

高地热环境多因素影响混凝土模拟孔溶液中钢筋腐蚀行为

王 艳^{1,3}, 吴 杰¹, 张少辉¹, 牛荻涛^{2,3}

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 710055;
3. 绿色建筑全国重点实验室, 西安建筑科技大学, 西安 710055)

摘 要:高地热环境隧道衬砌混凝土中温度、孔溶液 pH 值、侵蚀离子的共同作用引发钢筋锈蚀。通过模拟混凝土孔隙液, 研究了环境温度(20 °C 和 60 °C)、孔溶液 pH 值(12.55、12.15、11.75)和侵蚀离子种类(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 复合)共同作用下, 钢筋开始锈蚀的临界离子浓度及其锈蚀行为。结果表明: 氯盐侵蚀时, 温度为 60 °C、pH 值为 12.55 的饱和混凝土模拟液中, 钢筋锈蚀的临界氯离子浓度为 0.04~0.06 mol/L; 当 pH 值降低到 12.15 和 11.75 时, 钝化膜稳定性下降, 临界氯离子浓度降低到 0.03~0.05 mol/L 和 0.02~0.04 mol/L。硫酸盐侵蚀钢筋的锈蚀诱导期更长, 温度为 60 °C、pH 值为 12.55、12.15 时, 钢筋锈蚀的硫酸根浓度阈值相差不大, 在 0.06~0.08 mol/L 之间; 当 pH 值降低到 11.75 时, 硫酸根离子浓度阈值为 0.05~0.08 mol/L。硫酸盐与模拟孔溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应生成石膏, 其覆盖在钢筋表面对钢筋锈蚀有延缓作用, 因此温度与 pH 值对 SO_4^{2-} 引起的锈蚀浓度阈值影响较小。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 复合作用下, SO_4^{2-} 会排斥吸附在电极表面的 Cl^- , 并与 Ca^{2+} 反应生成 CaSO_4 , 覆盖在钢筋表面使钝化膜致密, 延缓了钢筋锈蚀速度。pH 值为 12.55、12.15 时, SO_4^{2-} 分别达到 0.03 mol/L 和 0.04 mol/L 时对 Cl^- 引起的钢筋腐蚀具有缓蚀作用, 然而当 pH 值为 11.75 时, SO_4^{2-} 对 Cl^- 引起的钢筋腐蚀无缓蚀作用。

关键词:高地热环境; 钢筋锈蚀; 高温; 孔溶液 pH 值; 氯盐-硫酸盐侵蚀。

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3583-11

网络出版时间: 2024-05-10



随着“一带一路”战略推进, 中国西北、西南地区修建长、大、深隧道的数量日益增加, 这些地区修建隧道时, 隧道内的高温热害问题越来越突出^[1-3]。高黎贡山隧道岩温最高达 50 °C^[4], 川藏铁路桑珠岭隧道的岩温最高达 69.2 °C。西部地区地下水含有多种侵蚀性盐类^[5], 如西藏尼木-那曲高温地下水中 SO_4^{2-} 含量达 800 mg/L, Cl^- 含量达 1000 mg/L^[6], 青海省威远镇地热水中 SO_4^{2-} 含量高达 10 277 mg/L, Cl^- 含量达 15 993 mg/L^[7], 高浓度氯离子的存在更容易引起钢筋锈蚀问题。再加上在长、大、深隧道运营过程中, 由于隧道的半封闭性, 汽车尾气无法及时消散, 混凝土的中性化速度加快^[8-9], 混凝土内部孔隙液的 pH 值降低^[10], 也会增加钢筋锈蚀风险。因此高地热环境混凝土结构中的钢筋锈蚀受温度、地下水中侵蚀盐种类和浓度、混凝土中性化程度的共同影响。

温度升高, 钢筋锈蚀速率加快。Al-Sodani 等^[11]

认为温度与氯离子扩散系数成正比关系, 温度越高侵蚀离子的传输速率越快, 导致混凝土中游离氯离子含量增加, 更多氯离子接触到钢筋表面加快电化学反应速率^[12-13]。根据 Arrhenius 定律, 蒋德稳等^[14]认为温度每升高 10 °C, 锈蚀速度约提升 1 倍, 但 Fe_2O_3 的分子结构相对稳定, FeOOH 需要在 200~300 °C 以上才发生羟基断裂^[15-17], 因此温度对锈蚀产物类型的影响相对较小。虽然氯盐是引起钢筋锈蚀的主要因素^[18-19], 氯离子接触到钢筋表面形成腐蚀电流, 发生宏电池腐蚀, 破坏表面的钝化膜, 局部钢筋产生“边缘效应”^[20-21], 但硫酸根离子同样有去极化作用^[22-24]。在二者耦合侵蚀下, 许多学者还发现硫酸盐对氯盐引起的锈蚀具有抑制作用。邹笃建等^[25]发现复合溶液中硫酸根离子对混凝土中氯离子的传输产生一定的抑制作用, 左晓宝等^[26]表明硫酸盐减缓了硫酸盐-氯盐复合溶液水泥净浆内钢筋的锈蚀速度, 俞小彤等^[27]发现硫酸盐-氯盐复合

收稿日期: 2023-11-17。 修订日期: 2023-12-09。

基金项目: 国家优秀青年科学基金(52222806); 陕西省杰出青年科学基金(2022JC-20); 国家自然科学基金(52078413)。

第一作者: 王 艳(1982—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-17. Revised date: 2023-12-09.

First author: WANG Yan (1982—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangyanwjx@126.com

侵蚀下钢筋锈蚀率低于单一氯盐侵蚀。巴明芳等^[28]发现碳化和氯盐复合作用加速了硫氧镁胶凝材料中钢筋的锈蚀速度,二者对钢筋的锈蚀程度具有明显叠加效应。综上所述,温度、侵蚀盐种类与浓度、混凝土中性化等都会较大程度影响高地热环境混凝土结构钢筋的锈蚀行为,但目前多因素耦合作用下高地热环境中钢筋锈蚀行为以及引起锈蚀的临界离子浓度还缺少系统深入的研究。

考虑不同温度(20、60 °C)、不同 pH 值(12.55、12.15、11.75),以及不同侵蚀离子(氯离子、硫酸根离子、复合盐离子)的影响,对模拟混凝土孔溶液中钢筋开始锈蚀行为进行研究,通过分析钢筋自腐蚀电位(E_{corr})、极化电阻(R_p)与腐蚀电流密度(I_{corr})的演变规律,明确了高地热环境中钢筋开始锈蚀的临界离子浓度,并研究了锈蚀产物的形貌及微观组成,研究结果可为高地热环境中钢筋混凝土实际环境服役过程中的设计作出科学依据。

1 实验

1.1 原材料

采用直径为 10 mm 的普通钢筋,钢筋各元素组成质量分数为:0.20% C, 0.028% S, 0.026% P, 1.42% Mn, 0.55% Si, 余量为 Fe。采用大茂试剂厂生产的 NaCl、 Na_2SO_4 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl 与 Na_2SO_4 分析纯度均为 99.9%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量 > 95.0%, (氯化物 < 0.002%, 硫酸盐 < 0.005%); 采用科隆化学品有限公司生产的 NaHCO_3 、NaOH, 其中 NaHCO_3 含量 > 95.0% (氯化物 < 0.001%, 硫酸盐 < 0.002%)。

1.2 试样制备

1.2.1 钢筋电极制备 首先将钢筋用线切割机切割成厚度 5 mm 的小薄片,如图 1a 所示。先用不同目数的砂纸进行打磨,具有一定光度后用抛光机抛光至镜面状态。钢筋段一面用焊锡连接铜导线,另一面作为工作电极,然后用环氧树脂将钢筋薄片和硬聚氯乙烯管(PVC)管固封,仅留下工作面,工作

电极剖面图如图 1b 所示。制成好的钢筋电极如图 1c 所示,使用酒精冲洗然后封存与酒精中。腐蚀前,先将钢筋电极置于饱和模拟孔溶液(pH=12.55)^[29]中钝化 10 d 使其表面形成致密钝化膜^[30–31],如图 1d 所示,用装置将钢筋电极固定在容器之中,使其暴露面(面积为 0.785 cm²)与混凝土模拟孔溶液及侵蚀离子相接触,每组均设置 3 个平行试样,共计试样 54 个。

1.2.2 侵蚀溶液制备 采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配制饱和混凝土模拟孔溶液(pH=12.55),用粉状 NaHCO_3 调节饱和混凝土模拟液 pH 值至 12.15、11.75,配制溶液时均采用去离子水。侵蚀离子 Cl^- 和 SO_4^{2-} 分别由 NaCl、 Na_2SO_4 提供,单一 Cl^- 、 SO_4^{2-} 采用逐级添加的方式,每级添加 0.01 mol/L,每 24 h 添加 1 次^[32]。根据实际环境调查及相关文献设定高温组为 60 °C^[33–34],使用水浴加热系统模拟高地热环境温度。为保证试验时混凝土模拟液 pH 值的稳定,使用 pH 计监测模拟液 pH 值并用 NaOH 调节模拟液 pH 值^[35],并在每次添加侵蚀离子后重新配置混凝土模拟液。复合盐环境,先加入 0.1 mol/L 的 Cl^- 与 0.01 mol/L 的 SO_4^{2-} ,再每 24 h 逐级添加 0.01 mol/L SO_4^{2-} 。侵蚀环境与测试龄期如表 1 所示。

