢筋的作用强于 OH^- 钢筋就会发生点蚀^[13-14]。然而，本课题组的前期研究发现混凝土孔溶液中的 CaOH^+ 也会导致钢筋钝化^[15]。相较于 OH^- 的致钝作用， CaOH^+ 与钢筋表面 Fe 原子之间发生更多的电子转移，使得钢筋表面的钝化态更稳定。因此，有必要研究腐蚀性离子与 CaOH^+ 和 OH^- 在钢筋表面的竞争作用差异，才能更清楚地揭示腐蚀性离子对钢筋的去钝化机理。除此之外，目前的试验研究大多是先将钢筋放到模拟混凝土孔溶液中预钝化，待钝化膜稳定形成后再向溶液中添加腐蚀性离子，从而测试不同腐蚀性离子浓度下钢筋的电化学参数^[12, 16]。主要关注于临界腐蚀性离子浓度值的判别，实际上无法反映腐蚀性离子与致钝离子在钢筋表面的竞争作用对其电化学腐蚀行为的影响。并且电化学试验结果仅能揭

示腐蚀性离子侵蚀下钢筋腐蚀的宏观规律，无法反映腐蚀性离子和致钝离子在钢筋表面的竞争作用。还需进一步研究混凝土中致钝离子(CaOH^+ 、 OH^-)和腐蚀性离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})在钢筋表面的竞争作用，从而揭示氯离子和硫酸根离子对混凝土中钢筋的去钝化机理。

随着计算材料科学的发展，基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)已被广泛应用于腐蚀领域^[17-18]。Liu^[17]基于 DFT 模拟了 Cl^- 和 OH^- 在水化 Al(111)表面的竞争吸附，揭示了 Cl^- 通过取代从 H_2O 中解离出的 OH^- 从而促进铝表面腐蚀的机理。由于钢的腐蚀过程主要为铁元素与环境接触发生的氧化还原反应，Hu^[18]也利用 DFT 分别模拟了 Cl^- 和 OH^- 在 Fe (110)表面的吸附以研究钢的腐蚀机理，发现 Cl^- 吸附对 Fe (110)表面中 Fe 原子键合的削弱作用强于 OH^- ，说明 Cl^- 吸附容易使得钢发生腐蚀。虽然目前已有研究关注了 Cl^- 和 OH^- 在铁表面上的竞争吸附^[18-20]，但仍缺乏(Cl^- 、 SO_4^{2-})和混凝土中致钝离子(CaOH^+ 、 OH^-)在铁表面的竞争吸附研究，且未基于此从去钝化角度揭示腐蚀性离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})对钢筋腐蚀过程的影响机理。

本工作分别开展了未钝化钢筋在含氯离子和硫酸根离子的模拟混凝土孔溶液中的电化学测试，分析了腐蚀性离子和致钝离子相互作用下钢筋的电化学行为变化规律；进一步利用 DFT 方法分别模拟了腐蚀性离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})和致钝离子(CaOH^+ 、 OH^-)在铁表面的竞争吸附，从而揭示 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对混凝土中钢筋去钝化机理的差异，研究可为氯盐和硫酸盐侵蚀下混凝土的抗腐蚀调控提供理论基础。

1 实验

1.1 钢筋和腐蚀环境

样品采用 HPB300 光圆钢筋，直径为 12 mm，厚度为 8 mm。钢筋的化学成分(质量分数，%)为：0.02%碳元素、0.28%硅元素、0.80%锰元素、0.03%硫元素、0.032%磷元素和 98.838%铁元素。在钢筋样品的 1 个端面焊接引出铜导线，该端面和钢筋侧面均用环氧树脂胶包封，未包封的钢筋端面作为电化学测试的工作面。测试前将未封包的钢筋端面分别用 240#、400#、800#、1200#的水磨砂纸逐级打磨，再用 0.25 μm 抛光剂抛光至镜面，随后浸泡到无水乙醇中用超声波清洗，最后储存于干燥器中待测。

根据文献[12]和前期试验可知，混凝土孔溶液中的氯离子或硫酸根离子浓度为 0.04 mol/L 时都会

使钢筋进入活化状态, 但硫酸根离子引起的活化腐蚀更为剧烈。为了研究混凝土中钢筋在氯离子和硫酸根离子侵蚀下腐蚀行为的差异, 模拟了混凝土中钢筋暴露的 3 种溶液环境, 即: 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、含 0.04 mol/L NaCl 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液和含 $0.04 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 溶液体积均为 200 mL , 采用去离子水以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaCl 和 Na_2SO_4 等分析纯化学试剂配制于密封的电解池中, 放置 24 h 后将处理好的钢筋放入溶液中进行测试, 每间隔 2 d 测试 1 次, 共测试 12 d 。

1.2 电化学测试的参数设置

采用武汉科斯特 CS3004 电化学工作站分别对不同混凝土模拟孔隙液中的钢筋进行开路电位、交流阻抗和线性极化测试, 采用经典三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极, 钢筋电极为工作电极。交流阻抗测试频率为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$, 扰动电压幅值为 10 mV ; 线性极化测试的扫描电位为 $\pm 0.015 \text{ V vs. OCP}$, 扫描速率为 0.167 mV/s 。

1.3 DFT 计算模型和方法

DFT 计算均采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 软件包进行, 交换关联函数采用 GGA-PW91^[21], 采用超软赝势(Ultrasoft)来描述离子和价电子间的相互作用^[22], 同时考虑自旋极化。计算时平面波截断能设置为 340 eV , Brillouin 区 K 点取样为 $4 \times 4 \times 1$ 。原子结构优化中的自洽场收敛性判据为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 能量收敛性判据为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 原子位移和原子间作用力的收敛

性判据分别为 $0.001 \text{ \AA}$ 和 $0.03 \text{ eV/\AA}$ 。采用上述参数进行几何优化后的铁晶体的晶格常数为 $2.812 \text{ \AA}$, 与试验值($2.866 \text{ \AA}$)十分相近, 说明了所设定计算参数是可靠的。

选用最简单的低指数 Fe (100) 表面模拟钢筋表面, 基于优化后的铁晶体构建含 5 个原子层的 (4×4) Fe (100) 表面, 为避免周期性结构带来的影响, 在相邻层板间设置了 $15 \text{ \AA}$ 真空层, 如图 1a 所示。进一步地, 分别将氯离子和硫酸根离子吸附在干净 Fe (100) 表面上进行几何优化, 从而构建预吸附氯离子和硫酸根离子的 Fe (100) 表面, 构型分别如图 1b 和图 1c 所示。基于此, 分别模拟混凝土中的致钝物质 (CaOH^+ 、 OH^-) 在干净 Fe (100) 表面、预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面和预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面的吸附, 从而研究腐蚀性物质对致钝物质和钢筋表面相互作用的影响, 进而对比分析 Cl^- 和 SO_4^{2-} 引起钢筋腐蚀机理的差异。

