

钢筋在水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的腐蚀行为

莫耀鸿¹, 刘剑辉¹, 刘乐平³, 陈 正¹, 史才军²

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082; 3. 南宁师范大学化学与材料学院, 南宁 530001)

摘 要: 研究了水泥-蔗渣灰(SCBA)-矿粉(BFS)三元胶凝材料组成对海砂砂浆中钢筋交流阻抗谱、开路电位和腐蚀电流密度的影响, 同时测定了砂浆的氯离子含量、pH 值和水化产物。结果表明: 随着蔗渣灰掺量增加, 钢筋的腐蚀速率和 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值增大。随着矿粉掺量的增加, 钢筋的腐蚀速率明显减小, $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值在养护早期增大, 28 d 后略微减小。复掺 15% 蔗渣灰和 15% 矿粉时两者具有较好的协同作用, 有效增大了保护层电阻和电荷转移电阻, 提高了钝化膜的稳定性, 使砂浆中的钢筋腐蚀速率相比参照组降低了 31.86%, 其钢筋的抗腐蚀能力最佳。

关键词: 蔗渣灰; 矿粉; 海砂; 氯离子结合; 钢筋腐蚀

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2792-13

网络出版时间: 2023-09-28



Corrosion Behavior of Steel in Cement-Bagasse Ash-Slag Sea-Sand Mortar

MO Yaohong¹, LIU Jianhui¹, LIU Leping³, CHEN Zheng¹, SHI Caijun²

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, China)

Abstract: Effect of cement mixture containing bagasse ash (SCBA) and slag (BFS) on the corrosion properties of steel in sea-sand mortar was investigated. The electrochemical impedance spectra, open circuit potential, and corrosion current density of steel were determined, and the chloride ions content, pH value and hydration products were measured. The results show that an increase in bagasse ash content leads to an increase in the corrosion rate of steel and $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ value. However, an increase in slag content can reduce the corrosion rate of steel, and cause that the $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ value initially increases and slightly decreases after 28 d. The addition of 15% bagasse ash and 15% slag has a positive synergistic effect, effectively increasing the resistance of mortar protective layer and charge transfer resistance, improving the stability of the passivation film, and reducing the corrosion rate of steel in the mortar by 31.86%, compared to the reference group. The optimum corrosion resistance of the steel can be obtained. It is indicated that the use of a cement mixture containing bagasse ash and slag can effectively improve the corrosion resistance of steel in sea-sand mortar.

Keywords: bagasse ash; slag; sea-sand; chloride binding; steel corrosion

近年来, 随着中国工程建设的高速发展, 河砂资源消耗严重。海砂与河砂性质相似, 采用海砂取代河砂制备混凝土, 可以降低成本, 改善河砂资源短缺的问题。但海砂表面存在着大量氯离子^[1], 会加速混凝土中钢筋的腐蚀, 导致钢筋锈蚀发生在钝化膜形成之前。然而, 有学者研究发现^[2-3], 当海水

海砂混凝土内部结构较为密实时, 外部的氧气和水分难以渗透到内部, 为混凝土中的钢筋提供一个相对稳定的环境, 降低了氯离子对钢筋腐蚀的影响。

采用辅助胶凝材料(SCMs)可以细化孔隙结构, 显著提高混凝土的密实度和耐久性能, 使建筑物具有更长久的服役寿命。研究表明, 矿粉和粉煤灰可

收稿日期: 2023-05-07。 修订日期: 2023-06-25。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52208237)。

第一作者: 莫耀鸿(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

刘剑辉(1992—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-07. Revised date: 2023-06-25.

First author: MO Yaohong (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1010618953@qq.com

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

LIU Jianhui (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cshi@hnn.edu.cn; liujianhui@gxu.edu.cn

以增强水泥浆体的氯离子结合能力, 同时改善孔隙结构, 阻碍氯离子的扩散过程, 从而有效降低钢筋的腐蚀速率, 提高钢筋混凝土结构的耐久性^[4-6]。而硅灰主要是通过细化微观结构来提高水泥基材料中钢筋的长期抗锈蚀性能^[7-8]。中国甘蔗产量位居世界第 3, 蔗糖生产过程中会产生大量的甘蔗渣灰。蔗渣灰中含有大量无定形二氧化硅, 可用作 SCMs^[9]。Gromboni 等^[10]研究发现, 含有蔗渣灰的砂浆具有更好的钝化性能。Franco-Luján 等^[11]研究表明, 蔗渣灰对抵抗钢筋锈蚀有着积极作用。但蔗渣灰中的铝相较少, 加入矿粉能提高水泥基材料的氯离子结合能力, 因此可以弥补蔗渣灰的不足。

基于此, 通过单纯型重心设计法建立水泥-蔗渣灰-矿粉胶凝组成与性能间的关系, 得到材料组成对海砂砂浆 pH 值、氯离子结合能力、水化产物、交流阻抗谱、开路电位和腐蚀电流密度的影响, 探究海砂砂浆中钢筋腐蚀与钝化的过程。本研究成果能为蔗渣灰在钢筋混凝土结构的耐久性设计中提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 原材料

使用的胶凝材料包括 P·I 42.5 基准水泥、蔗渣

灰和矿粉。蔗渣灰来源于广西某糖厂, 呈黑色且含有较多有机物。使用前将蔗渣灰在 700 °C 煅烧 2 h 以减少有机物并进一步提高其活性^[12]; 煅烧后的蔗渣灰通过 300 μm 的筛子进行筛分, 以去除大颗粒杂质; 然后用球磨机以 50 r/min 的速度研磨 120 min。水泥、矿粉和研磨后蔗渣灰比表面积分别为 0.355、1.679 m²/g 和 0.632 m²/g。基准水泥、矿粉、蔗渣灰的粒径分布与化学组成如图 1 和表 1 所示。

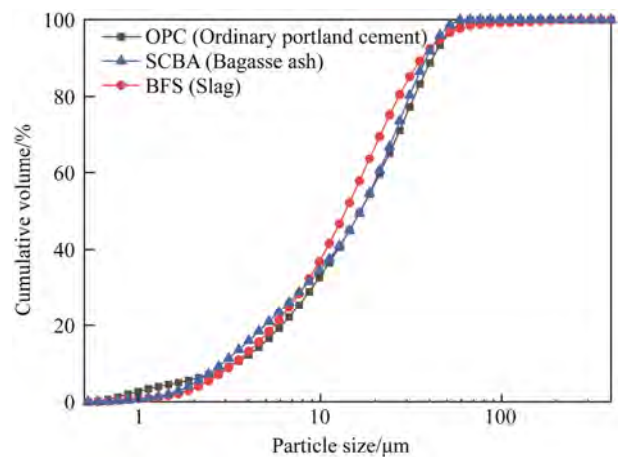


图 1 水泥、蔗渣灰和矿粉的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of cement, slag and bagasse ash

表 1 水泥、蔗渣灰、矿粉化学成分表

Table 1 Chemical composition of cement, slag and bagasse ash

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Cl	P ₂ O ₅	N ₂ O
OPC	20.58	4.97	3.76	63.57	2.29	2.00	0	0.03	0	0.53
SCBA	48.03	2.40	2.46	25.57	2.16	5.58	7.38	1.78	4.04	0.34
BFS	28.60	12.10	0.29	39.90	7.21	2.24	0.40	0.03	0	0

w is mass fraction.

