

模拟混凝土孔隙液碱性环境对 Cr10Mo 合金钢钝化行为的影响

张伦馨¹, 刘国建¹, 刘志勇², 余 伟², 张云升^{2,3}(1. 苏州科技大学土木工程学院, 江苏 苏州 215011; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189;
3. 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050)

摘 要: 矿物掺合料的掺入导致混凝土孔隙溶液 pH 值波动, 进而影响钢筋表面钝化膜稳定性与耐腐蚀性。本工作旨在探讨 Cr10Mo 合金钢在不同 pH 值的模拟混凝土孔隙液中的钝化行为及其演变规律。通过开路电位、线性极化电阻和电化学阻抗谱、Pourbaix 分析, 深入研究了 pH 值对 Cr10Mo 合金钢钝化过程的影响。研究发现: 无论在何种 pH 值条件下, 合金钢均可自发形成由内层 Cr_2O_3 和外层 Fe_2O_3 构成的梯度钝化膜。随着溶液 pH 值降低, 钝化膜中 Cr 氧化物/氢氧化物含量增加, 从而使膜结构更加致密稳定。合金钢的钝化性能随着 pH 值的降低而增强, 主要归因于不同 pH 值环境下 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 向 Cr_2O_3 或 CrO_4^{2-} 的选择性转化。

关键词: 合金钢; 钝化; pH 值; 模拟混凝土孔隙液; 电化学

中图分类号: TG142.33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0339-10

网络出版时间: 2024-08-23



近年来, 城市发展需求与脆弱环境之间的矛盾突显, 尤其是在工程建设中广泛使用的混凝土材料。混凝土不仅关系到建筑的安全和可靠性, 还直接影响人与自然的和谐。特别是在海洋等恶劣环境中, 钢筋混凝土结构的腐蚀问题引起的事故频发^[1], 这不仅威胁社会经济发展, 还危及人民生命财产安全和国家重要工程。

随着钢筋混凝土结构中钢筋锈蚀问题日益严重, 提升其耐久性成为关键。应用高耐腐蚀钢筋, 如不锈钢钢筋和合金耐蚀钢筋, 是有效应对措施。国内外进行了广泛研究, Wang 等^[2-5]研究了不同合金元素对钢筋混凝土结构耐蚀性和耐久性的影响, 王悦^[6]探讨了 Q235B 钢和 Q420NH 钢在 3 种典型大气环境下的腐蚀行为。田璇^[7]研究了多种铁基牺牲阳极的极化性能。然而, 关于合金耐蚀钢在水泥基材料中的钝化行为和机制的系统研究尚缺乏。低合金钢根据合金元素含量分为合金钢(含量不超过 5%)和高合金钢(含量超过 5%)。本工作采用的是用于建筑结构的 Cr10Mo 合金钢。与普通钢筋相比, Cr10Mo 合金钢在钢筋混凝土中具有更高的强度和

韧性, 减少钢材用量和结构重量, 提升抗震性能; 其耐腐蚀性和耐磨性良好, 延长结构寿命, 降低维护成本; 焊接和加工性能优异, 施工便捷。相比不锈钢, Cr10Mo 合金钢成本更低, 且具备足够的耐腐蚀性和机械性能。因此, Cr10Mo 合金钢在钢筋混凝土结构中兼顾性能和经济性, 是一种理想的材料选择。

钢筋在混凝土中的耐久性受众多因素影响, 腐蚀机制展现出长期性和复杂性。而采用模拟混凝土孔隙液的方法进行研究, 简化了影响因素并缩短了研究周期, 因此被广泛用于学术研究中。Gunay 等^[8-11]采用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液作为混凝土模拟液研究了钢筋的腐蚀行为。易博等^[12-13]在单一溶液 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的模拟液基础上添加少量的 NaOH 溶液来研究模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响。Yang 等^[14-15]使用 NaOH + KOH 组合的模拟混凝土孔隙溶液研究了钢筋的钝化与腐蚀行为影响。Kitowski 等^[16-19]采用 KOH + NaOH + Sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的组合来模拟高碱性混凝土孔隙液。

收稿日期: 2024-03-16。 修订日期: 2024-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金(52008284)。

第一作者: 张伦馨(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘国建(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-03-16. Revised date: 2024-05-29.

First author: ZHANG Lunxin (1999—), male, Master candidate.

E-mail: zhanglunxin1999@163.com

Correspondent author: LIU Guojian (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liuguojiande@gmail.com

在现代建筑工程实践中,为了响应低碳环保的要求,常在水泥中掺加大量矿物掺合料,如硅灰^[20]、粉煤灰^[21]、矿渣^[22]、偏高岭土^[23]、煅烧黏土^[24]、钢渣^[25]及尾矿渣^[26]。这些掺合料不仅能提升水泥的综合性能,还有助于固体废物的再利用。然而,这些掺合料的使用可能会引起混凝土孔隙溶液 pH 值的波动,进而影响钢筋表面钝化膜的稳定性,从而增加钢筋的腐蚀风险。鉴于此,对合金钢在不同 pH 值模拟混凝土孔隙溶液中的钝化行为及其机理进行系统研究,具有重要的学术和工程实践意义。

本工作系统性、针对性的研究了模拟混凝土孔

隙液碱性环境对 Cr10Mo 合金钢钝化行为的影响,通过多种电化学测试方法与 Pourbaix 图相结合,明晰了 Cr10Mo 合金钢的钝化行为演变,揭示了其受 pH 影响机理,以期为现代钢筋混凝土结构在严酷环境中的设计施工、耐久性提升和寿命预测提供理论参考。

1 实验

1.1 原材料

所用试剂如氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钾等,均为分析纯试剂。合金耐腐蚀钢化学成分见表 1。

表 1 合金钢化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloy steel

w/%

C	Al	Si	Co	Mn	Cu	P	Nb	S	Ti	Cr	V	Mo	W	Ni	Fe
0.004 3	0.003 7	0.551 0	<0.002 0	1.320 0	0.008 7	0.009 7	<0.002 0	0.001 5	0.001 4	9.640 0	0.099 7	1.220 0	<0.015 0	0.013 9	87.100 0

w is mass fraction.