吸附能的计算公式如式(1)所示:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/surface}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{surface}}) \quad (1)$$

式中: E_{ads} 为吸附能, 其值越负说明吸附物质在表面的吸附作用越强; E_{surface} 为表面模型的能量, 其中包括干净 Fe (100) 表面模型、预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面模型和预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面模型; $E_{\text{adsorbate}}$ 为吸附物质的能量, 即: CaOH^+ 或 OH^- 的能量; $E_{\text{adsorbate/surface}}$ 为吸附物质吸附在表面模型的总能量。

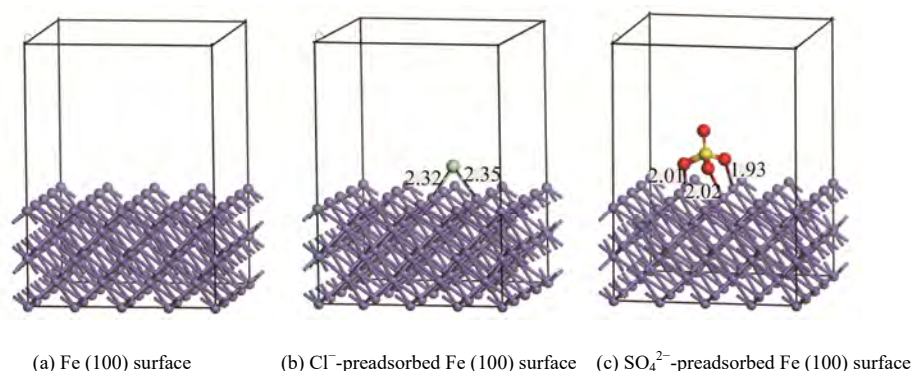


图 1 模拟钢筋表面

Fig. 1 Simulation surface of steel bar

2 结果与讨论

2.1 腐蚀性离子侵蚀下模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀的电化学行为

钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、含氯离子的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液以及含硫酸根离子的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的开路电

位随时间的变化如图 2 所示。由图 2 可见, 钢筋在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液和含 0.04 mol/L NaCl 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的开路电位均随时间的推移往正向移动, 但含氯离子的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中钢筋的开路电位相较于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的更负, 说明氯离子的存在增大了钢筋在混凝土模拟孔隙液中的腐蚀倾向。而钢

筋在含 0.04 mol/L Na_2SO_4 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的开路电位随时间呈现先上升后下降的趋势, 说明钢筋在含硫酸根离子的混凝土模拟孔隙液中的钝化不稳定, 相较于含氯离子混凝土模拟孔隙液中的钢筋更容易发生腐蚀。

图 3 为不同混凝土模拟孔隙液中钢筋浸泡 12 d 的线性极化曲线。由图 3 可见, 含腐蚀性离子的溶液中钢筋自腐蚀电位均负于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的, 且含硫酸根离子溶液中的钢筋自腐蚀电位最负, 这与开路电位的结果一致。进一步地, 分别对图 3 中的极化曲线进行 R_p 拟合, 得到相应的极化电阻 R_p , 如表 1 所示。由此可见, 在含硫酸根离子溶液中钢筋的极化电阻最小, 表明相较于氯离子, 混凝土模拟孔隙液中硫酸根离子的存在更易于钢筋腐蚀电流的流动。

利用如图 4 所示的等效电路对在 3 种溶液中浸泡不同时间的钢筋交流阻抗曲线进行拟合。图 4 中: R_s 为模拟混凝土孔隙液电阻; R_{ct} 为钢筋钝化膜的膜层电阻; 恒相位元件(CPE)为用来代替理想电容元件的常相位角元件, 其阻抗可用式(1)表示; 拟合出的电荷转移电阻 R_{ct} 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在 3 种混凝土模拟孔隙液中钢筋的电荷转移电阻基本上均随浸泡时间的增大而增大, 说明在 3 种混凝土模拟孔隙液中钢筋的抗腐蚀性相较于初始时刻均有所提升。

$$Z_{\text{CPE}} = 1 / Y_0(j\omega)^n \quad (2)$$

式中: Z_{CPE} 为常相位角元件; Y_0 为与电容成正比例的参数; j 为虚数单位($j^2 = -1$); ω 为角频率; n 为弥散指数, 通常表示与理想电容的偏离程度($0 \leq n \leq 1$, 当 $n=1$ 时, CPE 为理想电容)。

表 1 不同混凝土模拟孔隙液中钢筋浸泡 12 d 的极化电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Table 1 Polarization resistance (R_p) of steel bar immersed 12d in different simulated concrete solutions ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with 0.04 mol/L NaCl	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with 0.04 mol/L Na_2SO_4
2.37×10^6	1.85×10^6	8 793.8

图 6 为钢筋在不同混凝土模拟孔隙液中浸泡 12 d 的电化学阻抗 Nyquist 谱。从图 6 可以看出, 钢筋在含硫酸根离子溶液中低频区的容抗弧半径最小, 含氯离子溶液中的次之, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的最大, 说明腐蚀性离子的存在均加剧了钢筋的腐蚀, 且硫酸根离子对钢筋腐蚀的促进作用强于氯离子。表 2 显示了不同混凝土孔隙液中浸泡 12 d 后的钢筋电化学阻抗谱等效电路各元件拟合参数, 从表 2 可知, 相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 含腐蚀性离子的溶液中拟合得到的 R_{ct} 更小, Y_0 更大, 说明腐蚀性离子的存在均不利于钢筋钝化膜的形成, 使得钢筋抗腐蚀性