1.3 电化学测试

电化学实验仪器为武汉科斯特电化学工作站,型号为 CS1350,电流量程 2 μA ~20 A,恒电位控制范围为 ± 10 V。电化学测试选用三电极体系,钢筋薄片(直径为 10 mm,暴露面积 0.785 cm²)作为工作电极,铂片电极(20.0 mm×20.0 mm×0.1 mm)作为对电极,参比电极为饱和硫酸铜电极(CSE)。通过开路电位法(OCP)测试钢筋的腐蚀电位(E_{corr}),测试时将工作电极浸入模拟液,待钢筋腐蚀电位稳定后开始测试,再进行线性极化法(LPR)测试钢筋的极化曲线,分析钢筋腐蚀电流密度(I_{corr})与极化电阻(R_p)变化, E_{corr} 、 I_{corr} 、 R_p 值取平行试样的平均值。

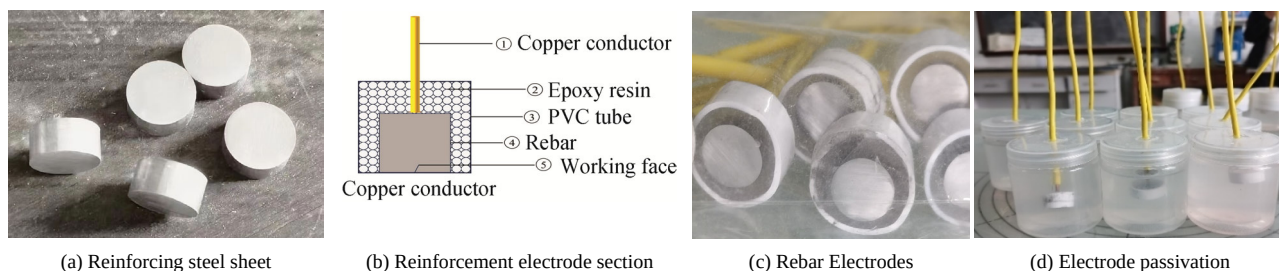


图 1 工作电极及钝化
Fig. 1 Working electrodes profile and rebar passivation

表 1 侵蚀环境与测试龄期

Table 1 Erosion environment and test age

Specimen number	Temperature	pH value	Erosion ion type	Ionic concentration/(mol·L ⁻¹ ·d ⁻¹)
C20p12.55	20 °C	12.55	Cl ⁻	0.01
C20p12.15		12.15		
C20p11.75		11.75		
C60p12.55		12.55		
C60p12.15	60 °C	12.15	SO ₄ ²⁻	0.01
C60p11.75		11.75		
S20p12.55		12.55		
S20p12.15		12.15		
S20p11.75	60 °C	11.75	0.1 mol Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻	0.01
S60p12.55		12.55		
S60p12.15		12.15		
S60p11.75		11.75		
CS20p12.55	20 °C	12.55	0.1 mol Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻	0.01
CS20p12.15		12.15		
CS20p11.75		11.75		
CS60p12.55	60 °C	12.55		
CS60p12.15		12.15		
CS60p11.75		11.75		

Note: C is Cl⁻, S is SO₄²⁻, CS is Cl⁻ + SO₄²⁻, p is pH.

1.4 微观测试

X 射线衍射(XRD)仪型号为 Rigaku Miniflex 600 型, Cu 靶(K_α, λ=0.154 06 nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 15 mA, 扫描范围 5°~85°, 扫描速度 4 (°)/min。刮取钢筋表面生成的锈蚀产物, 使用玛瑙研钵研磨粉末并过 400 目筛, 60 °C 真空干燥 48 h, 置于真空密封袋密封保存。

2 结果与讨论

2.1 不同温度与 pH 值下氯离子浓度对钢筋锈蚀的影响

钢筋自腐蚀电位 E_{corr} 随 Cl⁻ 含量变化情况如图 2 所示。钢筋在饱和模拟孔溶液(pH=12.55)中钝化 10 d 后, E_{corr} 维持在 -180 mV 至 -220 mV 范围内, 表明钢筋处于钝化状态。初始阶段, Cl⁻ 吸附到钢筋表面导致局部酸化, 形成局部腐蚀电流, E_{corr} 值缓慢下降。随着钢筋表面 Cl⁻ 的积累, 形成“大阴极-小阳极”, E_{corr} 开始急剧下降, 表明钢筋表面的钝化膜破裂, 钢筋开始发生活性锈蚀^[36]。温度为 20 °C, pH 值为 12.55 时, E_{corr} 在 Cl⁻ 达到 0.05 mol/L 开始突降, 当其达到 0.07 mol/L 时 E_{corr} 值为 -543 mV, 下降 74.04%, 此时钢筋开始发生锈蚀; 而温度升高到 60 °C 时, E_{corr} 在 Cl⁻ 浓度为 0.04~0.06 mol/L 时骤降, 且 E_{corr} 值降为 -512 mV, 表明温度升高钢筋由钝化状态转变为活化状态对应的 Cl⁻ 浓度阈值降低。因为高温会加速 Cl⁻ 的传输, 钢筋表面会吸附更多 Cl⁻, 加快析氢或吸氧反应速率, 导致 E_{corr} 更早发生剧降。温度为 60 °C、pH 值降低为 12.15 和 11.75 时, E_{corr} 在 Cl⁻ 浓度为 0.03 mol/L 和 0.02 mol/L 时开始突降, 分别在 Cl⁻ 浓度为 0.05 mol/L 和 0.04 mol/L 时 E_{corr}

值超过 -500 mV, 表明诱发锈蚀的 Cl⁻ 离子浓度随 pH 值降低而减小。这是因为钝化膜的主要成分 Fe₃O₄、Fe₂O₃、FeOOH 等只在强碱环境下才能稳定存在^[37], 另一方面, pH 值降低会使钢筋表面处于更容易与 Cl⁻ 结合生成氯化物的活化状态, 钝化膜的稳定性下降^[38] 钢筋更容易锈蚀。

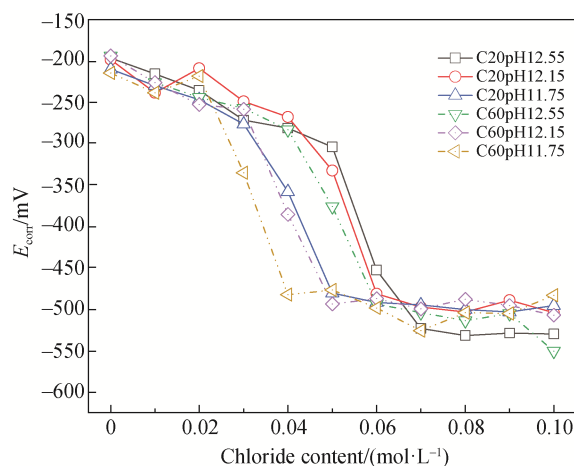
图 2 钢筋自腐蚀电位随 Cl⁻ 浓度的变化Fig. 2 Evolution of self-corrosion potential of steel reinforcement with Cl⁻ content

表 2 为钢筋极化电阻 R_p 随 Cl⁻ 浓度增加的变化。温度为 20 °C, pH 值为 12.55 时, R_p 从 346.22 kΩ·cm² 开始缓慢减小, 在 Cl⁻ 浓度为 0.05~0.07 mol/L 时 R_p 由 260.20 kΩ·cm² 降低至 21.60 kΩ·cm², 下降了 1 104.6%, 钢筋极化电阻发生数量级减小, 表明此时腐蚀区域电荷转移时的阻力迅速减小, 腐蚀电流在电阻小的腐蚀区域迅速流通^[39], 导致钝化膜破裂。温度升至 60 °C 时, R_p 值均小于温度为 20 °C 时, 表明钢筋极化电阻随温度升高而减小, 加快腐蚀时的电荷转移速率, 钢筋锈蚀速度加快。pH 值为 12.15 时, R_p 在 Cl⁻ 浓度为 0.04~0.06 mol/L 时从 263.40 kΩ·cm² 降低至 10.68 kΩ·cm², 此时腐蚀电流迅速增大且流通速度加快, 导致钢筋的钝化膜破裂, 锈蚀速度加快。当 pH 值降低到 12.15、11.75 时, R_p 分别在 0.03~0.05 mol/L 及 0.02~0.04 mol/L 发生了数量级的减小, 表明 pH 减小会降低钢筋腐蚀区域电荷转移阻力。同时在此浓度范围内, 对应的 E_{corr} 值也发生了骤然降低。