钢筋试样示意图如图 1 所示。使用可控机床将钢材加工成直径为 16 mm、厚度为 10 mm 的钢筋电极片。采用钢筋的底面作为工作面,其工作面积为 2.01 cm²。其他非工作表面用环氧树脂密封。每组实验使用 3 块钢筋电极片作为平行样品。使用 400 #、800 #、1200 #和 2000 #碳化硅砂纸逐渐抛光工作面至镜面状态后,用去离子水清洗,然后用酒精清洗并去除油脂。晾干后,立即将其放入标准腐蚀池中。重复上述操作,完成 9 个钢筋电极片的抛光。

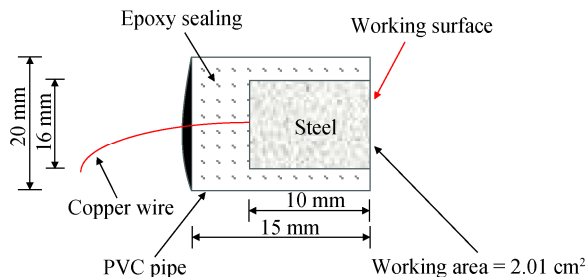


图 1 钢筋试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of steel specimen

1.2 模拟混凝土孔隙液

试验池的容量约为 400 mL,经过处理的钢电极直接浸入试验池的模拟液中。每个试验池都浸泡有 3 个平行的钢电极。考虑到掺大量矿物掺合料的使用或碳化过程可能引起混凝土孔隙液 pH 值的变化,现有研究多关注合金钢在单一 pH 值条件下的行为,导致其在不同 pH 值的模拟混凝土孔隙溶液中的钝化特性及机理尚未充分阐明。因此,设计了 3 种不同 pH 值的碱性模拟液,以探究合金钢在不同 pH 值环境中的钝化行为和机理。第 1 种模拟液由氢

氧化钙饱和溶液组成, pH 值约为 12.4,简称 CH;第 2 种模拟液由浸出液组成,将普通硅酸盐水泥粉末与去离子水按 1:10 的质量比混合,静置 48 h。收集上清液并过滤,得到 pH 值约为 12.9 的模拟液,简称 LC;第 3 种模拟液是根据高压萃取法^[27]从普通硅酸盐水泥中获得的孔隙溶液的成分进行分析。具体步骤如下:将凝结硬化后的水泥基材料样品放入高压萃取装置中,以 3~5 kN/s 施加压力至 1800 kN 后保压 10 min,采用注射器吸取压滤出的孔溶液,经 45 μm 水系滤头过滤后密封低温保存待用。水化 60 d 后, K⁺的平均浓度约为 0.32 mol/L, Na⁺的平均浓度约为 0.09 mol/L,平均 pH 值约为 13.5。因此,复合溶液的成分为饱和 Ca(OH)₂ + 0.1 mol/L NaOH + 0.3 mol/L KOH, pH 值约为 13.5,简称 ST。

1.3 试验装置

使用的电化学工作台是 CHI600E 电化学工作台,电化学测量采用了经典的三电极体系。钢筋电极作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极。所有测量均在 20 °C 的实验室温度下进行。

1.4 电化学测试

实验开始后的 7 d 内对合金钢进行了开路电位、线性极化电阻和电化学阻抗谱测量。腐蚀电流密度根据式(1)计算。

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

其中: I_{corr} 为腐蚀电流密度; β_a 和 β_c 分别为阳极极

化曲线斜率和阴极极化曲线斜率; R_p 为极化电阻; B 被称为 Stern-Geary 常数。对于混凝土中的钢筋, 当钢筋处于钝化状态时, B 取 $52 \text{ mV}^{[28]}$ 。线性极化电阻测试所选参数为: 扫描电位相比 OCP 为 $\pm 10 \text{ mV}$, 扫描速率为 10 mV/min 。电化学阻抗谱测试的参数选择如下: 扰动电压为振幅为 10 mV 的正弦电压信号, 扫描频率范围 10 mHz 至 100 kHz 。

2 结果与讨论

2.1 E_{corr} 、 R_p 和 I_{corr}

图 2 为合金钢在不同模拟液(CH、LC、ST)中的钝化过程中 E_{corr} 、 R_p 和 I_{corr} 的变化曲线。分析左侧图, 观察到随着钝化过程的进行, 合金钢的 E_{corr} 逐步上升, 并在 3 d 后达到相对稳定状态, 至 5 d 时钝化基本完成。具体来看, 在 CH 模拟液中, E_{corr} 稳定值约为 -240 mV ; LC 模拟液中约为 -259 mV ; 而在 ST 模拟液中则约为 -307 mV 。腐蚀电位的正负值反映了材料的腐蚀倾向性, 负值较大表示腐蚀倾向增强, 反之亦然。OCP 的测试结果揭示, 在 pH 值最低的 CH 模拟液中, 合金钢钝化后的腐蚀倾向最小。与之相比, 在 pH 值较高的 LC 模拟液中, 样品的腐