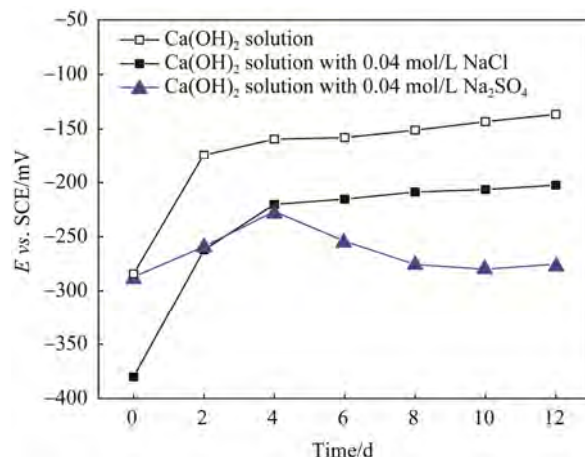
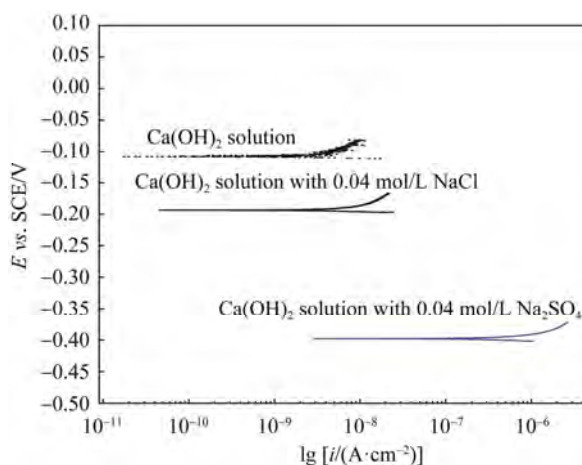


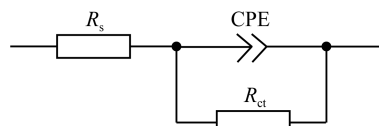
图 2 不同混凝土模拟孔隙液中钢筋开路电位随时间的变化
Fig. 2 Open circuit potential of steel bars in different simulated concrete solutions with time



Note: i is corrosion current density

图 3 不同混凝土模拟孔隙液中钢筋浸泡 12 d 的线性极化曲线

Fig. 3 Linear polarization curve of the steel bars immersed 12 d in different simulated concrete solutions



Note: R_s is solution resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; CPE is constant phase element.

图 4 等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit diagram

能降低。此外, 在含硫酸根离子溶液中钢筋的 R_{ct} 小于含氯离子溶液中的, 说明硫酸根离子对钢筋钝化过程的抑制作用更为明显。由此可见, 电化学结果均表明了硫酸根离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋的侵蚀性强于氯离子。

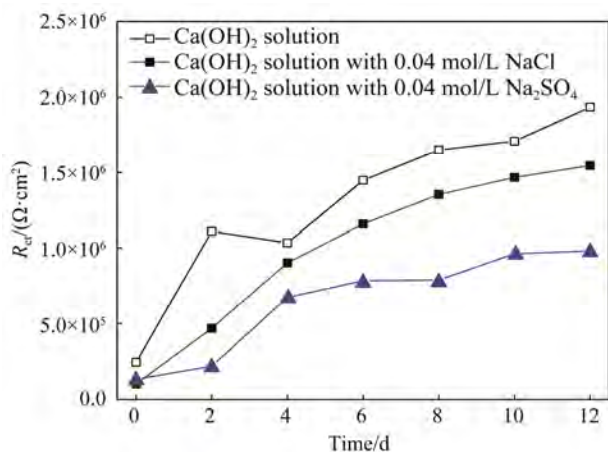
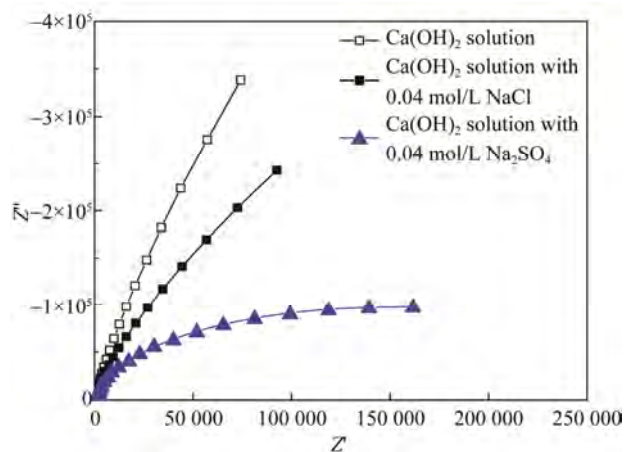


图 5 不同混凝土模拟孔隙液中钢筋电荷转移电阻随时间的变化

Fig. 5 Charge transfer resistance (R_{ct}) of steel bar in different simulated concrete solutions with time



Note: Z'' is imaginary part of impedance; Z' is real part of impedance.

图 6 不同混凝土模拟孔隙液中钢筋浸泡 12 d 的电化学阻抗 Nyquist 谱

Fig. 6 Nyquist plot of steel bar immersed 12 d in different simulated concrete solutions

表 2 不同混凝土孔隙液中钢筋电化学阻抗谱等效电路各元件拟合参数(浸泡 12 d)

Table 2 Fitting parameters of steel bar by equivalent in different simulated concrete solutions circuit (Immersed 12 d)

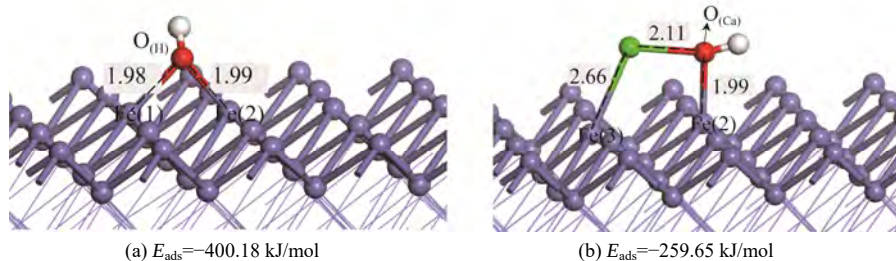
Solution	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE	
			$Y/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n
Sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution	58.61	3.10×10^6	3.53×10^5	0.92
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with 0.04 mol/L NaCl	35.19	1.56×10^6	3.85×10^5	0.93
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with 0.04 mol/L Na_2SO_4	18.87	4.71×10^5	3.73×10^5	0.92

Note: n and Y are the parameters associated with CPE.

2.2 基于第一性原理的混凝土孔溶液中钢筋腐蚀机理分析

2.2.1 吸附能和吸附结构变化分析 图 8 为 OH^- 在预吸附 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面上的吸

附构型, 其吸附能分别为 -385.24 kJ/mol 和 -374.25 kJ/mol , 均大于 OH^- 在干净 Fe (100) 表面的吸附能 (-400.18 kJ/mol), 说明 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在 Fe (100) 表面的预吸附均削弱了 OH^- 的后续吸附, 且



Note: E_{ads} is adsorption energy.