钢筋腐蚀电流密度 I_{corr} 随 Cl⁻ 浓度的变化情况如图 3 所示。温度为 60 °C, pH 值为 12.55 时, 在 Cl⁻ 浓度为 0.04~0.06 mol/L, I_{corr} 值从 0.224 μA/cm² 增大到 2.10 μA/cm², 增大了 837.5%, 且此浓度范围内 E_{corr} 值减小了 74.04%, R_p 从 263.40 kΩ·cm² 降低至

10.68 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，三者均在该浓度范围内均发生显著变化，可以确定此浓度即为钢筋开始锈蚀的临界氯离子浓度。不同方式表征试样的临界氯离子浓度如表 3 所示，使用溶液中的氯离子摩尔浓度 $[\text{Cl}^-]$ 来表示时， $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值 12.55 的钢筋锈蚀临界氯离子浓度为 0.04~0.06 mol/L，同 pH 值 $\theta=20\text{ }^\circ\text{C}$ 时，临界氯离子浓度值 0.05~0.07 mol/L，表明温度升高且钢筋锈蚀临界氯离子浓度阈值也随之降低。用 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 来表征 pH 值 12.55，温度为 20、60 $^\circ\text{C}$ 钢筋锈蚀临界氯离子浓度分别为 1.42~2.00 和 1.14~1.71，临界氯离子浓度随温度升高而减小。 $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$ ，当 pH 值降低为 12.15 和 11.75 时， $[\text{Cl}^-]$ 来表示随着 pH 值的减小降低为 0.03~0.05 mol/L 和 0.02~0.04 mol/L，用 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 来表征时临界氯离子浓度为 2.14~3.57、4.00~8.00，随 pH 值降低而增大。

表 2 极化电阻与 Cl^- 浓度的变化

Table 2 Variation of resistance polarization with Cl^- concentration

Ionic concentration/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$					
	C20 p12.55	C20 p12.15	C20 p11.75	C60 p12.55	C60 p12.15	C60 p11.75
0	346.22	288.20	254.20	276.00	248.10	220.26
0.01	325.20	305.60	246.10	282.40	258.20	236.58
0.02	288.60	302.30	240.10	268.10	260.16	228.4
0.03	325.20	266.70	232.22	254.20	240.24	84.30
0.04	273.20	273.20	49.80	263.40	108.56	12.36
0.05	260.20	143.70	12.35	132.00	11.20	12.56
0.06	74.80	110.66	8.92	10.86	10.42	11.82
0.07	21.60	10.72	10.16	8.96	11.02	11.60
0.08	12.26	12.36	9.80	9.12	10.72	11.22
0.09	10.62	10.76	8.26	8.65	9.86	11.52
0.10	12.10	12.38	8.86	7.90	9.88	10.86

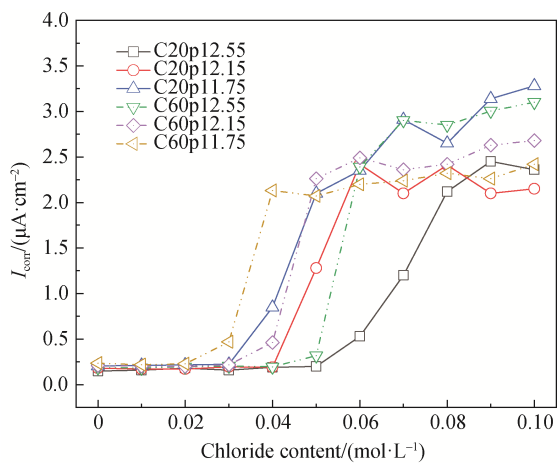


图 3 钢筋腐蚀电流密度随 Cl^- 浓度的变化

Fig. 3 Evolution of corrosion current density of steel reinforcement with Cl^- content

表 3 不同方式表征试样的临界氯离子浓度

Table 3 Different ways to characterize the critical chloride concentration of a specimen

Specimen No.	$[\text{OH}^-]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[\text{Cl}^-]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$
C20p12.55	0.035	0.05–0.07	1.42–2.00
C20p12.15	0.014	0.04–0.06	2.86–4.28
C20p11.75	0.005	0.03–0.05	6.00–10.00
C60p12.55	0.035	0.04–0.06	1.14–1.71
C60p12.15	0.014	0.03–0.05	2.14–3.57
C60p11.75	0.005	0.02–0.04	4.00–8.00

2.2 不同温度与 pH 值下硫酸根离子浓度对钢筋锈蚀的影响

钢筋自腐蚀电位 E_{corr} 随 SO_4^{2-} 浓度增加的变化曲线如图 4 所示。与添加 Cl^- 的 E_{corr} 变化趋势不同， SO_4^{2-} 侵蚀作用下， E_{corr} 缓慢下降的时间更长，表明 SO_4^{2-} 对钢筋同样具有极化作用，但其腐蚀能力低于 Cl^- [23, 35]， SO_4^{2-} 侵蚀时的锈蚀诱导期更长 [12]。此外 SO_4^{2-} 会与其极化作用生成的 Fe^{2+} 生成 FeSO_4 ， FeSO_4 附着在钢筋表面形成覆盖层，阻碍离子传输通路。在硫酸盐锈蚀产物 XRD 谱中观察到石膏相生成， SO_4^{2-} 会与模拟液中 Ca^{2+} 反应生成 CaSO_4 形成石膏保护层。但当 SO_4^{2-} 达到某一浓度时， E_{corr} 也产生突降，这是因为随 SO_4^{2-} 浓度的持续增加，锈蚀反应的进行，腐蚀产物体积膨胀破坏 FeSO_4 覆盖层与石膏保护层， SO_4^{2-} 重新接触钝化膜 [40]，锈蚀速度加快。温度为 20 $^\circ\text{C}$ ，pH 值为 12.55、12.15 时， E_{corr} 突降段均在 SO_4^{2-} 浓度 0.07~0.09 mol/L，温度升至 60 $^\circ\text{C}$ 时，pH 值为 12.55、12.15 的 E_{corr} 在 0.06~0.08 mol/L 的 SO_4^{2-} 浓度出现显著降低，表明温度升高，使钢筋钝化膜破裂的 SO_4^{2-} 浓度阈值降低。因为温度升高， SO_4^{2-} 的传输速率加快，腐蚀的电化学反应速率加快。温度为 60 $^\circ\text{C}$ ，pH 值降低为 11.75 时，在 SO_4^{2-} 浓度为 0.05 mol/L 时开始突降，在 0.08 mol/L 时降至 -520 mV，表明 pH 值对 SO_4^{2-} 侵蚀下钢筋自腐蚀电位 E_{corr} 变化无显著影响。

为了对比不同侵蚀离子对钢筋锈蚀的影响，相同温度下钢筋自腐蚀电位随不同离子增加的变化如图 6 所示。 Cl^- 侵蚀的 E_{corr} 曲线呈现出更陡峭的下降趋势，说明氯离子对钢筋具有更强的腐蚀能力，而相比于 Cl^- ， SO_4^{2-} 侵蚀的诱导期更长，且需要更高浓度才能引起 E_{corr} 的显著下降。因为 Cl^- 的半径(约 0.18 nm)相比 SO_4^{2-} 的半径(约 0.28~0.32 nm)更小，使它具有更好的渗透性 [41]，更容易穿透钢筋表面的钝化膜并吸附到钢筋表面加快钢筋锈蚀速率 [42]。