海砂来自广西钦州, 海砂细度模数为 1.9, 吸水率为 3.4%, 氯离子含量为 0.07%。拌合水为饮用自来水。减水剂为聚羧酸高性能减水剂, 其中固含量为 40%。为消除部分气泡, 各配比使用稀释后固含量为 1%的消泡剂。

通过 XRD 对蔗渣灰的组成进行了定量分析, 测试结果如图 2 和表 2 所示。蔗渣灰主要由石英 (SiO₂)、α-硅酸二钙(α-C₂S)、硅酸一钙(CS)、镁黄长石-钙铝黄长石 [Ca₂(Al_{0.5}Mg_{0.75})(Si_{1.75}O₇)]、钾石膏 [K₂Ca(SO₄)₂·H₂O]、氯化钾(KCl)、磷酸铝(AlPO₄)和无定型相组成。

1.2 海砂砂浆制备及养护

海砂砂浆的胶凝材料组成采用单纯型重心设计方

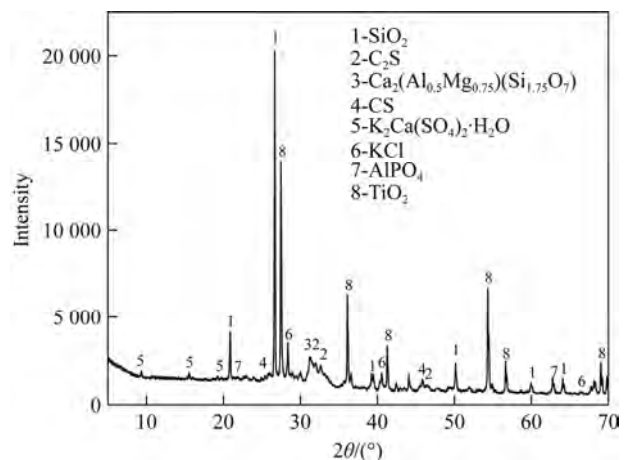


图 2 蔗渣灰 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of bagasse ash

表 2 蔗渣灰的矿物成分表

Table 2 Mineral composition of bagasse ash

w/%

SiO ₂	α -C ₂ S	Ca ₂ (Al _{0.5} Mg _{0.75})(Si _{1.75} O ₇)	CS	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	KCl	AlPO ₄	Amorphous
24.2	20.8	3.4	2.8	5.4	1.5	2.3	39.7

法。如图 3 所示,水泥质量分数的范围为 70%~100%,矿粉为 0~30%,蔗渣灰为 0~30%。配合比如表 3 所示,固定砂胶比为 2,水胶比为 0.35,聚羧酸高性能减水剂用量为胶凝材料质量的 0.5%,消泡剂为胶凝材料质量的 0.03%。

钢筋电极制备:钢筋电极是长为 10 mm,直径为 10 mm 的 HPB300 光圆钢筋;将钢筋一端与铜线焊接,另外一端作为测试面;焊接完成后用环氧树脂浇筑封装在直径 25 mm,高 20 mm 的模具中;测试面需经过 240~1 500 #的水磨砂纸进行打磨,然后采用无水乙醇中清洗后干燥备用。

砂浆试块的制备方法:首先将胶凝材料、海砂充分搅拌 3 min,再缓慢加入水、消泡剂、减水剂慢速搅动 2 min,最后快速搅动 2 min 后浇筑振捣,成型后用薄膜覆盖防止自由水损失,1 d 后脱模放在养护室中养护[养护温度(20±2) °C和湿度 95%以上]。测试 pH 值、氯离子含量和水化产物的试块采取密

封养护;电化学试块在浇筑前将钢筋的测试面朝上,铜线穿过模具底部预留的孔洞,倒置放入模具。

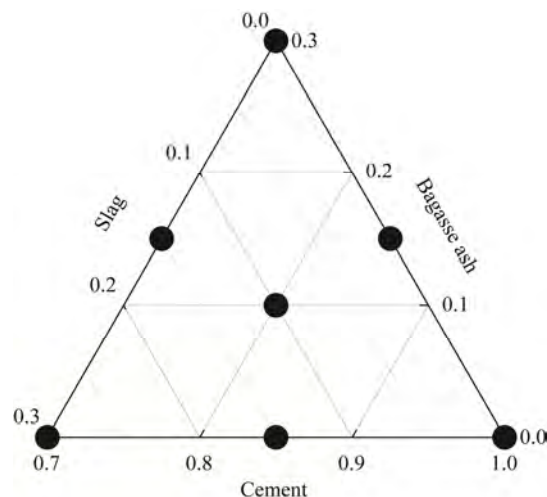


图 3 胶凝材料组成

Fig. 3 Composition of cementitious materials

表 3 海砂砂浆配合比

Table 3 Mix proportions of sea-sand mortar

Specimens	w/%			Sand-binder ratio	Water-binder ratio	w(Water-reducing admixture)/%	w(Defoaming agent)/%
	Cement	SCBA	BFS				
OPC	100	0	0	2	0.35	0.5	0.03
BA15	85	15	0	2	0.35	0.5	0.03
BA30	70	30	0	2	0.35	0.5	0.03
BFS15	85	0	15	2	0.35	0.5	0.03
BFS30	70	0	30	2	0.35	0.5	0.03
BA15BFS15	70	15	15	2	0.35	0.5	0.03
BA10BFS10	80	10	10	2	0.35	0.5	0.03

1.3 方法

1.3.1 pH 值测试 将 3、7、28 d 和 90 d 的砂浆试块破碎磨粉,通过 0.63 mm 的筛后 105 °C 干燥 2 h。然后将样品与去离子水混合,比例为 9 mL/g,搅拌 24 h 后过滤,用 PXSJ-216F 型离子计测量 pH 值。

1.3.2 氯离子含量测试 砂浆中氯离子采用电位滴定法进行滴定,将 3、7、28 d 和 90 d 的试块破碎磨粉,通过 0.63 mm 的筛后 105 °C 干燥 2 h。称取 10 g 粉样置于烧杯中,自由氯离子的测定加入 50 mL 去离子水萃取,总氯离子的测定加入 75 mL 去离子水和 25 mL 稀硝酸(1:1)进行溶解,煮沸并静置 24 h

后进行过滤。采用 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪进行滴定,氯离子含量计算式(1)为:

$$C = \frac{V \times 35.45 \times N}{1000 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为质量百分比表示的氯离子含量; V 为消耗的 AgNO_3 溶液体积, mL; N 为 AgNO_3 溶液浓度, mol/L; m 为粉样质量, g。

1.3.3 热重分析 将 3、7、28 d 和 90 d 的试块破碎后将其放入无水乙醇(7 d)中停止水化,之后在 50 °C 的真空干燥箱中干燥,再将干燥的试样研磨成粉并通过 0.045 mm 筛子筛分。使用热重分析水化产物,

升温速率控制为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$, N_2 为保护气体。

1.3.4 电化学测试 电化学测试试块为直径 100 mm , 高 35 mm 的圆柱体。采用三电极体系测试钢筋的电化学参数, 钢筋电极为工作电极, 阴极导电板为辅助电极, 附加硝酸钾盐桥的饱和甘汞电极为参比电极^[13]。开路电位的测试时间为 60 s ; 开路电位稳定后进行电化学阻抗谱测试, 采用 $0.01\sim 100.00\text{ kHz}$ 的频率范围, 施加 10 mV 的正弦波电位信号, 每个数量级测定 7 个数据点, 共取 49 个对数扫描点, 利用等效电路图拟合得到钢筋的极化电阻 R_p ; 最后进行动电位极化法测试, 扫描区域为相对开路电位(约 250 mV)内, 得到阳极的 Tafel 斜率 b_a 和阴极的 Tafel 斜率 b_c , 计算出 Stern 常数 B , 根据公式($i_{\text{cor}}=B/R_p$)计算出钢筋的腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 pH 值

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 pH 值如图 4 所示。各组的 pH 值在 $12.74\sim 13.41$ 之间, 变化规律基本一致。研究表明^[14], 此范围内的 pH 值能够促使钝化膜的形成。随着龄期的增长, 海砂砂浆的 pH 值先减小, 在 7 d 时达到最小值, 之后 pH 值开始不断增大, 28 d 后趋于稳定。值得注意的是, 参照组的 pH 值最高, 且随着蔗渣灰和矿粉掺量的增加, pH 值明显减小, 这是因为蔗渣灰和矿粉替代水泥, 造成水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) 的含量下降^[15]。7 d 时 BFS30 的 pH 值明显低于 BA30, 这是由于矿粉的火山灰反应时间较早, 和水化反应竞争水泥浆体中的水分, 抑制了 CH 的生成^[16], 同时不断消耗 CH 以维持火山灰反应的进行。