图 7 OH^- 、 CaOH^+ 在干净 Fe (100) 表面上的吸附构型

Fig. 7 Configuration of OH^- and CaOH^+ adsorption on clean Fe (100) surface

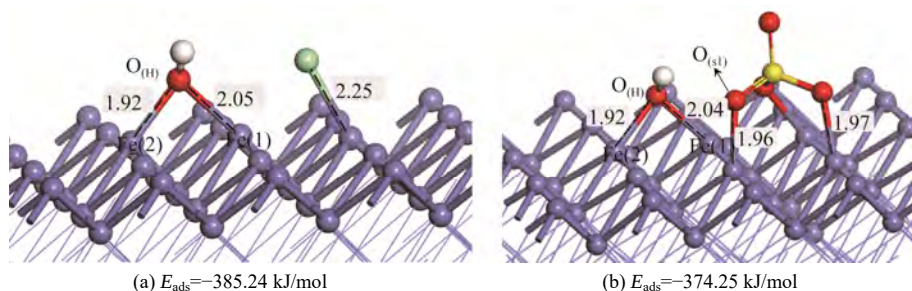


图 8 OH^- 在预吸附 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe (100) 表面上的吸附构型

Fig. 8 Configurations of OH^- adsorption on clean and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ preadsorbed Fe (100) surface

OH^- 在预吸附 Cl^- 的 Fe (100)表面的吸附能略负于其在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面上的吸附能, 说明 SO_4^{2-} 的存在对 OH^- 吸附的抑制作用强于 Cl^- 。除此之外, 对比图 7a、图 8a 和图 8b 中 OH^- 的吸附构型, 可以看到相较于 OH^- 在干净 Fe (100)表面吸附形成 Fe—O 键的键长(1.99 Å), 在预吸附 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe (100)表面上靠近 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe—O 键的键长更长(2.05 Å/2.04 Å), 进一步说明了腐蚀性离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的存在均削弱了 OH^- 和铁表面的相互作用。

图 9 为混凝土中另一种致钝物质 CaOH^+ 在预吸附 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe (100)表面上的吸附构型, 与图 7b 相比, 从吸附能上来看, CaOH^+ 在预吸附 Cl^- 的 Fe(100)表面的吸附能(-277.57 kJ/mol)相较于其在干净 Fe(100)表面的(-259.65 kJ/mol)更负, 说明 Cl^- 的存在未削弱 CaOH^+ 在铁表面上的吸附。而 CaOH^+ 在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面上吸附的吸附能为

-222.38 kJ/mol, 大于-259.65 kJ/mol, 说明 SO_4^{2-} 的存在削弱了 CaOH^+ 在铁表面的吸附。除此之外, 从图 9a 可以看出, CaOH^+ 的后续吸附使得预吸附 Cl^- 的 Fe(100)表面上的 Fe—Cl 键断裂, 说明 CaOH^+ 在铁表面的后续吸附削弱了 Cl^- 的表面 Fe 原子之间的相互作用, 进一步说明了当 CaOH^+ 和 Cl^- 在铁表面上共存时, CaOH^+ 在铁表面吸附的竞争性强于 Cl^- 。而对于 CaOH^+ 在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面的吸附(图 9b), 后续 CaOH^+ 的吸附使得表面上 Fe—O_(sl)键的键长变长, 但并未断裂。此外, 吸附后 CaOH^+ 中的 Ca 原子趋向于与 SO_4^{2-} 中 O_(sl)原子结合, 不与表面 Fe 原子结合, 且 CaOH^+ 中 Ca—O_(Ca)键的键长(2.17 Å)明显大于在干净 Fe(100)表面上的 Ca—O_(Ca)键的键长(2.11 Å), 说明了 SO_4^{2-} 的存在明显改变了 CaOH^+ 的结构, 并阻碍了 CaOH^+ 中 Ca 原子与表面 Fe 原子间的相互作用, 从而影响了 CaOH^+ 在铁表面吸附作用。

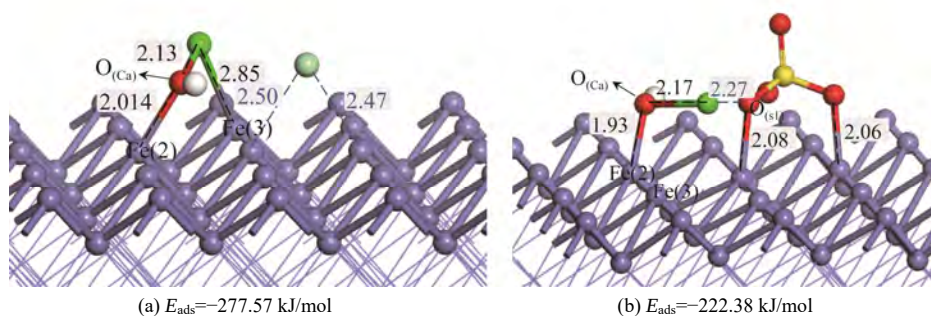
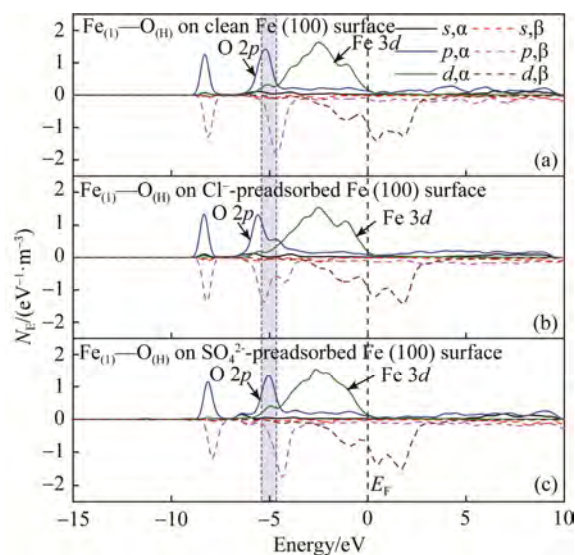


图 9 CaOH^+ 在预吸附 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe (100)表面上的吸附构型

Fig. 9 Configurations of CaOH^+ adsorption on clean and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ preadsorbed Fe (100) surface

2.2.2 态密度和 Mulliken 电荷分析 图 10 为 OH^- 在干净、预吸附 Cl^- 和预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面吸附后 Fe—O_(H)键的态密度, E_F 表示 Fermi 能级。由图 10 可见, O 2p 轨道和 Fe 3d 轨道重叠, 说明 OH^- 在 Fe (100)表面上吸附形成的 Fe—O_(H)键主要由 O 2p 电子态和 Fe 3d 电子态贡献; 在预吸附 Cl^- 的 Fe (100)表面上, -5 eV 附近成键轨道中 Fe 3d 电子态的峰值相较于干净 Fe (100)表面上的更低, 说明 Cl^- 的存在使得 Fe 3d 轨道对 Fe—O_(H)键的贡献降低, 从而削弱了 Fe 原子和 O_(H)原子的成键作用。此外, 在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面上 Fe—O_(H)键的成键轨道相较于在干净 Fe (100)表面上的轻微地向更高能级移动, 说明预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe(100)表面上的 Fe—O_(H)键比干净 Fe(100)表面上的更不稳定。由此可见, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的存在均使得 OH^- 与铁表面 Fe 原子的成键作用变弱。



N_E is density of state; α represents spin-up; β represents spin-down; E_F represents Fermi level.