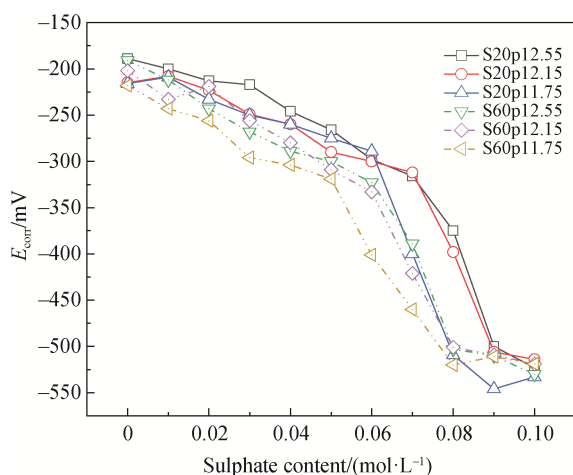
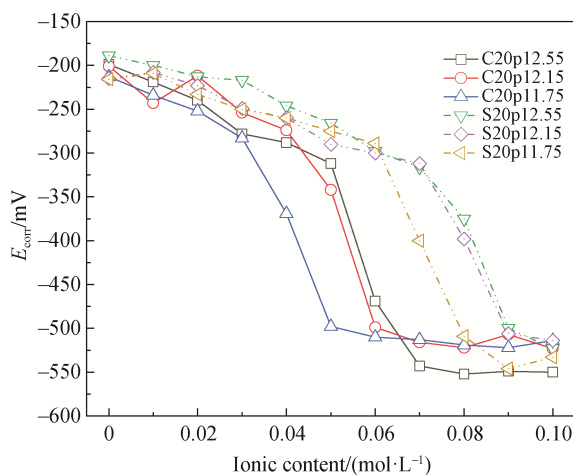
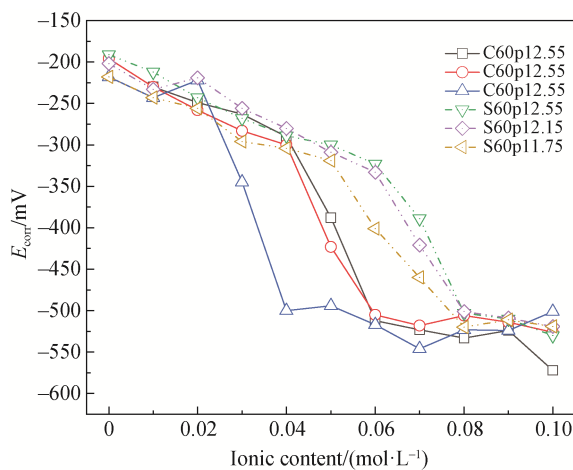
图 4 钢筋自腐蚀电位随 SO_4^{2-} 浓度的变化Fig. 4 Evolution of self-corrosion potential of steel reinforcement with SO_4^{2-} content(a) $\theta=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $\theta=60\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 5 相同温度下钢筋自腐蚀电位随离子浓度的变化

Fig. 5 Evolution of self-corrosion potential of steel reinforcement with ionic content at the same temperature

表 4 为钢筋极化电阻随 SO_4^{2-} 浓度增加的变化。温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 11.75 时, R_p 值在 SO_4^{2-} 浓

度为 $0.05\sim 0.08\text{ mol/L}$ 时从 $243.26\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 $9.84\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。除 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 11.75 的试样外, 其余试样钢筋极化电阻 R_p 在 SO_4^{2-} 浓度增加到 0.06 mol/L 之前均无明显变化。温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 12.55、12.15 时, R_p 值在 SO_4^{2-} 为 $0.07\sim 0.09\text{ mol/L}$ 的范围内显著下降, 分别降至 $11.86\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $10.25\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。pH 值为 11.75 与温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 12.55、12.15 的试样的 R_p 值均在 $0.06\sim 0.08\text{ mol/L}$ 的 SO_4^{2-} 浓度时发生数量级的减小, R_p 值变化趋势与 E_{corr} 值的变化一致。

表 4 极化电阻与 SO_4^{2-} 浓度的变化Table 4 Variation of resistance polarization with SO_4^{2-} concentration

Ionic concentration/ (mol·L ⁻¹)	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$					
	S20 p12.55	S20 p12.15	S20 p11.75	S60 p12.55	S60 p12.15	S60 p11.75
0	363.22	352.24	324.42	320.28	318.54	328.26
0.01	358.20	348.52	328.86	310.08	300.28	316.20
0.02	362.80	360.24	316.48	298.42	312.24	284.66
0.03	343.20	328.62	282.28	283.36	288.6	278.42
0.04	326.20	306.2	260.42	285.24	276.52	282.20
0.05	318.20	298.60	284.46	262.60	256.24	243.26
0.06	320.22	312.24	275.06	258.42	269.70	80.34
0.07	280.22	301.25	46.30	45.20	38.72	20.28
0.08	53.32	48.40	8.24	9.32	10.28	9.84
0.09	11.86	10.25	8.84	9.10	9.83	8.82
0.10	363.22	352.24	324.42	320.28	318.54	328.26

I_{corr} 随 SO_4^{2-} 浓度增加的变化如图 6 所示。初始阶段腐蚀电流密度 I_{corr} 的无明显变化。温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 11.75 的条件下, 当积累的 SO_4^{2-} 达到 0.05 mol/L 时, I_{corr} 由 $0.60\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 迅速增长, SO_4^{2-} 达到 0.08 mol/L 后激增到 $2.65\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 此浓度下 E_{corr} 及 R_p 同样发生较大变化, SO_4^{2-} 侵蚀作用下 I_{corr} 的变化趋势和 E_{corr} 及 R_p 相符, 结合钢筋自腐蚀电位、极化电阻得到使钢筋锈蚀的硫酸根浓度阈值。不同方式表征试样的硫酸根浓度阈值如表 5 所示。 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 12.55 和 12.15 的条件下硫酸根浓度阈值为 $0.07\sim 0.09\text{ mol/L}$; $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为 12.55 和 12.15 的硫酸根浓度阈值均为 $0.06\sim 0.08\text{ mol/L}$; pH 值为 11.75 的试样 SO_4^{2-} 浓度阈值为 $0.05\sim 0.08\text{ mol/L}$ 。 FeSO_4 覆盖层与石膏层在钢筋表面起到锈蚀的延缓作用导致 pH 值对 SO_4^{2-} 浓度阈值的影响较小。当用 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{OH}^-]$ 来表征临界硫酸根离子浓度时, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{OH}^-]$ 随 pH 值减小而增大。

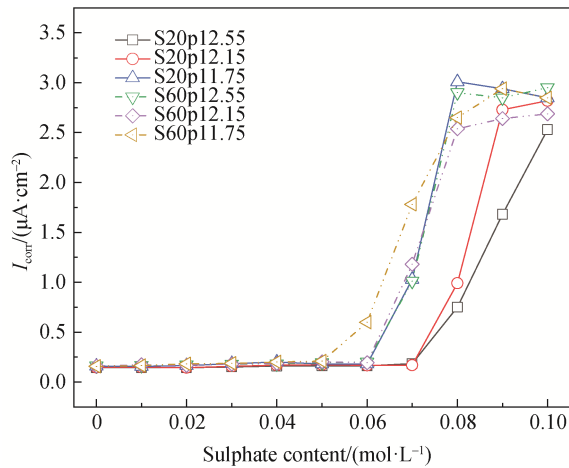
图6 钢筋腐蚀电流密度随 SO_4^{2-} 浓度的变化Fig. 6 Evolution of corrosion current density of steel reinforcement with SO_4^{2-} content

表5 不同方式表征试样的硫酸根浓度阈值

Table 5 Different ways to characterize the threshold of sulfate concentration in specimens

Sample No.	$[\text{OH}^-]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[\text{SO}_4^{2-}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{OH}^-]$
S20p12.55	0.035	0.07–0.09	2.00–2.57
S20p12.15	0.014	0.07–0.09	5.00–6.43
S20p11.75	0.005	0.06–0.08	12.00–16.00
S60p12.55	0.035	0.06–0.08	1.71–2.29
S60p12.15	0.014	0.06–0.08	4.29–5.71
S60p11.75	0.005	0.05–0.08	10.00–16.00

2.3 不同温度与 pH 值下复合离子浓度对钢筋锈蚀的影响

钢筋电极在复合环境下的变化曲线如图 7 所示。温度为 20 °C 的 3 个试样 E_{corr} 变化均经历 2 个阶段，初始阶段 E_{corr} 受高浓度 Cl^- 的极化作用急剧降低，pH 值为 12.55 的试样 E_{corr} 值在 SO_4^{2-} 达到 0.03 mol/L 时出现下降转折点；此后继续添加 SO_4^{2-} ， E_{corr} 值维持在 -450 mV 左右， SO_4^{2-} 达到 0.1 mol/L 时 E_{corr} 值为 -432 mV，表明钝化膜未被击穿。pH 值为 12.15 时，在 SO_4^{2-} 浓度达到 0.04 mol/L 出现相似变化；当 SO_4^{2-} 达到 0.1 mol/L 时， E_{corr} 值在 -488 mV 左右，钢筋未发生锈蚀。此变化表明 SO_4^{2-} 在含 Cl^- 溶液中具有缓蚀作用，这是因为 SO_4^{2-} 具有较强的吸附能力和亲核性，其吸附在钢筋表面上，排斥已吸附在电极表面的 Cl^- ，而 SO_4^{2-} 对钢筋腐蚀能力较弱，从而减缓了氯离子对阳极腐蚀的速率，且复合环境锈蚀产物 XRD 谱有石膏相生成，溶液中的 SO_4^{2-} 会与 Ca^{2+} 反应生成 CaSO_4 ，在蚀坑表面形成覆盖层，阻碍氯离子与钢筋的直接接触^[43]，进一步减缓锈蚀