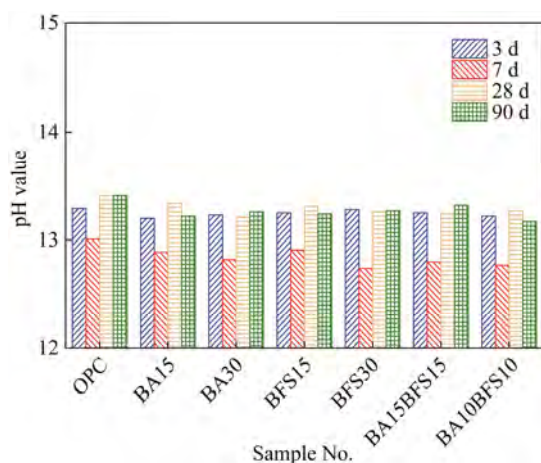
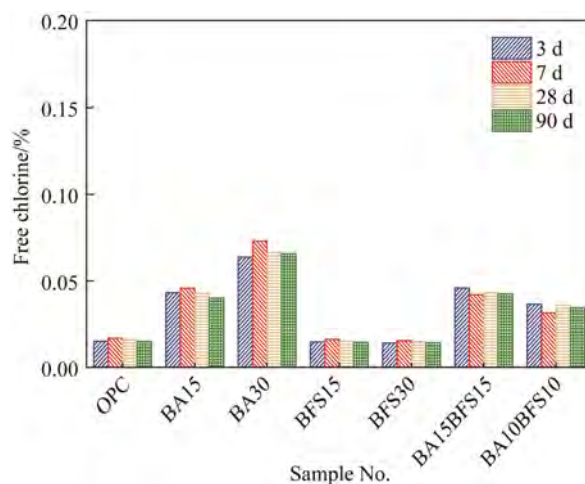


图 4 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 pH 值

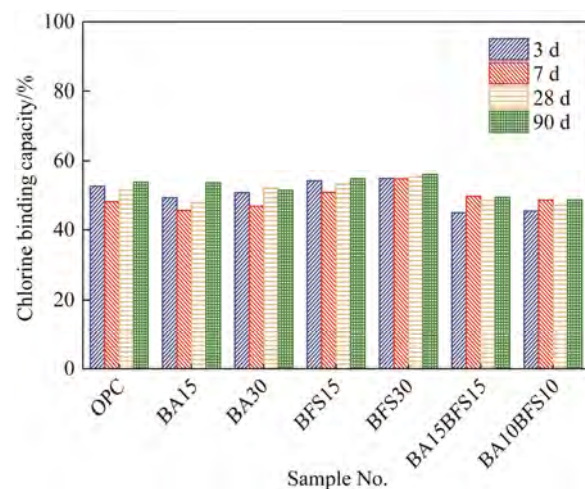
Fig. 4 pH values of cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

2.2 氯离子结合能力与 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

海砂砂浆的自由氯离子和氯离子结合率如图 5 所示。从图 5a 上可以看到, 参照组自由氯离子含量为 $0.015\%\sim 0.017\%$ 。自由氯离子的含量随着养护龄期的增长先增加后降低, 28 d 之后趋于稳定, 这与文献[17-18]发现的规律一致。由于海砂携带的氯离子在水泥基材料中是一个不断扩散的过程, 而胶凝材料对氯离子结合的能力还未完全发挥作用, 使得早期(7 d)自由氯离子含量增加, 之后海砂表面的氯离子逐渐释放完成和自由氯离子不断被结合, 自由氯离子含量降低。随着蔗渣灰掺量的增加, 自由氯离子含量提高, 这主要是因为 SCBA 中含有大量的氯化钾。并且 BA15 和 BA30 在 3~7 d 内自由氯离子含量增长的比例与其它组差距不大, 说明蔗渣灰中的氯离子并没有像海砂表面的氯离子一样存在一个



(a) Free chloride



(b) Chloride binding capacity

图 5 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆氯离子含量

Fig. 5 Chloride ion content of cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

不断扩散的过程。随着矿粉掺量的增加,自由氯离子含量相比参照组降低了 3.35%~7.45%。由于掺有蔗渣灰,BA15BFS15 与 BA10BFS10 的自由氯离子含量也明显提高。

图 5b 为海砂砂浆的氯离子结合率,3、7、28 d 和 90 d 时参照组的氯离子结合率分别为 52.48%、48.09%、51.34%和 53.69%。3 d 时 BA15 与 BA30 的氯离子结合率相比参照组降低了 3.45%~6.23%,BFS15 与 BFS30 的氯离子结合率提高了 3.00%~4.34%,BA15BFS15 与 BA10BFS10 的氯离子结合率降低了 13.59%~14.45%。总氯离子含量不变,氯离子结合率与自由氯离子含量的变化规律相反。所以随着养护龄期的增长,海砂砂浆的氯离子结合率先降低后升高。单掺蔗渣灰和复掺蔗渣灰、矿粉时降低了氯离子结合率,单掺矿粉时提高了氯离子结合率。

$[Cl^-]/[OH^-]$ 值与水泥基材料中钢筋的耐久性能密切相关, $[Cl^-]/[OH^-]$ 值越小则钢筋的腐蚀风险越低。为进一步分析钢筋锈蚀的影响因素,通过式(2)计算了 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值:

$$[Cl^-]/[OH^-] = \frac{N \times V}{V_0 \times 10^{-(14+pH)}} \quad (2)$$

式中: V 为消耗的 $AgNO_3$ 溶液体积, mL; N 为 $AgNO_3$ 溶液浓度, $mol \cdot L^{-1}$; V_0 为待测溶液的体积, mL。

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值如图 6 所示。从图 6 可以看到,海砂砂浆的 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值处于较低水平,说明水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋腐蚀的风险较小。随着龄期的增长, $[Cl^-]/[OH^-]$ 值先增大,在 7 d 时达到最大值,这主要是因为海砂表面氯离子的释放以及 pH 值的减小,此时

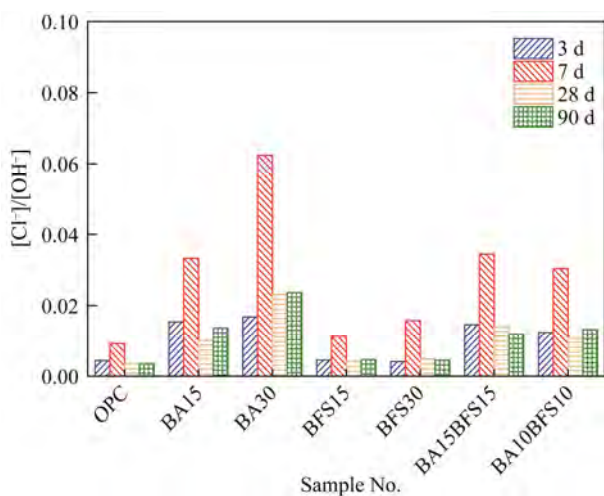


图 6 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值

Fig. 6 $[Cl^-]/[OH^-]$ values of cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

$[Cl^-]/[OH^-]$ 值为 0.01~0.06,之后随着自由氯离子含量降低和 pH 值增大, $[Cl^-]/[OH^-]$ 值显著减小,28 d 后趋于稳定。随着蔗渣灰掺量的增加, $[Cl^-]/[OH^-]$ 值不断增大。随着矿粉掺量的增加,在养护前期的变化规律与蔗渣灰一致,28 d 后略微减小。复掺时与单掺蔗渣灰的规律相一致。蔗渣灰对 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值的影响比矿粉更加明显。

2.3 热重分析

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 TG-DTG 曲线如图 7 和图 8 所示。从 TG-DTG 曲线中可以看到,在 30~200 °C 和 400~500 °C 有 2 个明显的质量损失峰。30~200 °C 范围内较为宽阔的峰^[19]是 C-S-H 凝胶和钙矾石的脱水造成的。400~500 °C 范围内的质量损失是 CH 的脱水造成的^[20]。另外,230~300 °C 和 600~700 °C 温度范围内还有 2 个较小的峰,分别对应的是 Friedel's 盐^[21]和碳酸钙的分解。

$Ca(OH)_2$ 的含量可以通过热重定量分析,其计算式如式(3)所示:

$$m_{CH} = \frac{M_{CH}}{M_H} \times m \quad (3)$$

其中: m_{CH} 为 CH 在砂浆中的质量分数; M_{CH} 为 CH 的摩尔质量($74.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); M_H 为 H_2O 的摩尔质量($18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); m 为 CH 的失水质量。

从图 8 和表 4 可以看到,随着龄期的增长,各组的 CH 含量先下降后上升,与 pH 值的结果相一致,这是由于 7 d 时自由氯离子含量增加,与 Ca^{2+} 生成了 $CaCl_2$,导致此时 CH 含量和 pH 值减小^[22]。随着蔗渣灰和矿粉的增加,海砂砂浆中的 CH 含量明显减小,这是因为蔗渣灰和矿粉的稀释效应导致 CH 含量下降,与 pH 值的变化规律一致。BA30 在 7~28 d 时 CH 含量上升了 38.20%,28~90 d 时 CH 含量降低了 17.20%,说明 BA30 的火山灰反应主要发生在 28~90 d。另外,BFS30 的 CH 含量在 7~28 d 内仅增加了 1.34%,却在 28~90 d 内增加了 8.11%。说明 BFS30 的火山灰反应主要发生在 7~28 d。BA15BFS15 的 CH 含量在 7~90 d 持续上升,综合上述蔗渣灰和矿粉火山灰反应的时间,说明 BA15BFS15 的火山灰反应在 7~90 d 内持续发生。