蚀倾向略有上升, 而在 pH 值最高的 ST 模拟液中, 样品的腐蚀倾向在钝化后达到最高。这一发现强调了 pH 值对合金钢钝化效果和腐蚀倾向的显著影响。

从右侧图表分析可见, 在 CH 模拟液中, 合金钢的 R_p 值在初始阶段的增长较为缓慢, 但在 3~6 d 间快速上升, 并最终稳定在约 $1100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。相应地, I_{corr} 值呈现持续下降趋势, 5 d 后稳定在大约 $0.047 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这一变化可归因于初期阶段, R_p 值增长缓慢可能受物理作用或表面化学反应影响。随时间推移, 钝化膜的逐步形成促进了电化学反应的加速, 导致 R_p 值迅速增加。最终, 钝化膜稳定, R_p 和 I_{corr} 值达到平衡状态, 反映出合金钢表面钝化性能的稳定性。此观察与钝化过程的典型电化行为相符。在 LC 模拟液中, 5 d 后合金钢的 R_p 值和 I_{corr} 值逐渐趋于稳定, 分别稳定在大约 $806 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.064 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。而在 ST 模拟液中, 6 d 时这 2 个值趋于稳定, 分别达到大约 $534 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.097 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此, 3 种模拟液中钝化性能的顺序从高到低依次为 CH、LC、ST, 这表明在较低 pH 值的条件下, 金属表面形成了更为稳定的钝化膜, 有效防止了金属的进一步腐蚀。

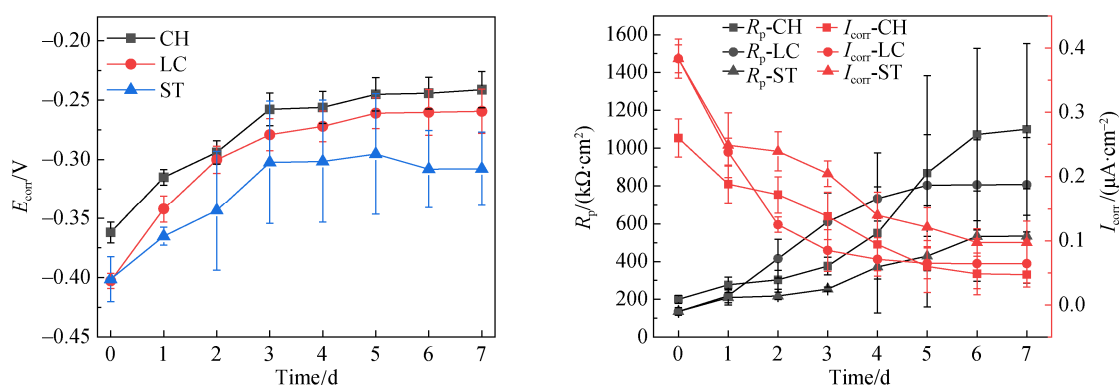


图 2 合金钢在 CH、LC 和 ST 模拟液中钝化阶段的 E_{corr} 、 R_p 和 I_{corr} 曲线

Fig. 2 E_{corr} , R_p and I_{corr} curves during the passivation stage of alloy steel in CH, LC, and ST simulated solutions

2.2 电化学阻抗谱(EIS)

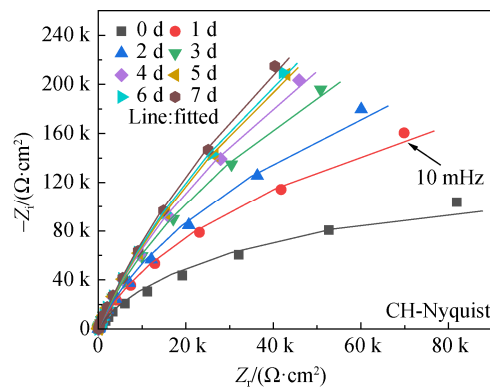
图 3 为合金钢在 CH 模拟液中的 Nyquist 图、Bode 图和 Phase 图。从图 3a 观察到, 随着钝化过程的进行, 电容弧的半径逐渐增大。电容弧半径的增加代表着钝化膜/溶液界面的极化电阻增加, 从而表示出钝化膜的钝化性能增强。这表明随着钝化膜的形成和增厚, 其对金属表面的保护作用增强, 有效阻隔了腐蚀介质对金属的侵蚀。在图 3b 可以看到低频阻抗模量随钝化过程显著增加, 这一变化反映了钢筋表面形成了更加完整和稳定的钝化膜, 从而提高了电化学稳定性和钝化效果。观察 Phase 图可以发现, 最大相位角

主要出现在低频区域, 随着钝化反应的进行, 低频区的最大相位角值逐渐增大。这一现象表明相位角的增大是由于钝化膜的电化学性能提高, 导致了电荷转移阻力的增强, 进一步证实了钝化膜对金属表面的保护作用 and 钝化性能的提升。

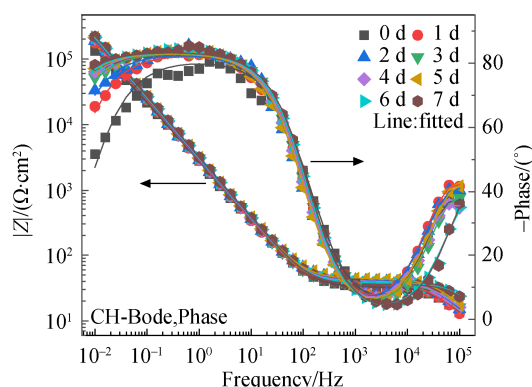
图 4 为合金钢在 LC 模拟液中的 Nyquist 图、Bode 图和 Phase 图。从图 4a 可以看出, 电容弧半径随着钝化过程的进行逐渐增大。尤其在前 3 d 内增长较为明显, 之后增长趋势减缓, 这表明钢筋表面已经形成了具有一定保护性的钝化膜, 钝化过程在这一阶段基本完成。此外, 图 4b 显示, 随着钝