速率。pH 值 11.75 的试样在 SO_4^{2-} 浓度 0.06 mol/L 时发挥缓蚀作用，但 E_{corr} 值最后仍达到 -528 mV，这是因为随着电化学反应的进行，腐蚀产物体积膨胀覆盖层被破坏，缓蚀作用失效， Cl^- 重新接触钝化膜，钢筋锈蚀。温度为 60 °C 时，pH 值为 12.55 时， SO_4^{2-} 浓度达到 0.03 mol/L 时发挥缓蚀作用，而当 pH 值降低为 12.15 时，缓蚀点 SO_4^{2-} 浓度为 0.04 mol/L，缓蚀点的 SO_4^{2-} 浓度随 pH 值的降低而升高。pH 值为 11.75 时， E_{corr} 持续剧降并在 0.05 mol/L 的 SO_4^{2-} 时降至 -523 mV，未达到 SO_4^{2-} 发挥缓蚀作用所需浓度值钝化膜已破裂。

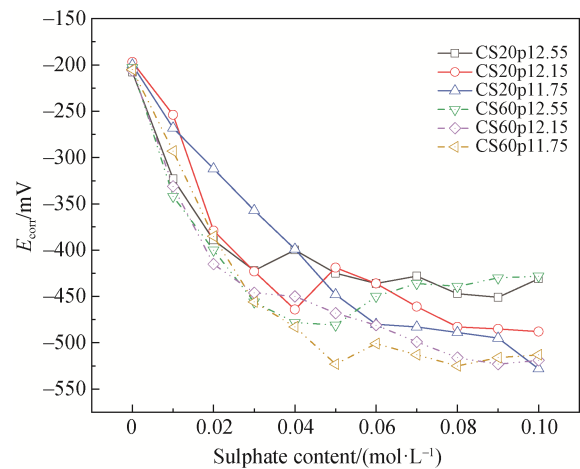


图7 钢筋自腐蚀电位在复合离子下的变化

Fig. 7 Evolution of self-corrosion potential of steel reinforcement with complex ion content

表6 为钢筋的极化电阻在复合条件下的变化。

复合盐环境，温度为 20 °C 时，受高浓度 Cl^- 的强极化作用，3 个 pH 下的试样 R_p 值一开始均大幅减小。pH 值为 12.55 的试样在 SO_4^{2-} 浓度为 0.03 mol/L 时减小为 118.36 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，此后 R_p 值随 SO_4^{2-} 浓度增加无明显变化；pH 值为 12.15、11.75 的 R_p 在 SO_4^{2-} 浓度分别为 0.04 mol/L 和 0.06 mol/L 时下降至 64.58 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 32.60 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 且此后无较大波动， R_p 值的变化同样表明 SO_4^{2-} 在含 Cl^- 溶液中具有缓蚀作用，转变点的 SO_4^{2-} 浓度较 pH 值为 12.55 时的模拟液分别升高了 33.3%、100%。温度为 60 °C 时，pH 值为 12.55、12.15， R_p 值分别在添加 SO_4^{2-} 达到 0.03 mol/L、0.04 mol/L 时停止数量级的减小，与温度为 20 °C 时的转变点浓度相同。

I_{corr} 在复合环境下的变化曲线如图 8 所示。温度为 20 °C 时，pH 值为 12.55 时，在 SO_4^{2-} 含量到达 0.03 mol/L 前 I_{corr} 曲线持续上升，分别增大 48.40%、42.36%、28.12%， SO_4^{2-} 含量到达 0.03 mol/L 后， I_{corr}

在 $0.60 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右波动。从 I_{corr} 的变化也表明 SO_4^{2-} 在含 Cl^- 溶液中的缓蚀作用。 $\theta=60^\circ\text{C}$, pH 值为 12.55 的试样, 当 SO_4^{2-} 浓度达到 0.03 mol/L 时发挥缓蚀作用, pH 值为 12.15 时, 缓蚀点的 SO_4^{2-} 浓度为 0.04 mol/L , pH 值为 11.75 时, I_{corr} 持续快速增长并在 0.05 mol/L 的 SO_4^{2-} 时钝化膜破裂, 表明 SO_4^{2-} 尚未发挥缓蚀作用, 缓蚀点的 SO_4^{2-} 浓度大于 0.05 mol/L , I_{corr} 所得结论与 E_{corr} 、 R_p 一致。而 pH 值减小, 钢筋极化电阻减小, 钢筋锈蚀速率加快, SO_4^{2-} 的缓蚀作用更为明显, 但需要更高浓度的 SO_4^{2-} 才能发挥缓蚀作用, 这是因为在溶液的 pH 值较低时, 更多的 Cl^- 会吸附到钢筋表面, 取代 Cl^- 需要更多 SO_4^{2-} , 才能发挥缓蚀作用。

表 6 极化电阻与 SO_4^{2-} 浓度的变化Table 6 Variation of resistance polarization with SO_4^{2-} concentration

Ionic concentration/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$					
	CS20 p12.55	CS20 p12.15	CS20 p11.75	CS60 p12.55	CS60 p12.15	CS60 p11.75
0	268.24	283.54	288.54	284.46	288.76	276.04
0.01	180.20	202.28	212.36	178.56	212.35	203.18
0.02	121.60	154.64	183.36	132.24	163.78	152.36
0.03	118.36	102.34	136.54	96.28	102.58	114.98
0.04	86.25	64.58	96.68	64.42	52.64	53.76
0.05	82.75	88.26	63.24	88.42	64.66	12.36
0.06	75.88	102.34	32.60	92.62	50.08	11.08
0.07	85.72	121.38	78.20	96.02	10.25	11.28
0.08	75.64	142.58	83.24	114.28	10.83	9.48
0.09	83.36	148.86	42.16	122.28	9.86	9.52
0.10	72.51	156.00	10.84	136.06	8.98	8.64

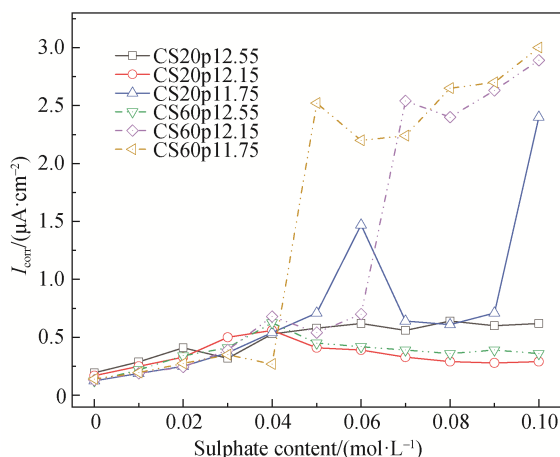
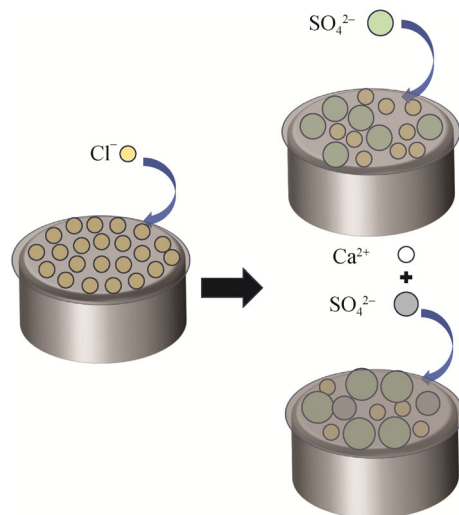


图 8 钢筋腐蚀电流密度在复合环境下的变化

Fig. 8 Evolution of corrosion current density of steel reinforcement with complex ion content

图 9 为 SO_4^{2-} 对 Cl^- 锈蚀的缓蚀机理。初始阶段, 溶液中大量的 Cl^- 吸附到钢筋表面的钝化膜上。随着

具有更强吸附能力的 SO_4^{2-} 加入, 它优先吸附到钢筋表面, 排斥表面的 Cl^- , 同时, 硫酸根离子与氢氧化钙溶液反应生成石膏覆盖在钢筋电极工作面上, 重新致密了表面的钝化膜, 抑制 Cl^- 的腐蚀, 起到延缓锈蚀的作用。而在混凝土中 Cl^- 的扩散系数为 SO_4^{2-} 的 10~100 倍^[41], 在复合溶液中其会优先渗透进入混凝土内部, 一部分成为自由氯离子, 一部分形成 Friedel's 盐细化孔隙减缓 Cl^- 的渗入, SO_4^{2-} 扩散入混凝土内部速度相对较慢, 但其与水化产物生成石膏、钙矾石等侵蚀产物, 在侵蚀前期会填充孔隙, 抑制其和氯离子的传输^[25, 41, 44]。随着侵蚀进行, 硫酸盐产生的膨胀性产物与孔壁接触, 会形成膨胀内应力, 当膨胀应力超过混凝土抗拉强度时, 混凝土内部便会产生微裂缝, 其会加速 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的扩散^[20], 同时, 硫酸盐会导致 Friedel's 盐失稳转化为钙矾石而释放部分结合氯离子^[45], 更多的自由 Cl^- 接触到钢筋表面, 加速钢筋锈蚀。