2.4 交流阻抗谱

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋的交流阻抗谱如图 9 所示。所有组别的交流阻抗谱都由 2 个半圆组成,左半圆弧表示海砂砂浆的性能,右半圆弧表示与钢筋腐蚀相关的电化学过程。一般来说,右半圆容抗弧的半径与钢筋的腐蚀速率呈反比^[8]。从

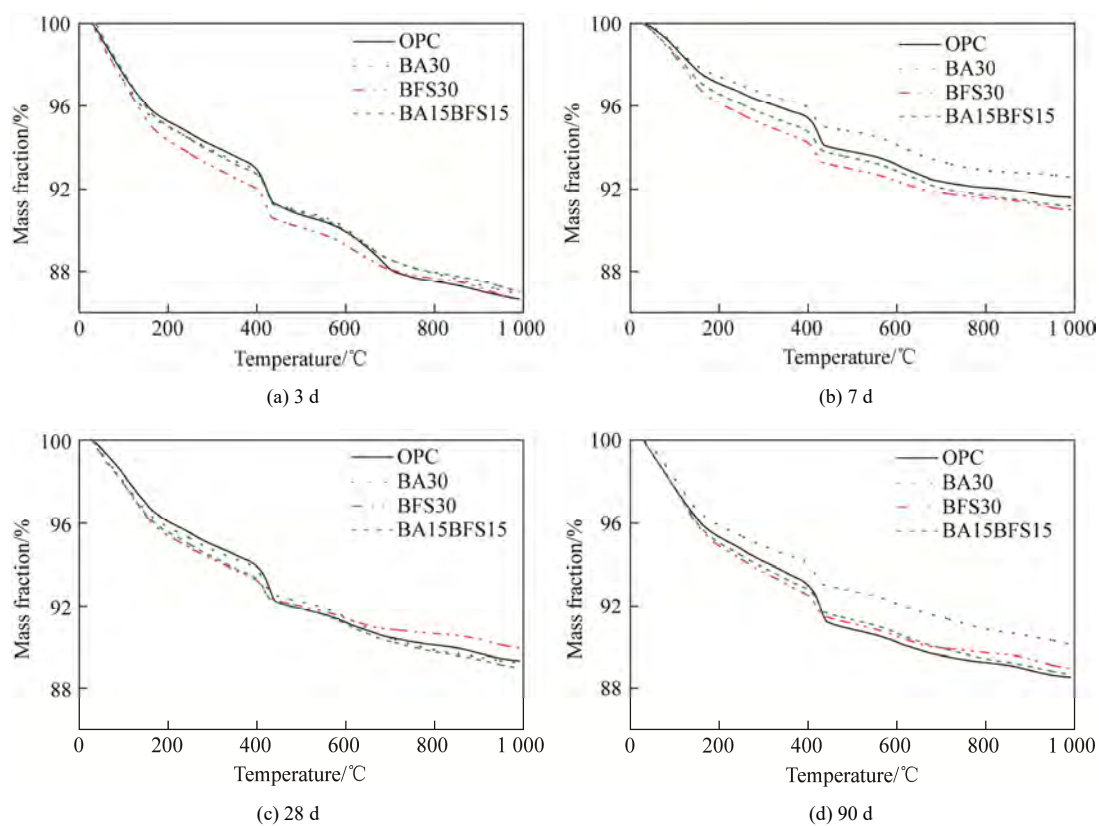


图 7 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

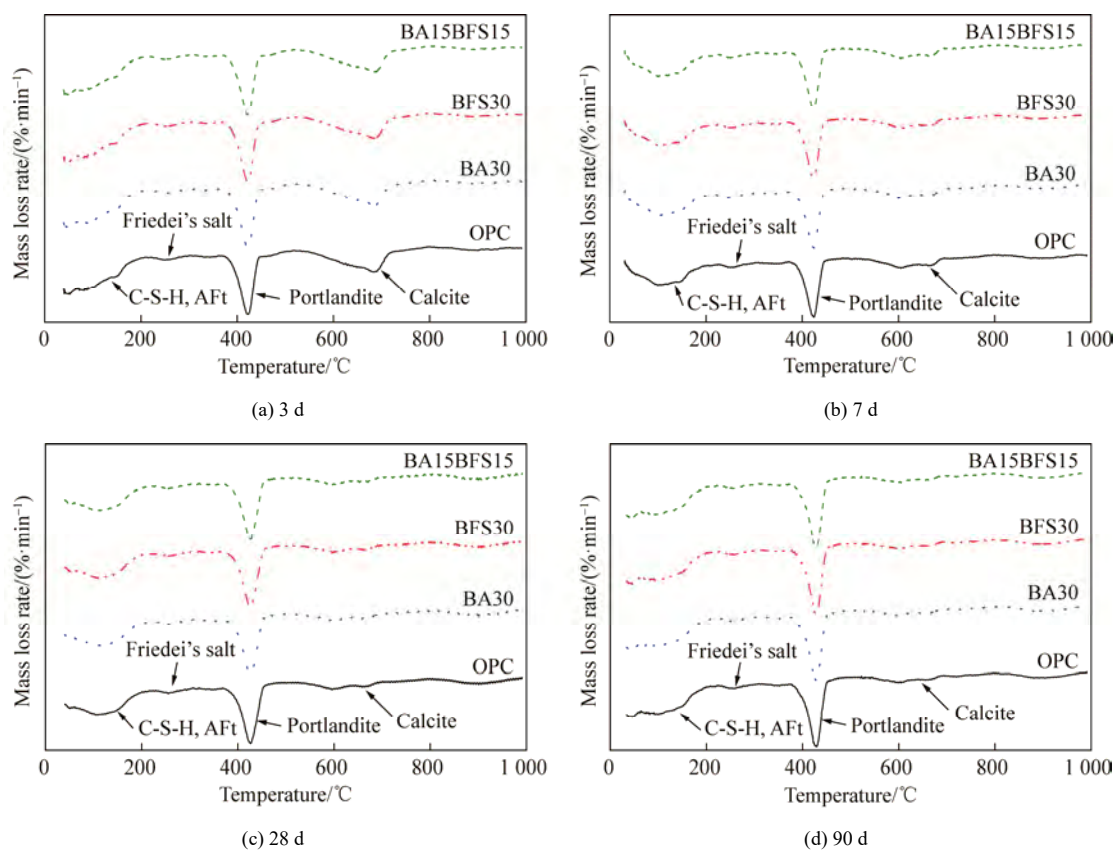


图 8 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆的 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curves of cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

表 4 海砂砂浆 CH 含量
Table 4 CH content of sea-sand mortar w/%

Curing time/d	CH content			
	OPC	BA30	BFS30	BA15BFS15
3	9.33	8.11	7.10	7.59
7	8.23	6.10	6.71	6.72
28	10.72	8.43	6.80	7.75
90	11.42	6.98	7.40	8.79

图 9 可以看到, 容抗弧半径先减小后增大, 即钢筋的腐蚀速率先增大后减小, 21 d 时腐蚀风险最高。在以往的研究中也发现相同的规律^[23], 伴随着水化热的进行, 砂浆内部温度升高, 氯离子、氧气的扩散速率以及水分蒸发率都会随之增大, 同时养护前期的相对湿度较大, 多重因素导致了养护前期钢筋腐蚀速率的增大。不同胶凝材料对容抗弧半径的影响存在差异。随着蔗渣灰掺量的增加, 容抗弧半径略微减小, 表明钢筋的腐蚀速率增大; 随着矿粉掺量的增加, 容抗弧半径明显增大, 表明钢筋的腐蚀速率减小。BA15BFS15 的容抗弧半径在 28 d 后显著增大, 超过参照组, 即此时 BA15BFS15 的钢筋腐蚀速率低于参照组。