图 10 OH^- 在干净、预吸附 Cl^- 和预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面吸附后 Fe—O_(H)键的态密度

Fig. 10 Density of state of Fe—O_(H) bond after OH^- adsorption on clean, Cl^- preadsorption and SO_4^{2-} preadsorption Fe (100) surface

图 11 为 CaOH^+ 在干净和预吸附 Cl^- 的态密度。从图 11a 可以发现, CaOH^+ 在干净 Fe (100) 表面吸附后, Ca 原子的 $4s$ 轨道和表面 Fe 原子的 $3d$ 轨道在 -0.7 eV 附近出现了态密度峰重叠, 说明 CaOH^+ 中的 Ca 原子与表面 Fe 原子间具有相互作用; 而由图 11b 可见, CaOH^+ 在预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面吸附后, 在 Fermi 能级附近未发现 Fe $3d$ 轨道和 Ca $4s$ 轨道有明显重叠, 说明 Ca 原子与预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面上的 Fe 原子间的相互作用很小。

除此之外, 通过比较图 11c 和图 11d 可知, 相较于干净 Fe (100) 表面, CaOH^+ 吸附在预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面上的 $\text{Fe}(2)-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 成键轨道在 -5 eV 附近的 Fe $3d$ 和 O $2p$ 态密度峰值均降低, 说明在预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面上 $\text{Fe}(2)-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 的成键作用弱于干净 Fe (100) 表面上的。由此可见, Cl^- 的存在均削弱了 CaOH^+ 中 Ca 原子和 O 原子与表面 Fe 原子间的成键作用, 从而抑制了 CaOH^+ 在铁表面上的吸附。

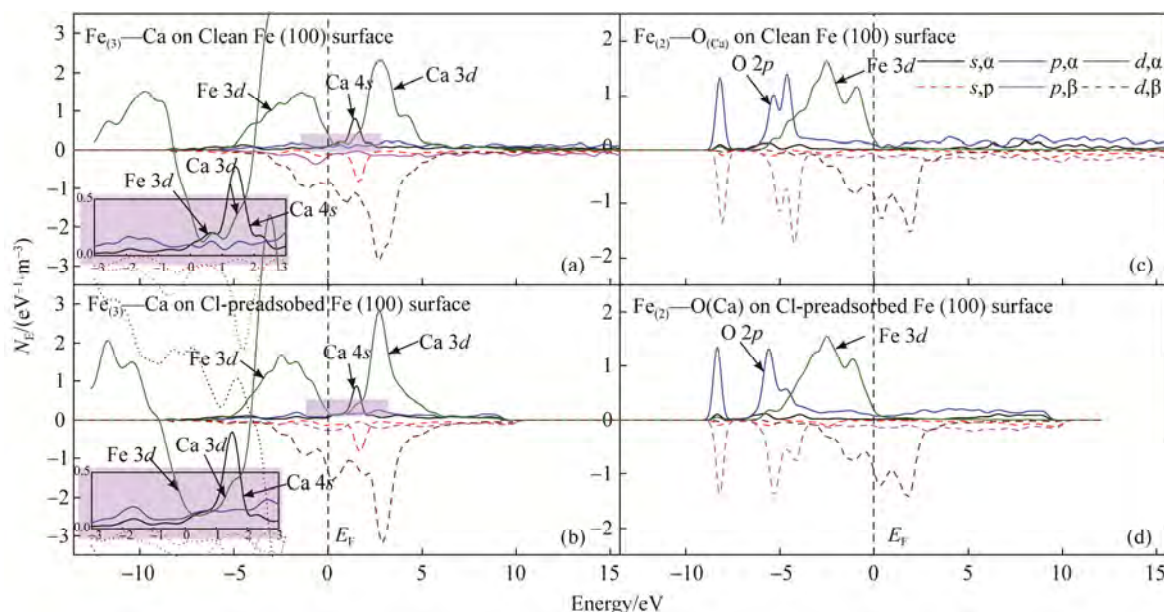


图 11 CaOH^+ 在干净和预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面吸附后 $\text{Fe}-\text{Ca}$ 键和 $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键的态密度

Fig. 11 Density of state of $\text{Fe}-\text{Ca}$ and $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ bonds after CaOH^+ adsorption on clean and Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface

CaOH^+ 在干净和预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面吸附后 $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键的态密度如图 12 所示, 由图 12 可以看出, 相较于干净 Fe (100) 表面, 预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面上 $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键在 $-6.5 \sim -4$ eV 范围内的成键态明显变弱, $-4 \sim 0.3$ eV 范围内的反键态变强, 说明在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面上 $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键的稳定性比干净 Fe (100) 表面上的更弱。此外, 进一步分析了 CaOH^+ 吸附后 Ca 原子与 $\text{O}_{(\text{Ca})}$ 原子以及 SO_4^{2-} 中 $\text{O}_{(\text{S1})}$ 原子的态密度, 如图 13 所示。从图 13a 可以看到, 在 $5 \sim 7$ eV 范围内, $\text{O}_{(\text{S1})}$ $2p$ 轨道和 Ca $3d$ 轨道有重叠, 说明 CaOH^+ 中的 Ca 原子与 SO_4^{2-} 中的 $\text{O}_{(\text{S1})}$ 原子发生了相互作用。另外, 从图 13b 和图 13c 可以看到, 吸附后 $\text{Ca}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键的成键轨道所处的最高能级为 0.3 eV, 比吸附前的 $(-0.2$ eV) 要高, 进一步说明 SO_4^{2-} 的作用降低了 $\text{Ca}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键的稳定性;

为了进一步对比 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对钢筋钝化过程抑制作用的强弱, 分别分析了致钝物质 (OH^- 和 CaOH^+) 在干净 Fe (100) 表面、预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100)