图 9 SO_4^{2-} 对氯盐锈蚀的缓蚀机理Fig. 9 Corrosion inhibition mechanism of SO_4^{2-} on chloride salt corrosion

2.4 腐蚀产物

图 10 为不同钢筋试样在达到锈蚀离子浓度时继续浸泡 60 d 的表面锈蚀状态。复合盐环境下试样 CS60p11.75、CS60p12.15 表面已全面锈蚀, 这是因为加入的 SO_4^{2-} 还未发挥缓蚀作用钝化膜就已破裂, 试样 CS20p11.75 的锈蚀面积较大, SO_4^{2-} 虽发挥缓蚀作用但在 SO_4^{2-} 浓度达到 0.1 mol/L 时破裂钝化膜。其余 3 个试样为局部锈蚀, 根据电化学测试试样 CS20p12.55、CS20p12.15、CS60p12.55 的 SO_4^{2-} 发挥缓蚀作用, SO_4^{2-} 的缓蚀作用使其表面锈蚀面积明显小于未起到缓蚀作用的试样, 使锈蚀发生在局部, 减缓了锈蚀速率,

但随着锈蚀反应进行, 锈蚀产物体积膨胀导致覆盖层破裂, 侵蚀离子重新接触钢筋, 各个试样表面均生成了明显的锈蚀产物; 其次是氯盐环境, 试样 C60p11.75、C60p12.15 表面锈蚀情况最为严重, 其次是 C60p12.55。20 °C 的试样表面多为局部锈蚀, 温度高、pH 值低的试样锈蚀速度更快, 锈蚀情况越严重, 与电化学测试结论一致。而硫酸盐环境下多为点蚀, 硫酸盐的锈蚀能力较氯盐弱, 表面大部分腐蚀较为分散发生的轻微局部腐蚀, 出现蚀孔或麻点, 随着腐蚀的进行蚀孔不断向纵深方向发展, 形成孔状腐蚀坑。

图 11 为钢筋在不同锈蚀条件下的锈蚀产物 XRD 谱对比。3 种锈蚀条件下锈样的 XRD 主要衍射峰位置基本相同, 衍射峰高度存在差别, 均在 36.5° 位置左右出现最大衍射峰, 表明锈样产物组成成分无明显差别。单一氯盐与硫酸盐环境中, 均生

成了针铁矿 α -FeOOH, 赤铁矿 Fe_2O_3 ^[17]。氯盐环境下, 生成了四方纤铁矿 β -FeOOH, 在大量 Cl^- 的存在下, 生成了 FeOCl , 由于 FeOCl 不稳定, 随后又转化为 β -FeOOH, 同时生成了氯化亚铁 FeCl_2 , 遇到空气氧化成氯化铁 FeCl_3 , 观察到有碳酸钙相的生成是因为疏松多孔的铁锈会残留少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 遇到空气中的 CO_2 发生碳化生成碳酸钙; 在硫酸盐环境中, 主要腐蚀产物是纤铁矿 (Lepidocrocite) γ -FeOOH 和 α -FeOOH, 除此之外还有 CaSO_4 相的生成, SO_4^{2-} 会与模拟液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成石膏, 而硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 相的生成是因为溶液中的 SO_4^{2-} 与 Fe^{2+} 生成 FeSO_4 覆盖在锈蚀坑表面, 之后氧化成棕色的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 在复合环境中, 主要产物是 α -FeOOH 和 β -FeOOH, 这是因为氯盐溶液生成了 β -FeOOH, γ -FeOOH 转变为更稳定的 α -FeOOH, 还观察到石膏相及氯化铁相。

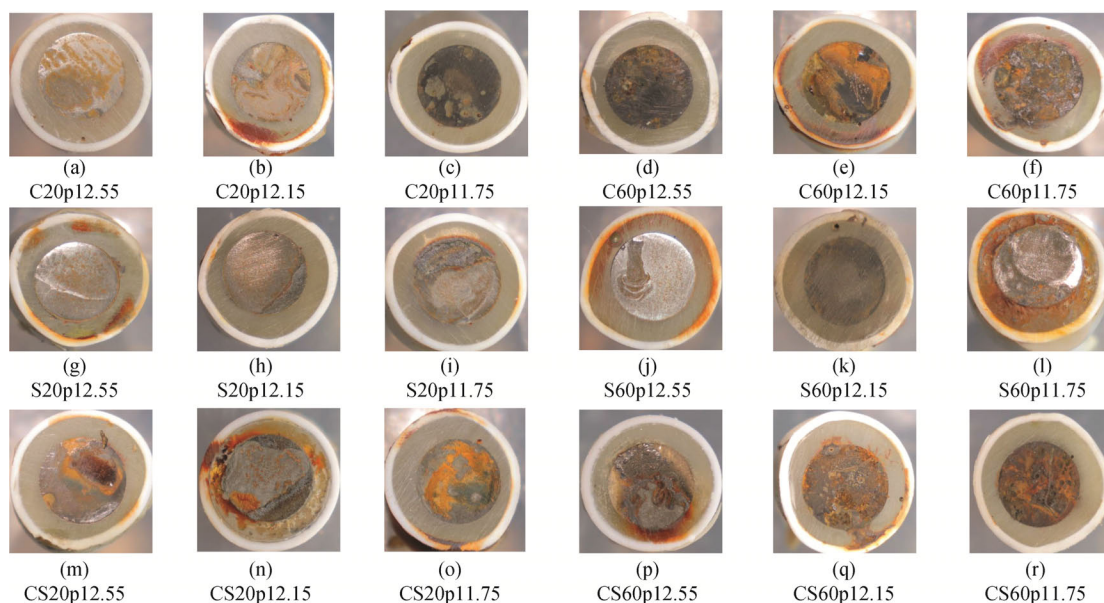
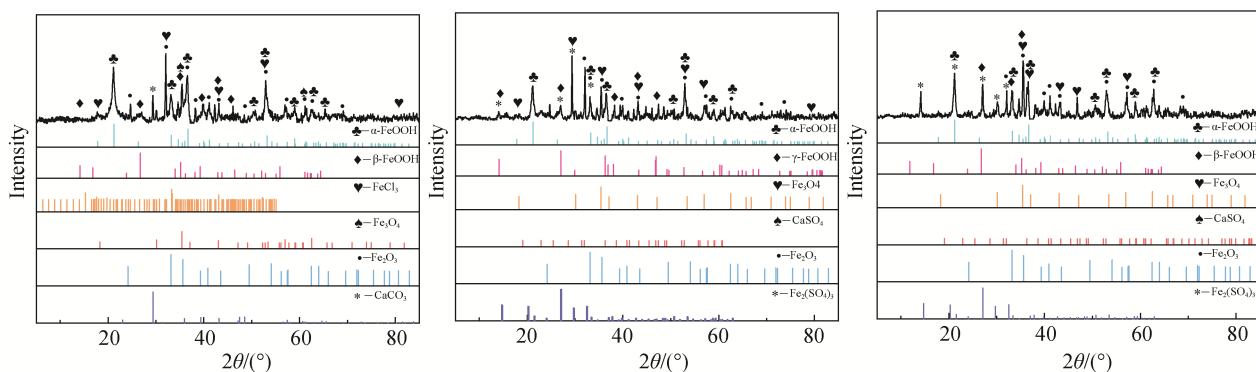


图 10 不同钢筋试样表面锈蚀形貌

Fig. 10 Surface corrosion morphology of different steel bar samples



(a) Corrosion products under chloride salt corrosion

(b) Corrosion products under sulphate salt corrosion

(c) Corrosion products under composite salt corrosion

图 11 3 种侵蚀环境下腐蚀产物 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of corrosion products in three erosive environments

3 结论

通过开展不同温度、侵蚀离子种类与浓度和 pH 值的共同作用下, 混凝土模拟孔溶液中的钢筋快速锈蚀试验。明确了钢筋在不同温度与 pH 值中开始锈蚀的临界氯离子浓度、硫酸根浓度阈值, 并研究了钢筋在不同侵蚀离子下生成的腐蚀产物。

1) 相比 20 °C, 在 60 °C 的极化电阻 R_p 更小, 腐蚀电流更容易流通, 钢筋电化学反应速度加快, 3 种 pH 值下的临界氯离子浓度均小于 20 °C 时。在 60 °C, pH 值为 12.55 的饱和混凝土模拟液中, 钢筋的临界氯离子浓度为 0.04~0.06 mol/L, pH 值降低为 12.15 和 11.75 时, 钝化膜稳定性下降, 导致临界氯离子浓度降低为 0.03~0.05 mol/L 和 0.02~0.04 mol/L。