为进一步分析海砂砂浆中钢筋所处电化学状态, 采用图 10 所示的等效电路进行拟合^[24], 得到电化学阻抗谱拟合参数和 R_2 和 R_3 。

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋的电化学阻抗谱拟合参数 R_2 如图 11 所示。 R_2 代表海砂砂浆的保护层电阻。随着养护龄期的增长, BA15 和 BA30 的保护层电阻在 0~90 d 内持续增大, 但 28~90 d 内的增长比例明显大于 28 d 之前, 说明蔗渣灰主要提高了 28~90 d 的保护层电阻; BFS15 和 BFS30 的保护层电阻在 0~28 d 内不断增大, 28 d 之后逐渐稳定, 说明矿粉主要提高了 0~28 d 的保护层电阻; 相比于 BA30, BA15BFS15 在 0~28 d 内的保护层电阻显著提高, 说明复掺时矿粉有效改善了蔗渣灰砂浆养护前期的保护层电阻, 阻碍了砂浆内氯离子的扩散。由于蔗渣灰和矿粉的掺入细化了孔隙结构以及通过火山灰反应改变了孔隙溶液的化学组成^[25], 海砂砂浆的保护层电阻显著减小。火山灰反应时间的不同, 使得海砂砂浆保护层电阻的变化规律也不相同。

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋的电化学阻抗谱拟合参数 R_3 如图 12 所示。 R_3 代表电荷转移电阻, 反映了钢筋与电解液之间电子转移的难易程度, 与钢筋的腐蚀速率成反比, 可用于描述钢筋的耐腐蚀性能^[26]。从图 12 可以看到, 随着龄期的增长,

电荷转移电阻先减小后增大, 即钢筋的腐蚀速率先增大后减小。相比于参照组, 单掺蔗渣灰或者矿粉时钢筋的电荷转移电阻减小了 11.59%~58.58%。电荷转移电阻随着蔗渣灰掺量的增加不断减小, 随着矿粉掺量的增加明显增大。BA15BFS15 的电荷转移电阻在 21 d 后迅速增大, 28 d 时超过参照组。28~90 d 内 BA15BFS15 的电荷转移电阻相比参照组增大了 3.71%~53.43%, 说明其具有优异的钢筋耐腐蚀性能。

2.5 开路电位

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋的开路电位如图 13 所示。随着龄期的增长, 钢筋的开路电位先减小后增大。开路电位的值基本在 -400 mV 到 -600 mV 范围内, 参考标准 ASTM-C876 和文献^[27]中钢筋腐蚀状态的判断标准, 此时海砂砂浆中的钢筋可能处于腐蚀状态(90%的概率)。但这主要是因为海砂砂浆的孔隙率远小于普通水泥基材料, 使得水泥浆体中供氧量减少, 造成阴极反应速率降低, 最终导致开路电位的值减小^[28]。随着蔗渣灰掺量的增加, 钢筋的开路电位不断减小; 随着矿粉掺量的增加, 钢筋的开路电位略微增大。21 d 后 BA15BFS15 的开路电位显著增大, 28 d 时高于参照组, 90 d 时达到了 -265 mV, 其变化规律与电荷转移电阻相似。总的来说, 开路电位随着龄期增长先减小, 在 21~28 d 时达到最小值。开路电位对海砂砂浆中钢筋腐蚀状态的判断可能不太适用, 但其反映的规律是与交流阻抗谱和腐蚀电流密度相一致的。

2.6 腐蚀电流密度

钢筋的腐蚀电流密度(I_{corr})可以通过式(4)计算:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (4)$$

其中: B 为 Stern-Geary 常数; R_p 为极化电阻, $R_p = R_2 + R_3$ 。

水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋的腐蚀电流密度如图 14 所示。腐蚀电流密度通常用来衡量水泥基材料中钢筋的腐蚀速率, 当 $I_{\text{corr}} < 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 钢筋处于钝化状态, 当 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < I_{\text{corr}} < 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 钢筋处于低速腐蚀状态, 当 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < I_{\text{corr}} < 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 钢筋处于高速腐蚀状态, 当 $I_{\text{corr}} > 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 钢筋处于严重腐蚀状态^[29]。从图 14 可以看到, 随着龄期的增长, 钢筋的腐蚀电流密度先增大后减小。随着蔗渣灰掺量的增加, 钢筋的腐蚀电流密度不断增大, BA30 的腐蚀电流密度在 28 d 时达到 $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 存在腐蚀的风险; 随着矿粉掺量的增加, 钢筋的腐蚀电流密度明显减小, BFS15 的腐蚀电流密度在

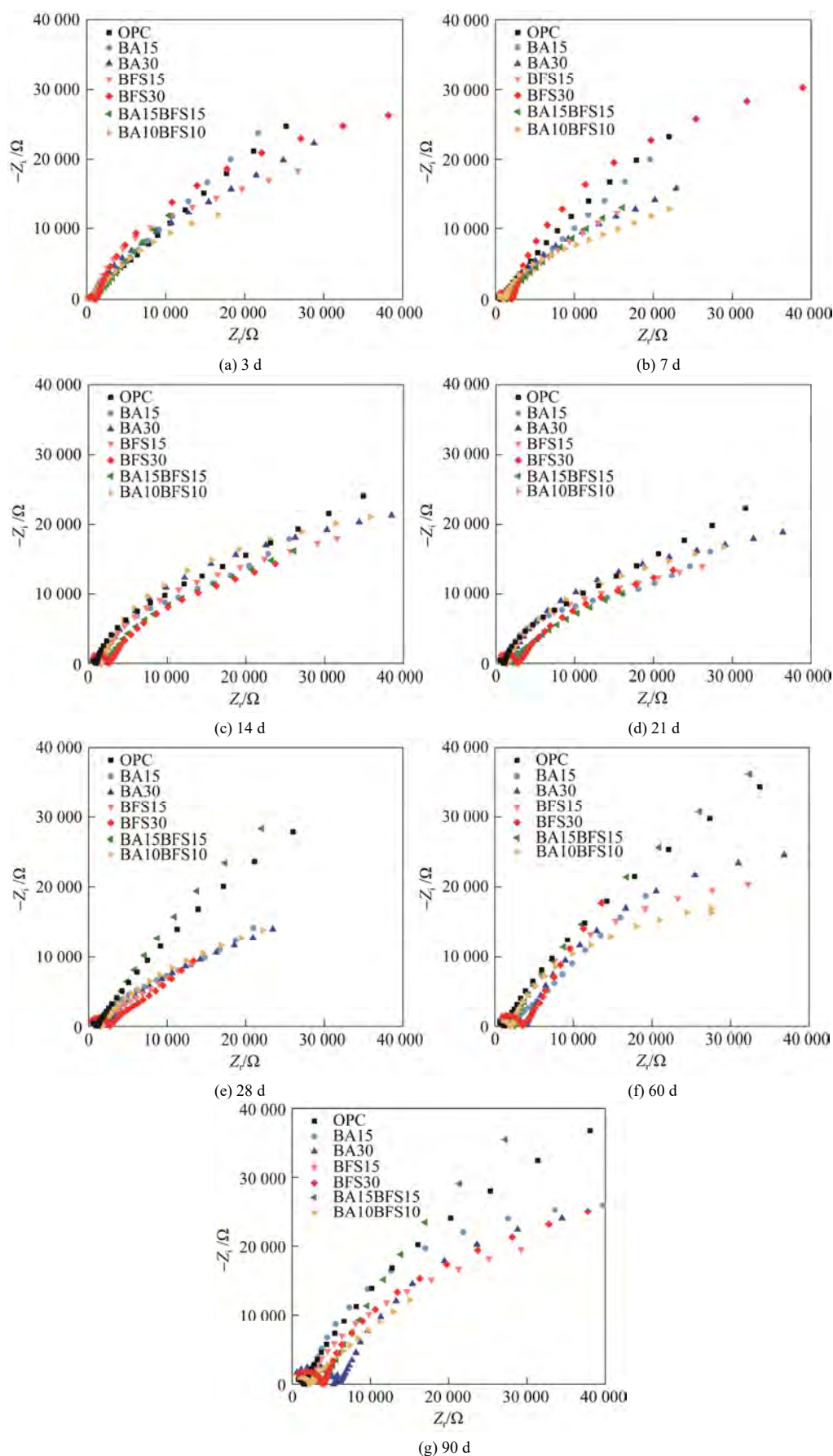
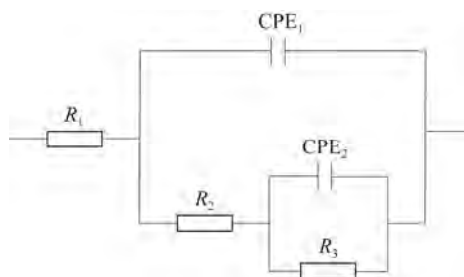


图 9 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的钢筋电化学阻抗谱

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra of steel electrode in cement-bagasse ash-slag sea-sand



R_1 —Resistance of test solution; R_2 —Resistance of mortar protective layer; CPE_1 —Capacitance of mortar protective layer; R_3 —Charge transfer resistance; CPE_2 —Double layer capacitance.