表面的 Mulliken 电荷变化情况。表 3 显示了 OH^- 在干净 Fe (100) 表面、预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面的 Mulliken 电荷, 由此可见, OH^- 在干净 Fe (100) 表面上吸附后所带电荷量为 -6.57×10^{-20} C, 其绝对值略大于 OH^- 在预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面上吸附后所带的电荷量 (-6.41×10^{-20} C), 说明 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的存在均轻微地减小了 OH^- 从铁表面得到的电子数。

此外, OH^- 吸附前后干净 Fe (100) 表面和预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面 Fe 原子的 Mulliken 电荷数直接反映了铁表面的得失电子情况, 如表 4 所示, 从表中可见, OH^- 在 3 种表面上吸附后, 主要与 OH^- 发生作用的 $\text{Fe}(1)$ 和 $\text{Fe}(2)$ 原子的电荷数均增加, 表现为失电子; 对于 $\text{Fe}(1)$ 原子而言, 其在干净 Fe (100) 表面的正电荷量增加量最多 (3.52×10^{-20} C), 在预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表面的正电荷量增加量次之 (3.20×10^{-20} C), 在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100) 表面的正电荷量增加量最少 (1.76×10^{-20} C); 而对于 $\text{Fe}(2)$ 原子而言, 其在干净 Fe (100) 表面和预吸附 Cl^- 的 Fe (100) 表

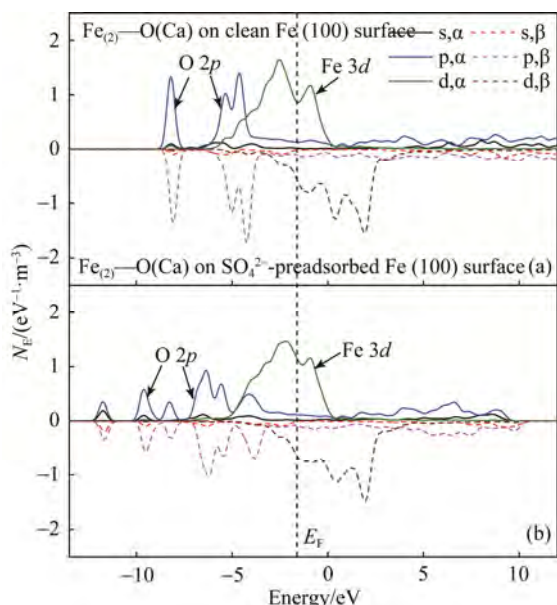


图 12 CaOH^+ 在干净和预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面吸附后 $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ 键的态密度

Fig. 12 Density of state of $\text{Fe}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ bond after CaOH^+ adsorption on clean and SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface

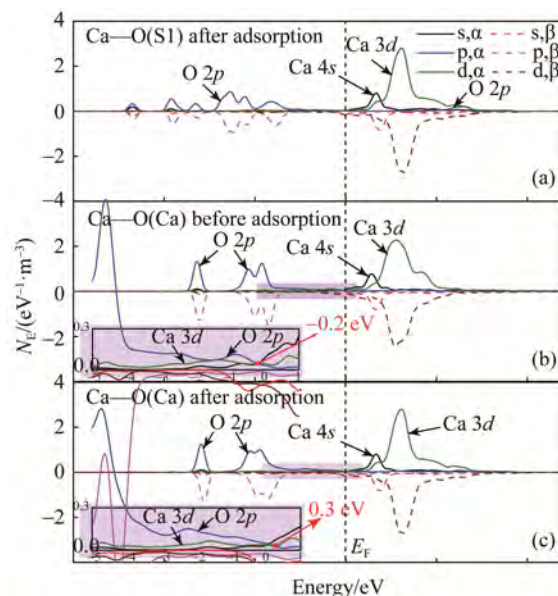


图 13 CaOH^+ 在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面吸附后 Ca 原子与 $\text{O}_{(\text{Ca})}$ 和 $\text{O}_{(\text{S1})}$ 原子的态密度

Fig. 13 Density of state of $\text{Ca}-\text{O}_{(\text{Ca})}$ and $\text{Ca}-\text{O}_{(\text{S})}$ bond after CaOH^+ adsorption on SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface

表 3 OH^- 在干净 Fe (100)表面和预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面的 Mulliken 电荷
Table 3 Mulliken charges of OH^- on clean, Cl^- -preadsorption and SO_4^{2-} -preadsorption Fe (100) surface

Atom	Surface	s	p	d	Total	Charge $\times 10^{20}/\text{C}$
$\text{O}_{(\text{H})}$	Clean Fe (100) surface	1.86	4.93	0.00	6.79	-12.66
	Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface	1.85	4.94	0.00	6.79	-12.66
	SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface	1.86	4.93	0.00	6.79	-12.66
H	Clean Fe (100) surface	0.62	0.00	0.00	0.62	6.09
	Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface	0.61	0.00	0.00	0.61	6.25
	SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface	0.61	0.00	0.00	0.61	6.25
OH^-	Clean Fe (100) surface					-6.57
	Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface					-6.41
	SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface					-6.41

Atomic label is shown in Fig. 8.

面的正电荷量增加量相同($3.69 \times 10^{-20} \text{ C}$),而在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面的正电荷量增加量($3.36 \times 10^{-20} \text{ C}$)略低于其他 2 个表面。由此可见, SO_4^{2-} 对 OH^- 与表面 Fe 原子之间电荷转移的抑制作用强于 Cl^- 。除此之外, OH^- 吸附前后 Cl 原子和 $\text{O}_{(\text{S1})}$ 原子的电荷数变化不大,说明 Cl^- 和 SO_4^{2-} 与后续吸附的 OH^- 之间几乎没有电荷转移,因此可以推断 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 OH^- 与铁表面作用的抑制主要来源于它们在铁表面的物理竞争作用, SO_4^{2-} 相比于 Cl^- 在 Fe (100)表面可占据较多的吸附位,所以 SO_4^{2-} 对后续 OH^- 在 Fe (100)表面吸附的抑制作用更强。

表 5 显示了 CaOH^+ 在干净 Fe (100)表面和预吸附

Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面的 Mulliken 电荷,由文献[15]可知, CaOH^+ 与 3 种铁表面作用时, $\text{O}_{(\text{Ca})}$ 原子主要从表面 Fe 原子中得电子, Ca 主要向表面 Fe 原子贡献电子,从表 5 可以看到, $\text{O}_{(\text{Ca})}$ 原子在预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面的电荷量为 $-13.14 \times 10^{-20} \text{ C}$,绝对值小于其在干净 Fe (100)表面的电荷量 ($-13.94 \times 10^{-20} \text{ C}$),说明在预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面上 $\text{O}_{(\text{Ca})}$ 原子得到的电子数更少;此外, Ca 原子在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面的电荷量($20.67 \times 10^{-20} \text{ C}$)均大于其在吸附 Cl^- 的 Fe (100)表面和干净 Fe (100)表面的电荷量,说明 Ca 原子在预吸附 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面上失去的电子数最多。