化过程的推进, 低频区的阻抗模量逐渐增大, 反映了钝化膜的形成和改善, 有助于减缓腐蚀过程。Phase 图显示, 随着钝化过程的进行, 低频区的最大相位角逐渐增大, 并稳定在约 80° 左右, 这一结

果说明钝化膜在电极表面形成了一个有效的保护层最大相位角的增加也意味着电荷转移过程的阻力增强, 进一步证实了钝化膜的有效性和对腐蚀过程的控制能力。



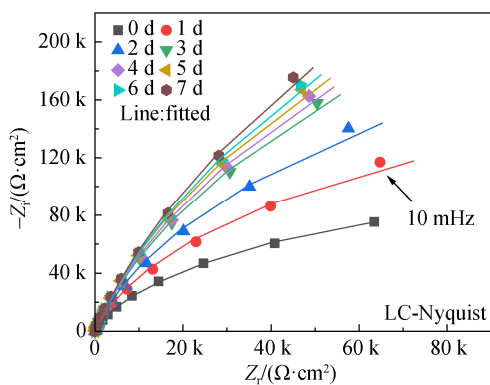
(a) Nyquist diagram



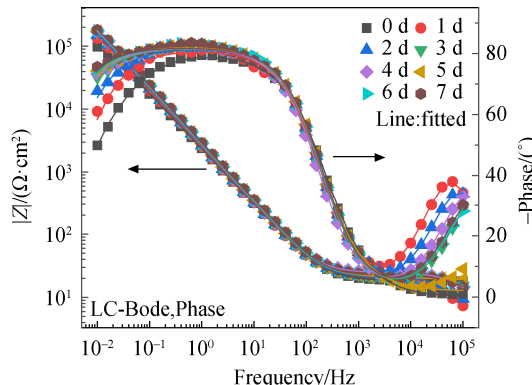
(b) Bode and Phase diagram

图3 合金钢试样在 CH 模拟液中的 EIS 图

Fig. 3 EIS diagram of alloy steel specimens in CH simulated solution



(a) Nyquist diagram



(b) Bode and Phase diagram

图4 合金钢试样在 LC 模拟液中的 EIS 图

Fig. 4 EIS diagram of alloy steel specimens in LC simulated solution

图5为ST模拟液中合金钢的Nyquist图、Bode图和Phase图。从图5a可以看出, 在钝化初期, 电容弧半径相对较小, 这可能由于钝化膜尚未完全形成或处于初始状态。与CH和LC模拟溶液相比, ST溶液中观察到的电容弧半径明显较小, 这一现象说明在较高pH值的ST模拟液中, 生成了较多的 CrO_4^{2-} , 钝化膜的稳定性降低。这强调了pH值对合金钢钝化行为和电化学稳定性的关键影响。在图5b中, 在钝化过程的初始阶段, 阻抗模量在低频区域内显著增加, 反映出钝化膜开始在电极表面形成并逐渐增厚的过程。这种明显的阻抗模量上升表明, 尽管在高pH值环境下钝化膜的初始形成可能受到影响, 但随着时间的推移, 仍然能够在材料

表面形成有效的保护层。Phase图表示, 在钝化过程的早期阶段, 低频区的最大相位角显著增加, 这表明在钝化初期钝化膜对电荷传递的阻碍作用增强。然而, 在3 d至7 d的时间内, 最大相位角的上升趋势不再明显, 这可能意味着钝化膜在此期间逐渐趋于稳定, 电荷传递过程的界面效应变得较为稳定。

为了深入理解EIS所蕴含的电化学信息, 等效电路模型被用于分析EIS数据^[29]。采用图6所示的等效电路对EIS数据进行了解析。其中: R_s 代表模拟溶液的电阻; R_l 是钝化膜的电阻; R_{ct} 是电荷转移电阻; 恒相角元件CPE1与钝化膜的特性相关; CPE2为钢筋-溶液界面形成的双层电容。