图 10 钢筋电化学阻抗谱等效电路

Fig. 10 Equivalent electric circuit of electrochemical impedance spectra of steel electrode

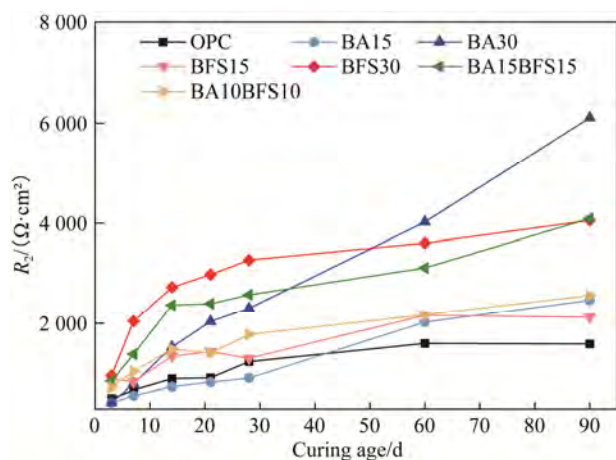


图 11 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的钢筋电化学阻抗谱拟合参数 R_2

Fig. 11 Fitting parameter R_2 of Electrochemical impedance spectra of steel electrode in cement-bagasse ash-slag sea-sand

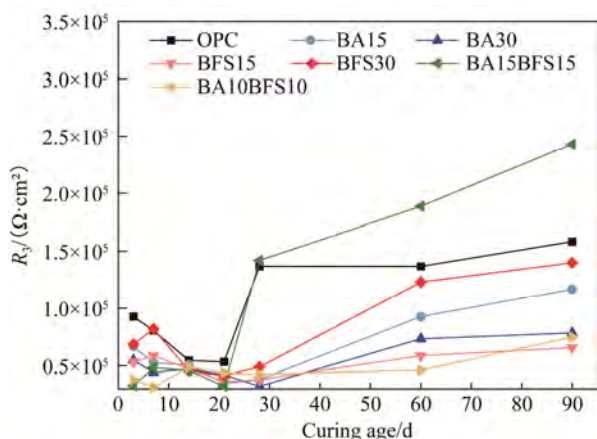


图 12 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的钢筋电化学阻抗谱拟合参数 R_3

Fig. 12 Fitting parameter R_3 of Electrochemical impedance spectra of steel electrode in cement-bagasse ash-slag sea-sand

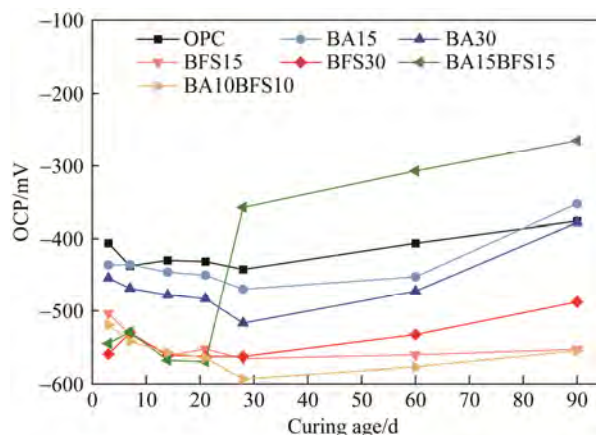


图 13 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的钢筋开路电位
Fig. 13 Open circuit potential (OCP) of steel electrode in cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

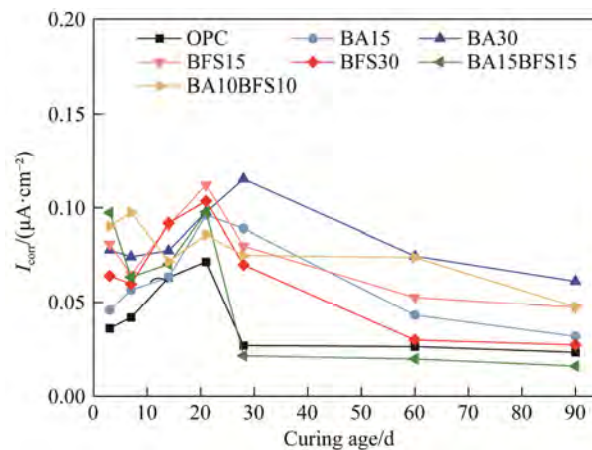


图 14 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的腐蚀电流密度
Fig. 14 Corrosion current density of steel electrode in cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

21 d 时达到 $0.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，钢筋同样有一定的腐蚀风险。复掺蔗渣灰和矿粉时钢筋的腐蚀电流密度一直处于 $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以内，说明复掺时钢筋能有效避免在养护前期发生腐蚀，使钢筋处于钝化状态。21 d 后 BA15BFS15 的腐蚀电流密度显著降低，达到 $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右，28 d 后趋于稳定，表明钢筋表面形成了完整的钝化膜，腐蚀速率相比参照组减小了 31.86%。所以蔗渣灰掺量过高或者矿粉掺量过低都会腐蚀电流密度增大，导致钢筋在养护前期存在腐蚀的风险，而复掺时的钢筋可以避免被腐蚀。

海砂砂浆中钢筋的腐蚀电流密度等高线如图 15 所示。3 d 时腐蚀电流密度在 $0.04 \sim 0.09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 范围内。随着养护龄期的增长，腐蚀电流密度持续增大，21 d 时达到最大值，在 $0.08 \sim 0.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 范围内，海砂砂浆中的钢筋存在一定腐蚀风险。28 d 的腐蚀电