表 4 OH⁻吸附前后干净 Fe (100)表面和预吸附 Cl⁻或 SO₄²⁻的 Fe (100)表面 Cl、O_(S1)和 Fe 原子的 Mulliken 电荷
 Table 4 Mulliken charges of Cl, O_(S1) and Fe atoms of clean, Cl⁻-preadsorption and SO₄²⁻-preadsorption Fe (100) surface before and after OH⁻ adsorption

Atom	Surface	Charge×10 ²⁰ /C		Charge change×10 ²⁰ /C
		Before adsorption	After adsorption	
Cl	Cl ⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	-4.33	-4.49	-0.16
O _(S1)	SO ₄ ²⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	-12.98	-13.14	-0.16
Fe ₍₁₎	Clean Fe (100) surface	0.32	3.85	3.52
	Cl ⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	0.80	4.01	3.20
	SO ₄ ²⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	4.97	6.73	1.76
Fe ₍₂₎	Clean Fe (100) surface	0.48	4.17	3.69
	Cl ⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	0.64	4.33	3.69
	SO ₄ ²⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	0.96	4.33	3.36

Atomic label is shown in Fig. 8.

表 5 CaOH⁺在干净 Fe (100)表面和预吸附 Cl⁻或 SO₄²⁻的 Fe (100)表面的 Mulliken 电荷
 Table 5 Mulliken charges of OH⁻ on clean, Cl⁻-preadsorption and SO₄²⁻-preadsorption Fe (100) surface

Atom	Surface	s	p	d	Total	Charge×10 ²⁰ /C
O _(Ca)	Clean Fe (100) surface	1.84	5.03	0.00	6.87	-13.94
	Cl ⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	1.84	4.98	0.00	6.82	-13.14
	SO ₄ ²⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	1.85	4.97	0.00	6.82	-13.14
Ca	Clean Fe (100) surface	2.24	5.99	0.59	8.81	19.07
	Cl ⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	2.22	5.99	0.59	8.79	19.39
	SO ₄ ²⁻ -preadsorbed Fe (100) surface	2.15	5.99	0.57	8.71	20.67
CaOH ⁺	Clean Fe (100) surface					11.38
	Cl ⁻ -preadsorbed Fe (100) surface					12.34
	SO ₄ ²⁻ -preadsorbed Fe (100) surface					13.14

Atomic label is shown in Fig. 9.

要比较 CaOH⁺与 3 种表面的电荷转移情况, 还需进一步分析与 CaOH⁺作用的表面 Fe 原子吸附前后的电荷变化, 如表 6 所示, 对于主要与 O_(Ca)原子作用的表面 Fe(2)原子, 其在预吸附 SO₄²⁻的 Fe (100)表面正电荷量增加量最少(1.28×10⁻²⁰ C), 而在预吸附 Cl⁻的 Fe (100)表面上的正电荷量增加量最多(2.72×10⁻²⁰ C)。由此可见, 虽然吸附后 O_(Ca)在预吸附 Cl⁻和 SO₄²⁻的 Fe (100)表面上的电荷数相同, 但预吸附 Cl⁻的 Fe (100)表面上 Fe(2)原子失去的电子数比干净 Fe(100)表面上的更多, 说明预吸附 Cl⁻的 Fe (100)表面发生了更明显的氧化(钝化)。因此, Cl⁻的存在并未削弱因 CaOH⁺中 O_(Ca)原子与表面 Fe 原子间相互作用产生的钝化; 而预吸附 SO₄²⁻的 Fe (100)表面 Fe(2)原子的失电子数相较于干净 Fe (100)表面明显减少, 说明 SO₄²⁻的存在削弱了 O_(Ca)和 Fe 原子间的相互作用所产生的钝化。

此外, 如表 6 所示, 对于主要与 CaOH⁺中 Ca 原子作用的 Fe(3)原子, 其在干净 Fe (100)表面上的负电荷量增加量最多(-8.01×10⁻²⁰ C), 在预吸附 Cl⁻的 Fe

(100)表面上负电荷量增加量次之(-5.61×10⁻²⁰ C), 在预吸附 SO₄²⁻的 Fe (100)表面上的负电荷量增加量最少(-3.52×10⁻²⁰ C), 说明 Cl⁻和 SO₄²⁻的存在均减少了 CaOH⁺中 Ca 原子向表面 Fe 原子贡献的电子数, 并且 SO₄²⁻对贡献电子数量的减少幅度更大, 说明 SO₄²⁻对 CaOH⁺中 Ca 原子与表面 Fe(3)原子相互作用的抑制强于 Cl⁻。值得一提的是, 虽然在预吸附 SO₄²⁻的 Fe (100)表面上 Fe(3)原子得到的电子数最少, 但从表 5 得知, Ca 原子失去的电子数却是最多的, 这是由于 Ca 原子与 SO₄²⁻中的 O_(S1)原子也发生了电子转移, 进一步证明了 SO₄²⁻中 O_(S1)与 CaOH⁺中的 Ca 具有相互作用, 从而削弱了 Ca 与表面 Fe 原子之间的相互作用。

综上所述, 基于 DFT 模拟证明了 SO₄²⁻的存在对 OH⁻、CaOH⁺与 Fe (100)表面间相互作用的抑制均强于 Cl⁻, 从原子层面解释了电化学结果中钢筋在含 SO₄²⁻模拟混凝土孔隙液中相较于在含 Cl⁻模拟混凝土孔隙液中更容易发生腐蚀的原因。因此, 在混凝土材料的抗腐蚀调控中除了注重氯盐侵蚀下的钢筋防腐之外, 硫酸盐侵蚀造成的钢筋腐蚀也不能忽视。

表 6 CaOH^+ 吸附前后干净 Fe (100)表面和预吸附 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的 Fe (100)表面 Fe 原子的 Mulliken 电荷Table 6 Mulliken charges of Fe atoms of clean, Cl^- -preadsorption and SO_4^{2-} -preadsorption Fe (100) surface before and after CaOH^+ adsorption

Atom	Surface	Charge $\times 10^{20}/\text{C}$		Charge change $\times 10^{20}/\text{C}$
		Before adsorption	After adsorption	
Cl	Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface	-4.33	-5.77	-1.44
$\text{O}_{(\text{S1})}$	SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface	-12.98	-13.94	-0.96
Fe(2)	Clean Fe (100) surface	0.32	2.24	1.92
	Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface	0.64	3.36	2.72
	SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface	0.64	1.92	1.28
Fe(3)	Clean Fe (100) surface	0.48	-7.53	-8.01
	Cl^- -preadsorbed Fe (100) surface	1.44	-4.17	-5.61
	SO_4^{2-} -preadsorbed Fe (100) surface	0.64	-2.88	-3.52

Atomic label is shown in Fig. 9.