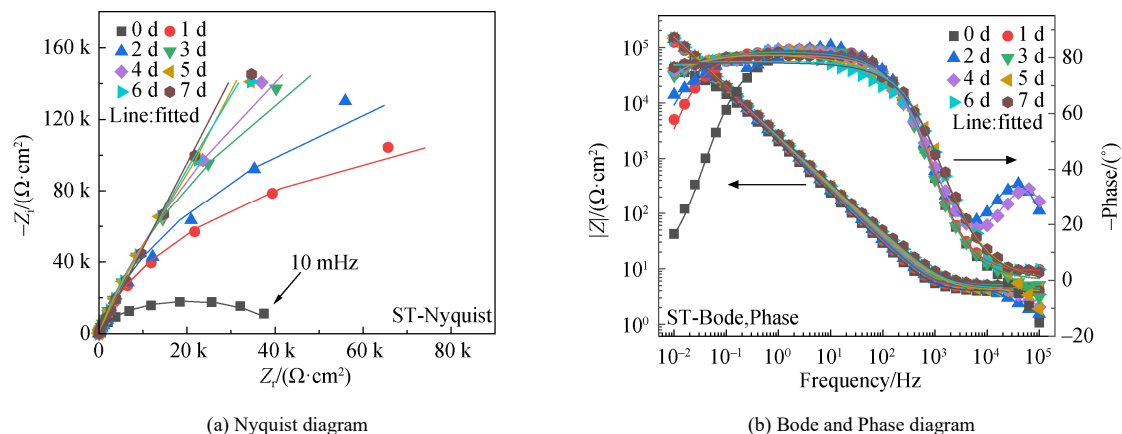


图 5 合金钢试样在 ST 模拟液中的 EIS 图

Fig. 5 EIS diagram of alloy steel specimens in ST simulated solution

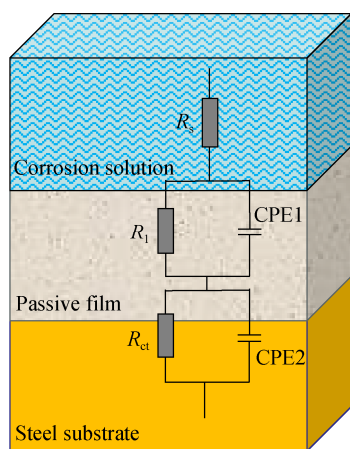


图 6 等效电路

Fig. 6 Equivalent electrical circuit

表 2 为在 CH 模拟液中的等效电路拟合结果。表 2 中的数据显示, 钢筋的卡方数值(χ^2)处于 10^{-3} 到 10^{-4} 之间^[30], 这表明等效电路模型与试验数据之间有很好的 consistency, 证明了拟合结果的准确性和模

型的适用性。与 CPE2 相关的分散系数(α)是衡量钝化膜完整性的一个关键参数。 α 值越接近 1, 表示钝化膜越的均匀性和完整性越好。CH 模拟液中 CPE2 的 α 值从 0.892 1 逐步上升到 0.928 6, 反映了随着时间推移, 钝化膜的完整性有所提高。这一变化趋势表明钝化膜随着浸泡时间的增长而变得更加均匀和完整, 其保护性能得到增强。CPE2 的 Q 值是另一个重要参数, 表示等效电路中恒相角元件的基本导纳, 与钝化膜的电容性能有关。 Q 值的减小表明钝化膜趋近于理想电容器的行为。在 CH 模拟液中, CPE2 的 Q 值从 7.58×10^{-5} 下降到了 6.04×10^{-5} , 说明钝化膜的形成和厚度在钝化过程中有所增加。 R_{ct} 值从 2.53×10^5 增至 1.93×10^6 , 表明钢筋表面钝化膜的阻碍电流流动能力增强, 从而降低了电化学反应的速率, 有利于形成更加厚实和稳定的钝化膜。这种变化说明钝化膜能够有效地减缓甚至阻止腐蚀介质对钢筋的侵蚀, 提高了钢筋的抗腐蚀性能。

表 2 CH 模拟液中 EIS 参数的 EEC 拟合结果

Table 2 EEC fitting results of EIS parameters in the CH simulated solution

Sample	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1, $Q/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE1, $\alpha/$ [$0 < \alpha < 1$]	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2, $Q/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE2, $\alpha/$ [$0 < \alpha < 1$]	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Chi-squared (χ^2)
0 d	13.21	1.03×10^{-7}	0.965 4	32.96	7.58×10^{-5}	0.892 1	2.53×10^5	4.52×10^{-4}
1 d	5.913	3.60×10^{-7}	0.958 5	25.95	6.80×10^{-5}	0.918 6	4.61×10^5	1.06×10^{-3}
2 d	7.661	3.05×10^{-7}	0.945 4	34.12	6.45×10^{-5}	0.927 5	6.43×10^5	1.46×10^{-3}
3 d	8.204	1.97×10^{-7}	0.956 9	33.93	6.32×10^{-5}	0.927 2	1.08×10^6	4.28×10^{-4}
4 d	9.897	3.04×10^{-7}	0.951 4	31.03	6.24×10^{-5}	0.928 0	1.27×10^6	3.85×10^{-4}
5 d	7.837	1.84×10^{-7}	0.958 5	39.59	6.10×10^{-5}	0.928 6	1.52×10^6	4.06×10^{-4}
6 d	11.92	1.46×10^{-7}	0.948 6	30.29	6.10×10^{-5}	0.928 3	1.67×10^6	3.51×10^{-4}
7 d	7.104	9.18×10^{-7}	0.978 7	28.42	6.04×10^{-5}	0.928 6	1.93×10^6	6.01×10^{-4}

R_s represents the resistance of the simulated solution. R_1 is the resistance of the passivation film. R_{ct} is the charge transfer resistance. The constant phase angle element CPE1 is related to the characteristics of the passivation film; CPE2 is a double-layer capacitance formed at the interface between steel reinforcement and solution.

表 3 提供了 LC 模拟液中合金钢的 EIS 参数等效电路拟合结果, 显示了钢筋在 LC 环境中的电化

学行为和钝化性能。卡方数值(χ^2)为 10^{-4} 级别, 说明选用的等效电路模型与实际的 EIS 数据拟合程度很

高, 确保了分析结果的可靠性和准确性。在 LC 模拟液中, 合金钢的分散系数(α)值大约稳定在 0.9。 α 值的稳定表明在 LC 模拟液的条件下, 形成在钢筋表面的钝化膜能够保持一定的完整性和坚固性, 从而提供强大的整体钝化效果。 R_{ct} 值, 即电荷转移电

阻, 在 7 d 内从 1.72×10^5 增至 1.47×10^6 , R_{ct} 值的显著上升反映了钝化膜在电化学腐蚀反应中提供的抗性随时间增强。这种抗性的增强表明钝化膜的形成和稳定性提高, 从而在钢筋表面形成了更有效的保护层, 有效抑制了腐蚀介质对钢材的侵蚀。