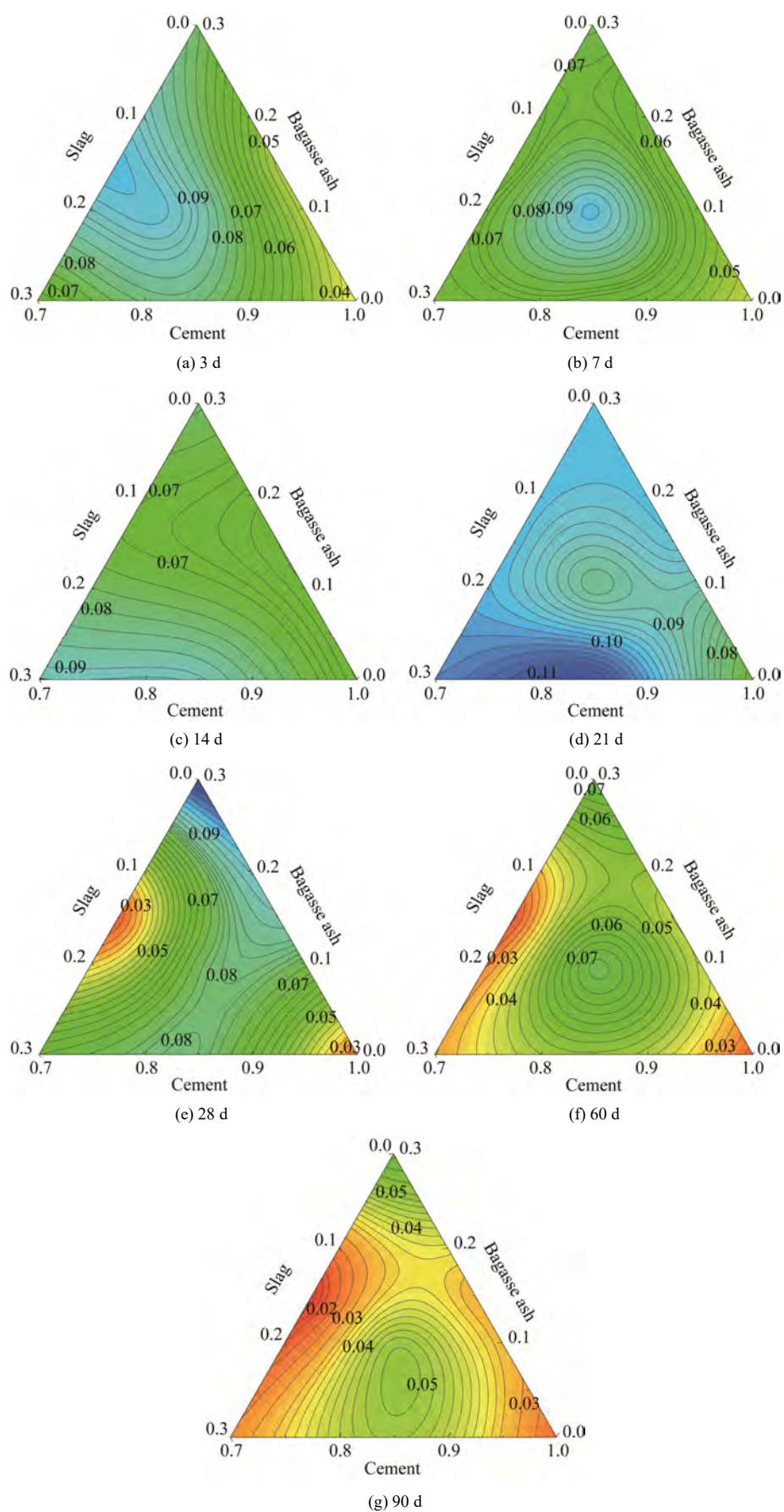


图 15 水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中的钢筋腐蚀电流密度等高线图

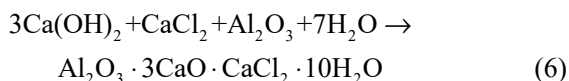
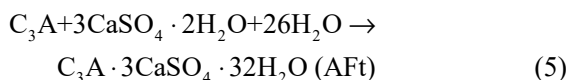
Fig. 15 Contours of corrosion current density of steel electrode in cement-bagasse ash-slag sea-sand mortar

流密度相比 21 d 时显著减小, 腐蚀电流密度基本降到了 $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。60 d 和 90 d 时腐蚀电流密度进一步减小, 说明蔗渣灰和矿粉的最佳掺量范围不断扩大。当水泥掺量为 70%~75% 和 95%~100%, 蔗渣灰掺量为 0~20%, 矿粉为 0~30% 时, 90 d 腐蚀电流密度达到了 $0.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。水泥-蔗渣灰-矿粉海砂砂浆中钢筋的腐蚀电流密度最佳胶凝材料组合为水泥 70%~75% 和 95%~100%, 蔗渣灰 0~20%, 矿粉 0~30%。

2.7 讨论

$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值是由水泥浆体的自由氯离子含量和 pH 值同时决定的, 自由氯离子含量的增加或者 pH 值的减小都会导致 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值的增大。从图 6 可以看到: 参照组的 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值最低, 随着蔗渣灰和矿粉掺量的增加, $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值的变化规律存在差异, 这主要有两方面的原因。

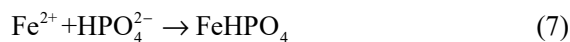
一方面, 蔗渣灰和矿粉替代水泥造成 pH 值减小^[15], 导致 0~90 d 内的 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值增大。7 d 时矿粉砂浆受到火山灰反应的影响, 使得 pH 值进一步减小^[16], 进而增大了养护早期的 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值。在 pH 值方面, 矿粉的影响要大过蔗渣灰。另外一方面, 由于蔗渣灰中含有大量氯化钾, 使得自由氯离子的含量显著提升。并且蔗渣灰中还含有石膏, 会消耗 C_3A 反应生成 AFt , 其化学反应式如式(5)所示^[30], 生成的 AFt 再与 C_3A 反应转化为 AFm , 氯离子与 AFm 相层间阴离子发生交换, 才能生成稳定的化合物 Friedel's 盐, 从而实现对自由氯离子的化学结合。蔗渣灰中的铝相本来就少于水泥, 再加上石膏消耗了一部分, 造成蔗渣灰砂浆的氯离子结合能力降低, 导致水泥浆体内的自由氯离子含量进一步增加, 使得 0~90 d 内的 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值明显增大。而矿粉的掺入提高了氯离子的结合率, 使得自由氯离子含量降低, 这是由于矿粉含有 Al_2O_3 , 增加了胶凝体系中的铝相含量, 与氯离子反应生成更多的 Friedel's 盐, 其反应式如式(6)所示^[31], 有益于 28 d 后 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值的减小。在自由氯离子含量方面, 蔗渣灰的影响要大过矿粉。



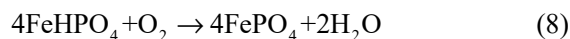
从图 12 和图 14 可以看到, 随着龄期的增长, 海砂砂浆中钢筋的腐蚀速率先增大后减小, 和 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值的规律相一致。所以在一定程度上,

钢筋的腐蚀速率随着 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值的减小而降低, 与其他学者的研究结果相一致^[32]。虽然海砂砂浆的 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值低于相关报道中的数值^[33], 但部分样品的腐蚀电流密度在 21 d 左右还是超过了 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这是由于海砂砂浆中的钢筋钝化膜还未形成, 氯离子对钢筋腐蚀的影响较大, 导致腐蚀电流密度增加。

蔗渣灰和矿粉对于钢筋腐蚀速率的影响存在明显的差异性。随着蔗渣灰掺量的增加, 钢筋的腐蚀速率明显增加, 这是因为蔗渣灰的掺入显著提高了砂浆的自由氯离子含量, 并且蔗渣灰中的 AlPO_4 水解生成 H_3PO_4 , 同时来源于阳极溶解的亚铁离子与 HPO_4^{2-} 反应生成 FeHPO_4 , 促进了养护早期钢筋腐蚀速率的提高, 其反应式如式(7)所示^[34]。随着矿粉掺量的增加, 钢筋的腐蚀速率降低, 这主要是因为矿粉掺量的增加提高了砂浆的氯离子结合能力和保护层电阻, 阻碍了基体内部氯离子的迁移^[35–36]。但单掺矿粉时钢筋的腐蚀速率并没有低于参照组, 这和矿粉砂浆 pH 值的减小有关^[37], 与本文的试验结果相一致。



复掺蔗渣灰和矿粉时钢筋的腐蚀电流密度一直处于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以内, 表明复掺时钢筋在养护前期不存在腐蚀的风险。BA15BFS15 的钢筋腐蚀速率在 28 d 后低于参照组, 这主要有 2 点原因: 1) 经过一段时间后 FeHPO_4 与砂浆中有限的氧气反应, 生成不溶性的 FePO_4 , 其反应式如式(8)所示^[38]。 FePO_4 在碱性条件下具有较强的保护性, 为抑制钢筋的腐蚀多增加了一道屏障, 同时矿粉的掺入显著提高了砂浆在养护前期的保护层电阻, 阻碍了基体内部氯离子的迁移, 为钝化膜的形成创造了有利的条件, 两者产生协同作用使钝化膜具有较高的稳定性; 2) 钢筋的腐蚀速率还与砂浆中的水分和氧气含量相关^[39–40], 水分和氧气含量较低会抑制电化学腐蚀反应中的阴极反应速率, 其反应如式(9)所示^[41]。从图 12 可以看到 BA15BFS15 的电荷转移电阻在 21 d 后显著增大, 这主要是由于砂浆中含水量较低造成的^[42], 并且海砂砂浆的微观结构较为致密, 外部的的水分和氧气难以扩散进入。因此 28 d 后 BA15BFS15 的钢筋腐蚀速率低于参照组是受到了多种因素的影响。



总之, 随着蔗渣灰掺量的增加, $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 值

明显增大, 蔗渣灰主要影响了海砂砂浆中自由氯离子的含量。随着矿粉掺量的增加, $[Cl^-]/[OH^-]$ 值在养护前期的变化规律与蔗渣灰一致, 这主要是受到 pH 值的影响, 但 28 d 后随着氯离子结合能力的提高, $[Cl^-]/[OH^-]$ 值略微减小。 $[Cl^-]/[OH^-]$ 的值能在一定程度上反映海砂砂浆中钢筋的腐蚀速率, 相比矿粉, 蔗渣灰对钢筋腐蚀速率的影响更大。复掺蔗渣灰和矿粉时能避免钢筋在养护前期发生腐蚀, BA15BFS15 具有较为优秀的钢筋抗腐蚀能力。