3 结论

1) 相较于氯离子侵蚀, 硫酸根离子侵蚀下混凝土孔溶液中钢筋的腐蚀电位和极化电阻更低, 说明硫酸根离子具有更强的侵蚀性。

2) SO_4^{2-} 和 Cl^- 均抑制了混凝土中致钝物质 OH^- 与钢筋表面的相互作用, 并且这种抑制作用主要来源于腐蚀性离子与致钝物质之间的物理竞争作用, 其中 SO_4^{2-} 对 OH^- 在钢筋表面反应的抑制作用略强于 Cl^- 。

3) SO_4^{2-} 促进 CaOH^+ 中的 Ca-OH 键伸长, Ca 趋向于与 SO_4^{2-} 结合, 从而阻碍了 Ca 与表面 Fe 原子的直接作用, 并且削弱了 CaOH^+ 中 OH 与铁表面的相互作用, 明显阻止了 CaOH^+ 在钢筋表面的完整吸附, 而 Cl^- 主要减小了 CaOH^+ 整体与表面 Fe 原子间的电荷转移, 对 CaOH^+ 本身的结构影响不大, 说明 SO_4^{2-} 对 CaOH^+ 在钢筋表面反应的抑制作用明显强于 Cl^- 。

4) SO_4^{2-} 对混凝土中的致钝物质 CaOH^+ 和 OH^- 在钢筋表面反应的抑制作用均强于 Cl^- , 这是 SO_4^{2-} 相较于 Cl^- 对混凝土中的钢筋更具有侵蚀性的原因之一。

参考文献:

- [1] JEE A A, PRADHAN B. Long term effect of chloride and sulfates concentration, and cation allied with sulfates on corrosion performance of steel-reinforced in concrete[J]. J Build Eng, 2022, 56: 104813.
- [2] 张俊喜, 易博, 林德源, 等. 盐渍土环境下钢筋混凝土腐蚀的电化学研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(2): 390–396.
ZHANG Junxi, YI Bo, LIN Deyuan, et al. J Build Mater (in Chinese), 2016, 19(2): 390–396.
- [3] 张敬书, 张银华, 冯立平, 等. 硫酸盐环境下混凝土抗压强度耐蚀系数研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(3): 369–377.
ZHANG Jingshu, ZHANG Yinhua, FENG Liping, et al. J Build Mater

(in Chinese), 2014, 17(3): 369–377.

- [4] 李恺强, 杨璐嘉, 徐云泽, 等. SO_4^{2-} 对模拟孔隙液中 Q235B 钢筋腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(4): 457–468.
LI Kaiqiang, YANG Lujia, XU Yunze, et al. Acta Metall Sin (in Chinese), 2019, 55(4): 457–468.
- [5] ABD EL HALEEM S M, ABD EL WANEES S, BAHGAT A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions[J]. Corros Sci, 2013, 75: 1–15.
- [6] ABD EL WANEES S, BAHGAT RADWAN A, ALSHARIF M A, et al. Initiation and inhibition of pitting corrosion on reinforcing steel under natural corrosion conditions[J]. Mater Chem Phys, 2017, 190: 79–95.
- [7] AL-TAYYIB A J, SHAMIM KHAN M. Effect of sulfate ions on the corrosion of rebars embedded in concrete[J]. Cem Concr Compos, 1991, 13(2): 123–127.
- [8] AL-AMOUDI O S B, RASHEEDUZZAFAR A A, MASLEHUDDIN M, et al. Influence of sulfate ions on chloride-induced reinforcement corrosion in portland and blended cement concretes[J]. Cem Concr Aggr, 1994, 16(1): 3–11.
- [9] CHEN Z, YI C, BINDIGANAVILE V. Investigating the two-dimensional diffusion-reaction behaviour of sulphate ions in cement-based systems[J]. Constr Build Mater, 2018, 187: 791–802.
- [10] 左晓宝, 孙伟. 硫酸盐侵蚀下的混凝土损伤破坏全过程[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1063–1067.
ZUO Xiaobao, SUN Wei, J Chin Ceram Soc, 2009, 37(7): 1063–1067.
- [11] GHODS P, ISGOR O B, MCRAE G A, et al. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions[J]. Corros Sci, 2010, 52(5): 1649–1659.
- [12] LIU G, ZHANG Y, NI Z, et al. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution[J]. Constr Build Mater, 2016, 115: 1–5.
- [13] BALUSAMY T, NISHIMURA T. In-situ monitoring of local corrosion process of scratched epoxy coated carbon steel in simulated pore solution containing varying percentage of chloride ions by localized electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochim Acta, 2016, 199: 305–313.
- [14] ABD EL HALEEM S M, ABD EL WANEES S, ABD EL AAL E E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of

- reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(2): 292–302.
- [15] CHEN Z, NONG Y, CHEN Y, et al. Study on the adsorption of OH^- and CaOH^+ on Fe (100) surface and their effect on passivation of steel bar: Experiments and DFT modelling[J]. *Corros Sci*, 2020, 174: 108804.
- [16] 刘国建, 朱航, 张云升, 等. 混凝土孔溶液中不同侵蚀离子对钢筋的腐蚀行为[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(2): 413–419.
LIU Guojian, ZHU Hang, ZHANG Yunsheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(2): 413–419.
- [17] LIU M, JIN Y, PAN J, et al. Co-adsorption of H_2O , OH^- , and Cl^- on aluminum and intermetallic surfaces and its effects on the work function studied by DFT calculations[J]. *Molecules*, 2019, 24(23): 4284.
- [18] HU J, WANG C, HE S, et al. A DFT-based model on the adsorption behavior of H_2O , H^+ , Cl^- , and OH^- on clean and Cr-doped Fe(110) planes[J]. *Coatings*, 2018, 8(2): 51.
- [19] YIN X, WANG H, SUN S, et al. Comparative study on the adsorption behaviors of O and Cl on Fe(110) surfaces with different Cr content[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 24: 101122.
- [20] TAYLOR C D, LI S, SAMIN A J. Oxidation versus salt-film formation: Competitive adsorption on a series of metals from first-principles[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 269: 93–101.
- [21] CHEVARY J A, VOSKO S H, JACKSON K A, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [22] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892–7895.