表 3 LC 模拟液中 EIS 参数的 EEC 拟合结果

Table 3 EEC fitting results of EIS parameters in the LC simulated solution

Sample	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1, $Q/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE1, $\alpha/$ [$0 < \alpha < 1$]	$R_t/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2, $Q/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE2, $\alpha/$ [$0 < \alpha < 1$]	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Chi-Squared(χ^2)
0 d	15.76	4.90×10^{-7}	0.952 7	17.25	7.07×10^{-5}	0.878 7	1.72×10^5	1.78×10^{-4}
1 d	4.555	6.81×10^{-7}	0.946 7	16.64	7.61×10^{-5}	0.903 9	3.51×10^5	5.95×10^{-4}
2 d	4.927	6.19×10^{-7}	0.909 7	15.83	7.22×10^{-5}	0.925 5	5.59×10^5	4.82×10^{-4}
3 d	3.760	3.78×10^{-7}	0.883 2	18.04	6.88×10^{-5}	0.911 1	9.13×10^5	3.31×10^{-4}
4 d	5.592	4.14×10^{-7}	0.912 5	19.13	6.77×10^{-5}	0.909 2	1.02×10^6	3.58×10^{-4}
5 d	5.583	2.96×10^{-7}	0.926 4	19.15	6.96×10^{-5}	0.909 8	1.11×10^6	5.41×10^{-4}
6 d	5.790	4.66×10^{-7}	0.912 6	16.54	6.57×10^{-5}	0.891 7	1.27×10^6	3.21×10^{-4}
7 d	4.982	4.02×10^{-7}	0.912 3	17.28	6.45×10^{-5}	0.897 4	1.47×10^6	3.55×10^{-4}

表 4 提供了 ST 模拟溶液中合金钢的 EIS 参数等效电路拟合结果, 其中卡方数值(χ^2) 在 10^{-3} 至 10^{-4} 之间, 表明与等效电路非常吻合。在 ST 模拟液中, 观察到的 α 值和 R_{ct} 值均低于 CH 和 LC 模拟液中的对应值。这一现象指出, 在较高 pH 值的条件下, 钝化膜的完整性和稳定性可能会受到负面影响, 从而减弱了钝化膜对基底金属的保护作用。

综合上述表格中数据, 观察到在 CH 模拟液中,

钢筋表面形成的钝化膜展现出最高的完整性, 其 α 值高于 LC 和 ST 模拟液中的相应值。这一结果表明 CH 模拟液环境下的钝化膜具有较强的均匀性和稳定性。 R_{ct} 值的比较亦显示出 CH 模拟液中钝化膜的保护效能最佳, 随后是 LC 模拟液, 而在 ST 模拟液中则相对较弱。这些观察结果表明, 在 CH 模拟液中, 钝化膜的形成过程和防护能力最为优越, 这可能与该环境下有利于钝化膜稳定性和完整性的化学组成有关。

表 4 ST 模拟液中 EIS 参数的 EEC 拟合结果

Table 4 EEC fitting results of EIS parameters in the ST simulated solution

Sample	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1, $Q/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE1, $\alpha/$ [$0 < \alpha < 1$]	$R_t/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2, $Q/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE2, $\alpha/$ [$0 < \alpha < 1$]	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Chi-Squared(χ^2)
0 d	4.019	2.65×10^{-6}	0.923 2	18.54	1.51×10^{-4}	0.868 4	4.20×10^4	5.67×10^{-4}
1 d	6.963	3.67×10^{-6}	0.955 7	16.59	1.11×10^{-4}	0.900 1	1.76×10^5	1.86×10^{-4}
2 d	1.180	1.99×10^{-5}	0.887 0	3.008	9.76×10^{-5}	0.817 6	2.45×10^5	5.18×10^{-4}
3 d	1.072	5.21×10^{-6}	0.893 2	5.394	8.13×10^{-5}	0.902 2	3.99×10^5	1.55×10^{-4}
4 d	1.429	2.27×10^{-6}	0.949 4	5.982	8.73×10^{-5}	0.894 9	4.70×10^5	2.46×10^{-4}
5 d	2.243	3.22×10^{-6}	0.879 0	2.699	9.14×10^{-5}	0.880 9	5.61×10^5	2.63×10^{-4}
6 d	4.216	2.52×10^{-7}	0.748 7	12.98	7.99×10^{-5}	0.905 3	9.05×10^5	3.64×10^{-4}
7 d	1.540	6.02×10^{-6}	0.853 1	6.250	7.81×10^{-5}	0.897 2	1.39×10^6	1.89×10^{-3}

2.3 Pourbaix 图

图 7 为 Fe-Cr-H₂O 体系的 Pourbaix 图。根据 Pourbaix 图, 表 5 列出了模拟溶液中化学物相及其各自的 Gibbs 自由能, 为了解合金钢在特定环境中的成分和热力学稳定性提供了宝贵的信息。从图 7 可见, 在低电位区域, 铁和铬以金属状态存在, 处于免疫区域。然而, 电位增加时, 特别是在较低 pH 值条件下, 铁和铬会转化为可溶性的离子或离子化合物, 进入腐蚀区, 显示出金属的腐蚀倾向。随着

pH 值增加, 即在碱性条件下, 铁和铬开始形成氧化物和氢氧化物, 如 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 和 FeCr_2O_4 , 进入钝化区。这些氧化物/氢氧化物层在金属表面形成稳定的钝化膜, 有效防止金属进一步腐蚀。高电位区域内, 铁和铬会进一步氧化, 形成如 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 等化学物相, 再次进入腐蚀区。水的稳定区域通过两条斜线界定, 分别代表氧和氢的平衡线^[31–32]。在图 7 中, 小方框所处的范围与实验条件相对应。在此范围内, pH 值为 12.4 时, 合金钢位于钝化区内,

金属表面形成全面的钝化膜, 提供卓越的防护效果。随着 pH 值的升高, CrO_4^{2-} 出现标志着金属可能从钝化区过渡到腐蚀区, 暗示在更高 pH 值下, 钝化膜的稳定性可能会受到挑战。这些观察结果表明, 在本实验中, 合金钢的钝化效果在 pH 值为 12.4 时达到最大, 显示出较好的钝化性能。