3 结论

1) 由于蔗渣灰中氯离子含量较高, 且铝相含量较少, 故随着蔗渣灰掺量的增加, 海砂砂浆的自由氯离子含量显著增加, 造成 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值和钢筋腐蚀速率的增大。但水化后期, 由于蔗渣灰的火山灰作用, 可显著提高了 28~90 d 时海砂砂浆的保护层电阻。

2) 矿粉的掺加提高了海砂砂浆的氯离子结合能力、保护层电阻和电荷转移电阻, 使得钢筋的腐蚀速率明显降低。矿粉砂浆的 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值随着掺量增加在养护早期不断增大, 28 d 之后略微减小, 其钢筋腐蚀速率受到 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值的影响。

3) 复掺 15% 蔗渣灰和 15% 矿粉时具有较高的保护层电阻和电荷转移电阻, 有效降低了钢筋的腐蚀速率, 其钢筋抗腐蚀能力相比参照组提高了 31.86%。蔗渣灰和矿粉的最佳掺量范围分别为 0~20% 和 0~30%。

参考文献:

- PAN D, YASEEN S A, CHEN K Y, et al. Study of the influence of seawater and sea sand on the mechanical and microstructural properties of concrete[J]. *J Build Eng*, 2021, 42: 103006.
- LI T Y, LIU X Y, ZHANG Y M, et al. Preparation of sea water sea sand high performance concrete (SHPC) and serving performance study in marine environment[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 119114.
- NISHIDA T, OTSUKI N, OHARA H, et al. Some considerations for applicability of seawater as mixing water in concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 2015, 27(7): B4014004.
- SHANKAR BISWAL U, DINAKAR P. Evaluating corrosion resistance of recycled aggregate concrete integrating ground granulated blast furnace slag[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 370: 130676.
- SADAWY M M, NOOMAN M T. Influence of nano-blast furnace slag on microstructure, mechanical and corrosion characteristics of concrete[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 251: 123092.
- 左晓宝, 邹帅, 李向南, 等. 氯盐环境下粉煤灰-混凝土中钢筋的锈蚀过程[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.
- 施锦杰, 孙伟. 矿物掺合料与钢筋表面状态对砂浆中钢筋锈蚀的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(1): 54-62.
- SHI Jinjie, SUN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(1): 54-62.
- 张路, 牛获涛, 文波, 等. 改性珊瑚骨料混凝土中钢筋的腐蚀行为[J]. *材料导报*, 2022, 36(6): 98-104.
- ZHANG Lu, NIU Ditao, WEN Bo, et al. *Mater Rep (in Chinese)*, 2022, 36(6): 98-104.
- FAIRBAIRN E M R, AMERICANO B B, CORDEIRO G C, et al. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits[J]. *J Environ Manag*, 2010, 91(9): 1864-1871.
- GROMBONI M F, SALES A, DE A M REZENDE M, et al. Impact of agro-industrial waste on steel corrosion susceptibility in media simulating concrete pore solutions[J]. *J Clean Prod*, 2021, 284: 124697.
- FRANCO-LUJÁN V A, MALDONADO-GARCÍA M A, MENDOZA-RANGEL J M, et al. Chloride-induced reinforcing steel corrosion in ternary concretes containing fly ash and untreated sugarcane bagasse ash[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 198: 608-618.
- BAHURUDEEN A, SANTHANAM M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 56: 32-45.
- 余波, 黄俊铭, 卢金马, 等. 水泥基材料中钢筋脱钝临界氯离子浓度的加速测试装置及方法[J]. *材料导报*, 2023, 37(3): 148-153.
- YU Bo, HUANG Junming, LU Jinma, et al. *Mater Rep (in Chinese)*, 2023, 37(3): 148-153.
- SUN X-H, ZUO X-B, YIN G-J, et al. Electrochemical and microscopic investigation on passive behavior of ductile iron in simulated cement-mortar pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 150: 703-713.
- 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.
- 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.
- 邢锋, 刘军, 董必钦, 等. 海砂型氯离子与水泥胶体的结合和机理[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2006, 36(增刊 2): 167-172.
- XING Feng, LIU Jun, DONG Biqin, et al. *J Southeast Univ Nat Sci Ed (in Chinese)*, 2006, 36(S2): 167-172.
- SUN C T, SUN M, TAO T, et al. Chloride binding capacity and its effect on the microstructure of mortar made with marine sand[J]. *Sustainability*, 2021, 13(8): 4169.
- YANG Z Q, SUI S Y, WANG L G, et al. Improving the chloride binding capacity of cement paste by adding nano-Al₂O₃: The cases of blended cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 232: 117219.
- WANG Y Y, SHUI Z H, GAO X, et al. Modification on the chloride binding capacity of cementitious materials by aluminum compound addition[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 222: 15-25.
- SHI Z G, GEIKER M R, LOTHENBACH B, et al. Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 78: 73-83.
- PRUCKNER F, GJØRV O E. Effect of CaCl₂ and NaCl additions on concrete corrosivity[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(7): 1209-1217.
- 邢锋, 张小刚, 霍元, 等. 砂浆中细骨料携带氯离子腐蚀机理与强度规律[J]. *建筑材料学报*, 2008, 11(2): 201-205.

- XING Feng, ZHANG Xiaogang, HUO Yuan, et al. *J Build Mater* (in Chinese), 2008, 11(2): 201–205.
- [24] CRIADO M, SOBRADOS I, BASTIDAS J M, et al. Corrosion behaviour of coated steel rebars in carbonated and chloride-contaminated alkali-activated fly ash mortar[J]. *Prog Org Coat*, 2016, 99: 11–22.
- [25] CHIDIAC S E, SHAFIKHANI M. Electrical resistivity model for quantifying concrete chloride diffusion coefficient[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 113: 103707.
- [26] SHI J J, MING J, SUN W. Electrochemical performance of reinforcing steel in alkali-activated slag extract in the presence of chlorides[J]. *Corros Sci*, 2018, 133: 288–299.
- [27] TANG F J, CHEN G D, 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.
- [28] FAN L, MENG W N, 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.
- [29] APERADOR W, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R M, BASTIDAS D M. Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete[J]. *Corros Sci*, 2009, 51(9): 2027–2033.
- [30] ZHU N S, JIN F N, KONG X L, et al. Interface and anti-corrosion properties of sea-sand concrete with fumed silica[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 188: 1085–1091.
- [31] DANG V Q, OGAWA Y, BUI P T, et al. Effects of chloride ions on the durability and mechanical properties of sea sand concrete incorporating supplementary cementitious materials under an accelerated carbonation condition[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 274: 122016.
- [32] ANGST U, ELSENER B, LARSEN C K, et al. Critical chloride content in reinforced concrete—A review[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(12): 1122–1138.
- [33] CAO Y, GEHLEN C, ANGST U, et al. Critical chloride content in reinforced concrete—An updated review considering Chinese experience[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 117: 58–68.
- [34] CAO F T, WEI J, DONG J H, et al. The corrosion inhibition effect of phytic acid on 20SiMn steel in simulated carbonated concrete pore solution[J]. *Corros Sci*, 2015, 100: 365–376.
- [35] SUI S Y, GEORGET F, MARAGHECHI H, et al. Towards a generic approach to durability: Factors affecting chloride transport in binary and ternary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 124: 105783.
- [36] WANG R P, HE F Q, CHEN C P, et al. Coupling effect of the connected pores and pore solution on chloride ion migration in cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 297: 123773.
- [37] HU X, POON C S. Chloride-related steel corrosion initiation in cement paste prepared with the incorporation of blast-furnace slag[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 126: 104349.
- [38] THANH TRAN D, LEE H-S, KUMAR SINGH J, et al. Corrosion prevention of steel rebar embedded in the cement mortar under accelerated conditions: Combined effects of phosphate and chloride ions[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 365: 130042.
- [39] YUAN Y S, JI Y S, JIANG J H. Effect of corrosion layer of steel bar in concrete on time-variant corrosion rate[J]. *Mater Struct*, 2009, 42(10): 1443–1450.
- [40] LIU X H, MACDONALD D D, WANG M, et al. Effect of dissolved oxygen, temperature, and pH on polarization behavior of carbon steel in simulated concrete pore solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 366: 137437.
- [41] AHMAD S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—A review[J]. *Cem Concr Compos*, 2003, 25(4/5): 459–471.
- [42] ZHENG H B, LU J X, SHEN P L, et al. Corrosion behavior of carbon steel in chloride-contaminated ultra-high-performance cement pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 128: 104443.