2) 硫酸盐侵蚀钢筋的能力较弱, 锈蚀前的诱导期更长, SO_4^{2-} 会与模拟液中的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 反应生成 FeSO_4 、 CaSO_4 , 并附着在钢筋表面起到锈蚀延缓作用, 石膏覆盖层的保护作用导致温度与 pH 值对 SO_4^{2-} 浓度阈值的影响较小。60 °C, pH 值为 12.55、12.15 的条件下 SO_4^{2-} 浓度阈值均为 0.06~0.08 mol/L, pH 值为 11.75 的试样 SO_4^{2-} 浓度阈值为 0.05~0.08 mol/L, 腐蚀产物体积膨胀破坏保护层后锈蚀加速。

3) 复合盐中, 受高浓度 Cl^- 的极化作用, 初始阶段, E_{corr} 骤降, R_p 出现数量级减小, I_{corr} 迅速增大; 但加入 SO_4^{2-} 后, E_{corr} 下降速度变慢, R_p 维持在某一数值左右, I_{corr} 上升速度变缓表明 SO_4^{2-} 在含 Cl^- 溶液中具有缓蚀作用。 $\theta=20$ °C, 起缓蚀作用 SO_4^{2-} 浓度随 pH 值降低由 0.03 mol/L 升至 0.04 mol/L 和 0.06 mol/L; 而 $\theta=60$ °C, pH 值为 12.55、12.15, SO_4^{2-} 分别达到 0.03 mol/L 和 0.04 mol/L 时发挥缓蚀作用; pH 值为 11.75 时, 在 0.05 mol/L 的 SO_4^{2-} 时已钝化膜脱钝, 钢筋开始锈蚀。

4) 温度对钢筋锈蚀产物无明显影响, 在不同侵蚀环境下生成了 Fe_2O_3 的同素异形体。氯盐环境下生成了 $\beta\text{-FeOOH}$ 及 FeCl_3 ; 硫酸盐环境下生成了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 CaSO_4 ; 复合环境下生成了 $\beta\text{-FeOOH}$ 和由 $\gamma\text{-FeOOH}$ 转变而成的 $\alpha\text{-FeOOH}$, 此外还有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 CaSO_4 。

参考文献:

- [1] 元强, 彭茂庆, 李岳林, 等. 高地热对隧道喷射混凝土力学性能、孔结构和水化产物的影响综述[J]. 铁道建筑, 2021, 61(8): 53–58.
YUAN Qiang, PENG Maoqing, LI Yuelin, et al. Railw Eng, 2021,

61(8): 53–58.

- [2] CHEN Z, CHANG R C, PEI X J, et al. Tunnel geothermal disaster susceptibility evaluation based on interpretable ensemble learning: A case study in Ya'an–Changdu section of the Sichuan–Tibet traffic corridor[J]. Eng Geol, 2023, 313: 106985.
- [3] LIN M, ZHOU P, JIANG Y F, et al. Numerical investigation on comprehensive control system of cooling and heat insulation for high geothermal tunnel: A case study on the highway tunnel with the highest temperature in China[J]. Int J Therm Sci, 2022, 173: 107385.
- [4] 宋法亮, 赵海雷. 高黎贡山隧道复杂地质条件下敞开式 TBM 施工关键技术研究[J]. 隧道建设, 2017, 37(S1): 128–133.
SONG Faliang, ZHAO Hailei. Tunn Constr, 2017, 37(S1): 128–133.
- [5] 王家滨, 张凯峰, 侯泽宇, 等. 西北复合盐侵蚀环境衬砌喷射混凝土离子扩散研究[J]. 土木工程学报, 2020, 53(11): 21–35.
WANG Jiabin, ZHANG Kaifeng, HOU Zeyu, et al. China Civ Eng J, 2020, 53(11): 21–35.
- [6] 刘昭. 西藏尼木—那曲地热带典型高温地热系统形成机理研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2014.
LIU Zhao. The forming mechanism of typical high-temperature geothermal systems in Nimu–Naqu geothermal belt, Tibet [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2014.
- [7] 尚小刚. 青海省威远镇地热田热储特征及其开发利用潜力评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
SHANG Xiaogang. Development use and potential evaluation of the thermal reservoir characteristics and geothermal resources of geothermal field in Weiyuan town, Qinghai Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013.
- [8] 王家滨, 牛荻涛, 何晖. 硝酸侵蚀衬砌喷射混凝土中性化过程及机理[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(5): 115–124.
WANG Jiabin, NIU Ditao, HE Hui. J Civ Environ Eng, 2019, 41(5): 115–124.
- [9] 杨冬, 胡政, 黄锋, 等. 尼格高地温隧道地热成因及地温分布特征研究[J]. 铁道科学与工程学报, 2023, 20(6): 2326–2339.
YANG Dong, HU Zheng, HUANG Feng, et al. J Railw Sci Eng, 2023, 20(6): 2326–2339.
- [10] 施锦杰, 孙伟. 混凝土中钢筋锈蚀研究现状与热点问题分析[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1753–1764.
SHI Jinjie, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(9): 1753–1764.
- [11] ALAWI AL-SODANI K A, AL-ZAHRANI M M, MASLEHUDDIN M, et al. Chloride diffusion models for Type I and fly ash cement concrete exposed to field and laboratory conditions[J]. Mar Struct, 2021, 76: 102900.
- [12] 刘镇. 海洋环境下混凝土氯离子渗透性评价[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2846–2856.
LIU Zhen. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 2846–2856.
- [13] XIE H B, WANG Y F, GONG J, et al. Effect of global warming on chloride ion erosion risks for offshore RC bridges in China[J]. KSCE J Civ Eng, 2018, 22(9): 3600–3606.
- [14] 蒋德稳, 李林, 袁迎曙. 温度、湿度对钢筋锈蚀速度的影响[J]. 淮海工学院学报(自然科学版), 2004, 13(1): 59–62.
JIANG Dewen, LI Lin, YUAN Yingshu. J Huaihai Inst Technol, 2004, 13(1): 59–62.
- [15] JI Y S, ZHAN G M, TAN Z C, et al. Process control of reinforcement corrosion in concrete. Part 1: Effect of corrosion products[J]. Constr Build Mater, 2015, 79: 214–222.
- [16] 乔宏霞, 温少勇, 王鹏辉, 等. 氯氧镁钢筋混凝土中涂层钢筋腐蚀