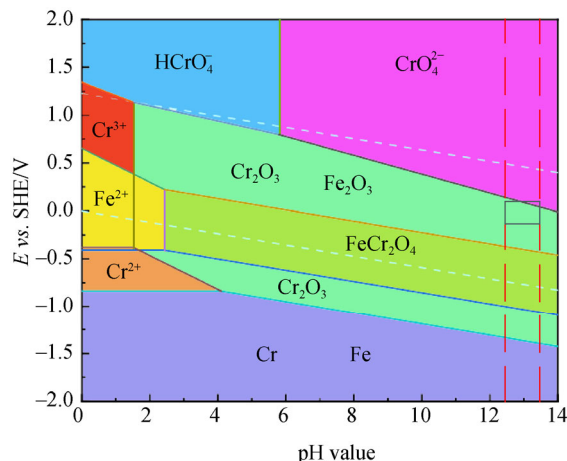


图 7 Fe-Cr-H₂O 在 25 °C 体系的 Pourbaix 图

Fig. 7 Pourbaix diagrams for the Fe-Cr-H₂O system at 25 °C

表 5 所考虑物相热力学数据

Table 5 Thermodynamic data of the species considered

Species	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Species	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
CrO_2	-529.59	Cr^{2+}	-161.89
Cr_2O_3	-1056.78	Cr^{3+}	-198.36
$\text{Cr}(\text{OH})_2$	-576.22	HCrO_4^-	-757.69
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	-847.32	CrO_4^{2-}	-724.55
FeO	-244.28	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-1296.10
Fe_2O_3	-743.16	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$	-609.05
Fe_3O_4	-1012.79	Fe^{2+}	-78.91
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-487.19	Fe^{3+}	-17.19
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-703.59	FeCr_2O_4	-1345.13

ΔG is Gibbs free energy.

图 8 阐释了铬的钝化演变过程。从图 8 可以看出, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在不同碱性环境中发生转化, 生成

CrO_4^{2-} 、 Cr_2O_3 和 CrO_4^{2-} 。 Cr_2O_3 和 CrO_4^{2-} 的 Gibbs 自由能分别为 $-1056.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-724.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明形成 Cr_2O_3 的倾向性更高, 有利于钝化膜的整体稳定性。然而, 溶液 pH 值的增加会导致 OH^- 浓度升高, 从而促进 FeCr_2O_4 与氧气在碱性条件下迅速发生反应。这种反应会生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 从而降低钝化膜的稳定性。此外, 随着 pH 值的升高, 更多的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 会转化为更多的 CrO_4^{2-} , 从而进一步降低钝化膜的稳定性。因此, 模拟液 pH 值越低, 合金钢表面的钝化膜就越稳定, 钝化性能越强。

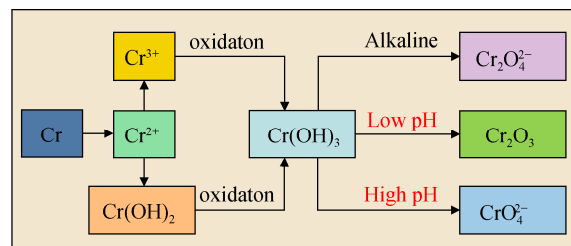


图 8 合金钢钝化阶段金属铬的变化

Fig. 8 Evolution of metallic Cr in the passivation stage of alloy steel

2.4 钝化机理

合金钢的钝化过程如图 9 所示, 在碱性环境中, 铁原子和铬原子在 O_2 和 OH^- 的存在下发生伴随反应。这种错综复杂的相互作用导致铬和铁氧化物以及氢氧化物的生成。因此, 出现了双层钝化膜, 其特点是内层富含铬, 外层富含铁。如图 9 所示, 钝化膜形成过程中出现的主要产物是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 它们会吸附在钢筋表面。随着钝化反应的渐进进行, 这些初始产物会发生连续转变, 逐渐演变成 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和 FeCr_2O_4 以及其他铁铬产物, 共同组建了钝化膜成分。研究表明, 合金钢钝化膜的稳定性会随着 pH 值的升高而降低, 从而导致其钝化性能下降。因此, 合金钢在较低 pH 值环境中形成的钝化膜更稳定, 其钝化性能更佳。

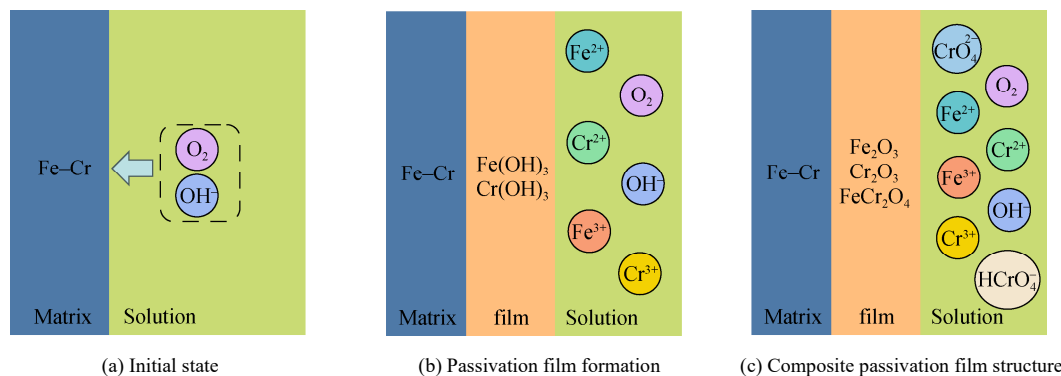


图 9 钝化过程示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the passivation process