- 的电化学特性[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(6): 999–1006.
- QIAO Hongxia, WEN Shaoyong, WANG Penghui, et al. J Build Mater, 2019, 22(6): 999–1006.
- [17] DING Q M, GAO Y N, LIU R Y, et al. Corrosion behavior of HRB400 and HRB400M steel bars in concrete under DC interference[J]. Sci Rep, 2021, 11(1): 23871.
- [18] 张菊辉, 衣存浩, 王诗昆, 等. 新老混凝土的钢筋加速锈蚀[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2096–2103.
- ZHANG Juhui, YI Cunhao, WANG Shikun, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2096–2103.
- [19] TIAN Y, ZHANG G Y, YE H L, et al. Corrosion of steel rebar in concrete induced by chloride ions under natural environments[J]. Constr Build Mater, 2023, 369: 130504.
- [20] 王鹏刚, 莫芮, 隋晓萌, 等. 混凝土中氯盐-硫酸盐耦合侵蚀的化学-损伤-传输模型研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 512–521.
- WANG Penggang, MO Rui, SUI Xiaomeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 512–521.
- [21] WEN Y, MA X M, CAI Y X, et al. Corrosion inhibition mechanism of vitamins on steel bars in chloride environments: Experimental analysis and quantum chemical calculation[J]. Constr Build Mater, 2023, 406: 133424.
- [22] 刘晓敏, 史志明, 许刚, 等. 硫酸盐和温度对钢筋腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(1): 55–59.
- LIU Xiaomin, SHI Zhiming, XU Gang, et al. J Chin Soc Corros Prot, 1999, 19(1): 55–59.
- [23] 喻喻媚, 陈正, 陈晔, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1191–1201.
- NONG Yumei, CHEN Zheng, CHEN Ye, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(5): 1191–1201.
- [24] XU P, JIANG L H, GUO M Z, et al. Influence of sulfate salt type on passive film of steel in simulated concrete pore solution[J]. Constr Build Mater, 2019, 223: 352–359.
- [25] 邹笃建, 覃珊珊, 刘铁军, 等. 多离子溶液浸泡环境下氯离子在砂浆中的扩散性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1817–1823.
- ZOU Dujian, QIN Shanshan, LIU Tiejun, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1817–1823.
- [26] 左晓宝, 邱林峰, 汤玉娟, 等. 氯盐和硫酸盐侵蚀下水泥净浆中钢筋锈蚀过程[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(3): 352–358.
- ZUO Xiaobao, QIU Linfeng, TANG Yujuan, et al. J Build Mater, 2017, 20(3): 352–358.
- [27] 俞小彤, 常西栋, 周文涛, 等. 氯盐与硫酸盐复合侵蚀下钢筋混凝土土裂行为[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2024, 56(2): 151–160.
- YU Xiaotong, CHANG Xilin, ZHOU Wentao, et al. J Harbin Inst Techno, 2024, 56(2): 151–160.
- [28] 巴明芳, 张丹蕾, 赵启俊, 等. 碳化与氯盐复合作用下硫氧镁胶凝材料的护筋性[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5): 946–951.
- BA Mingfang, ZHANG Danlei, ZHAO Qijun, et al. J Build Mater, 2021, 24(5): 946–951.
- [29] 苗伟行, 胡文彬, 高志明, 等. 304 不锈钢在海洋环境混凝土模拟液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 543–548.
- MIAO Weihang, HU Wenbin, GAO Zhiming, et al. J Chin Soc Corros Prot, 2016, 36(6): 543–548.
- [30] POURSAEE A, HANSSON C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1127–1133.
- [31] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 模拟混凝土孔溶液对钢筋钝化的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(4): 452–458.
- SHI Jinjie, SUN Wei, GENG Guoqing. J Build Mater, 2011, 14(4): 452–458.
- [32] 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.
- [33] NIU D T, ZHANG S H, WANG Y, et al. Effect of temperature on the strength, hydration products and microstructure of shotcrete blended with supplementary cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 264: 120234.
- [34] ZHANG S H, WANG Y, TONG Y P, et al. Flexural toughness characteristics of basalt fiber reinforced shotcrete composites in high geothermal environment[J]. Constr Build Mater, 2021, 298: 123893.
- [35] LIU Y Q, GUAN X D, SHI J J. Synergistic inhibition of molybdate and phytate on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions[J]. Cem Concr Compos, 2024, 145: 105366.
- [36] 刘国建. 严酷复合介质侵蚀下混凝土中钢筋腐蚀行为及机理[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- LIU Guojian. Corrosion behavior and mechanism of reinforcing steel under severe composite corrosive medium[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [37] XU L J, WU P G, ZHU X J, et al. Structural characteristics and chloride intrusion mechanism of passive film[J]. Corros Sci, 2022, 207: 110563.
- [38] ZHOU B B, GU X L, GUO H Y, et al. Polarization behavior of activated reinforcing steel bars in concrete under chloride environments[J]. Constr Build Mater, 2018, 164: 877–887.
- [39] 姜凤娇. 混凝土水泥水化、氯离子扩散及钢筋锈蚀的电化学分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- JIANG Fengjiao. Electrochemical analysis of concrete cement hydration, chloride diffusion and steel corrosion[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [40] KLEIN N, GÓMEZ E D, DUFFÓ G S, et al. Effect of sulphate on the corrosion of reinforcing steel in concrete[J]. Constr Build Mater, 2022, 354: 129214.
- [41] CHEN Y J, GAO J M, TANG L P, et al. Resistance of concrete against combined attack of chloride and sulfate under drying–wetting cycles[J]. Constr Build Mater, 2016, 106: 650–658.
- [42] 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.
- [43] 尹阳阳, 刘建峰, 缪德基, 等. SO_4^{2-} 对不锈钢在含 Cl^- 溶液中腐蚀影响的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(1): 34–38.
- YIN Yangyang, LIU Jianfeng, MIAO Keji, et al. J Chin Soc Corros Prot, 2022, 42(1): 34–38.
- [44] CHEN Z, WU L Y, BINDIGANAVILE V, et al. Coupled models to describe the combined diffusion-reaction behaviour of chloride and sulphate ions in cement-based systems[J]. Constr Build Mater, 2020, 243: 118232.
- [45] 金祖权, 孙伟, 赵铁军, 等. 在不同溶液中混凝土对氯离子的固化程度[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1068–1072.
- JIN Zuquan, SUN Wei, ZHAO Tiejun, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(7): 1068–1072.

Corrosion Behavior of Steel Bars in Simulated Pore Solution of Concrete Under High Geothermal Environment

WANG Yan^{1,3}, WU Jie¹, ZHANG Shaohui¹, NIU Dita^{2,3}

(1. College of materials science and engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of civil engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction The corrosion of steel bar in tunnel lining concrete under high geothermal environment is the result of the combined effect of temperature, pH value of pore solution, and erosion ions. In this paper, the critical ion concentration and corrosion behavior of steel bar under the combined action of ambient temperature (20 °C and 60 °C), pH value of pore solution (12.55, 12.15, and 11.75) and erosion ions (Cl^- , SO_4^{2-} , and Cl^- , SO_4^{2-} composite) were studied by simulating concrete pore solution. The results show that the critical chloride concentration of steel corrosion is 0.04–0.06 mol/L in the saturated concrete simulated solution with temperature of 60 °C and pH of 12.55 during chloride corrosion. The stability of the passivation film decreased when the pH value decreased (12.15 and 11.75), and the corresponding critical chloride ion concentration also decreased (0.03–0.05 mol/L and 0.02–0.04 mol/L, respectively). The corrosion induction period of steel bar becomes longer when the steel bar is eroded by single sulfate. The threshold value of sulfate ion concentration is between 0.06–0.08 mol/L when the temperature is 60 °C and the pH value is 12.55 and 12.15, and it becomes 0.05–0.08 mol/L when the pH value decreases to 11.75. There is no significant difference in the sulfate concentration threshold of steel corrosion, because the gypsum covers the steel surface and delays the steel corrosion which formed by the reaction of sulfate with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the simulated pore solution. Therefore, temperature and pH value have not significant effect on the corrosion concentration threshold caused by SO_4^{2-} . Under the combined action of Cl^- and SO_4^{2-} , SO_4^{2-} will repel the Cl^- , and it reacts with Ca^{2+} to form CaSO_4 , which covers the surface of steel bar, densifies the passive film, and slows down the corrosion rate of steel bar. When the pH value is 12.55 and 12.15, SO_4^{2-} reaches 0.03 mol/L and 0.04 mol/L respectively, which can inhibit the corrosion of steel bar caused by Cl^- . However, when the pH value is 11.75, SO_4^{2-} has not inhibition effect on the corrosion of steel bar caused by Cl^- .

Methods The electrochemical experimental instrument was Wuhan Koster electrochemical workstation, model CS1350, with a current range of 2 μA –20 A and a constant potential control range of ± 10 V. A three-electrode system includes working electrode, counter electrode, and reference electrode, was chosen for electrochemical testing, that is, the steel bar sheet (10 mm in diameter and 0.785 cm^2 of exposed area) as the working electrode, a platinum sheet electrode (20.0 mm $\times$ 20.0 mm $\times$ 0.1 mm) as the counter electrode, and a saturated copper sulfate electrode (CSE) as the reference one. The corrosion potential (E_{corr}) of the steel bars was tested by the Open Circuit Potential Method (OCP). During the test, the working electrode was immersed in the simulation solution, and the test began after the corrosion potential of the steel bar was stable. Then the polarization curve of the steel bar was tested by linear polarization method (LPR), the changes of corrosion current density (I_{corr}) and polarization resistance (R_p) of the steel bar were analyzed. The corrosion products of steel bars under different erosion ions were studied by X-ray diffractometer.

Results and discussion In this paper, rapid corrosion tests of steel bars in concrete simulated pore solutions under the combined effect of different temperatures, erosion ions types and concentrations and pH values were carried out. The critical chloride ion concentration and sulfate concentration thresholds for the steel to start rusting in different temperatures and pH values were clarified. Moreover, the corrosion products generated by steel corrosion under different erosion ions were investigated by XRD.

Conclusions The results showed that the critical chloride ion concentration of steel corrosion was 0.04–0.06 mol/L in the saturated concrete simulated solution with pH value of 12.55 at 60 °C. When the pH value reduced to 12.15 and 11.75, the stability of the passivation film decreased at the same time. The critical concentration of chloride ion also reduced to 0.03–0.05 mol/L and 0.02–0.04 mol/L. The corrosion induction period of steel bar becomes longer when the steel bar is eroded by single sulfate. The threshold value of sulfate ion concentration is between 0.06–0.08 mol/L when the temperature is 60 °C and the pH value is 12.55 and 12.15, and it becomes 0.05–0.08 mol/L when the pH value decreases to 11.75. There is no significant difference in the sulfate concentration threshold of steel corrosion, because the gypsum covers the steel surface and delays the steel corrosion which formed by the reaction of sulfate with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the simulated pore solution. Therefore, temperature and pH value have not significant effect on the corrosion concentration threshold caused by SO_4^{2-} . Under the combined action of Cl^- and SO_4^{2-} , SO_4^{2-} can inhibit the corrosion of steel bar caused by Cl^- when the pH value is 12.55 and 12.15, and the corresponding concentration of SO_4^{2-} is 0.03 mol/L and 0.04 mol/L. However, when pH decreased to 11.75, SO_4^{2-} had not inhibition effect on steel bar corrosion caused by Cl^- .

Keywords high geothermal environment; corrosion of reinforcement; high temperature; pore solution pH value; chloride and sulfate complex interaction