3 结论

基于矿物掺合料的掺入而导致混凝土孔隙溶液 pH 波动, 探讨了模拟混凝土孔隙液碱性环境对 Cr10Mo 合金钢钝化的影响, 阐明了其钝化行为和机理。可以得出以下结论:

1) 合金钢在不同 pH 值条件下均能自发形成钝化膜, 钝化膜内层富含 Cr_2O_3 而外层富含 Fe_2O_3 。随钝化时间增加, 钝化膜电化学性能逐渐增强。在低 pH 值下, 合金钢 I_{corr} 显著降低、 R_p 显著增加, 钝化膜的形成和稳定性较好。在不同 pH 模拟液中, 合金钢钝化性能顺序为 $\text{pH } 12.4(\text{CH}) > \text{pH } 12.9(\text{LC}) > \text{pH } 13.5(\text{ST})$ 。

2) 在较低 pH 值下, 合金钢钝化膜中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 向 Cr_2O_3 或 CrO_4^{2-} 的选择性转化影响了钝化膜的稳定性。具体来说, pH 值越低, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 易倾向转化为 Cr_2O_3 , 形成较致密的钝化膜, 从而提高合金钢的钝化性能。而在较高 pH 值条件下, 部分 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 会转化为较不稳定的 CrO_4^{2-} , 钝化膜的稳定性下降, 削弱了钝化膜的保护作用。

参考文献:

- [1] 侯保荣, 张盾, 王鹏. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(12): 1326–1331.
HOU Baorong, ZHANG Dun, WANG Peng. Bull Chin Acad Sci, 2016, 31(12): 1326–1331.
- [2] WANG X T, DUAN J Z, ZHANG J, et al. Alloy elements' effect on anti-corrosion performance of low alloy steels in different sea zones[J]. Mater Lett, 2008, 62(8/9): 1291–1293.
- [3] 田玉琬. 海工用高强耐蚀钢筋的腐蚀机理及阻锈剂研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
TIAN Yuwan. Study on the corrosion mechanism of the high-strength corrosion-resistance steel reinforcement and inhibitor in marine structures[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [4] SERDAR M, MERAL C, KUNZ M, et al. Spatial distribution of crystalline corrosion products formed during corrosion of stainless steel in concrete[J]. Cem Concr Res, 2015, 71: 93–105.
- [5] SINGH A K, RANI N, KUNDU S. Optimized Cr concentration in reinforcement steel for high corrosion resistance in simulated pore solution by electrochemical and cyclic corrosion tests[J]. ISIJ Int, 2016, 56(8): 1470–1479.
- [6] 王悦. 低碳钢及耐候钢在典型大气环境下初期锈层演化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
WANG Yue. Study on the initial rust evolution of mild steel and weathering steel in typical atmospheric environments[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.
- [7] 田璇. 不锈钢用铁基牺牲阳极的电化学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
TIAN Xuan. Study on the electrochemical properties of Fe-based sacrificial anode for anti-corrosion of stainless steel[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [8] 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.
- [9] 刘国建, 张云升, 刘诚, 等. 模拟混凝土孔溶液中钢筋腐蚀与等效电路选取[J]. 材料导报, 2021, 35(14): 14072–14078.
LIU Guojian, ZHANG Yunsheng, LIU Cheng, et al. Mater Rep, 2021, 35(14): 14072–14078.
- [10] ABD EL HALEEM S M, ABD EL AAL E E, ABD EL WANEES S, et al. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions[J]. Corros Sci, 2010, 52(12): 3875–3882.
- [11] 盖喜鹏, 雷黎, 崔中雨. 304 不锈钢在模拟混凝土孔隙液中的点蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(5): 646–652.
GAI Xipeng, LEI Li, CUI Zhongyu. J Chin Soc Corros Prot, 2021, 41(5): 646–652.
- [12] 易博, 林德源, 陈云翔, 等. Cl^- 和 SO_4^{2-} 对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(2): 97–102.
YI Bo, LIN Deyuan, CHEN Yunxiang, et al. Corros Sci Prot Technol, 2016, 28(2): 97–102.
- [13] 唐囡, 孙成, 许进, 等. 硫酸根离子对混凝土中钢筋腐蚀影响研究[J]. 全面腐蚀控制, 2014, 28(6): 43–47.
TANG Nan, SUN Cheng, XU Jin, et al. Total Corros Contr, 2014, 28(6): 43–47.
- [14] YANG L T, CHIANG K T, YU H, et al. Threshold chloride levels for localized carbon steel corrosion in simulated concrete pore solutions using coupled multielectrode array sensors[J]. Corrosion, 2014, 70(8): 850–857.
- [15] ZHENG H B, DAI J G, POON C S, et al. Influence of calcium ion in concrete pore solution on the passivation of galvanized steel bars[J]. Cem Concr Res, 2018, 108: 46–58.
- [16] KITOWSKI C J, WHEAT H G. Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions[J]. Corrosion, 1997, 53(3): 216–226.
- [17] ROSAS O, MAYA-VISUET E, CASTANEDA H. Effect of chloride ions on the electrochemical performance of LDX 2003 alloy in concrete and simulated concrete-pore solutions[J]. J Appl Electrochem, 2014, 44(5): 631–646.
- [18] LIU R, JIANG L H, XU J X, et al. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions[J]. Constr Build Mater, 2014, 56: 16–20.
- [19] ZHANG Y, POURSAEE A. Passivation and corrosion behavior of carbon steel in simulated concrete pore solution under tensile and compressive stresses[J]. J Mater Civ Eng, 2015, 27(8): 0001199.
- [20] KULAKOWSKI M P, PEREIRA F M, MOLIN D C C D. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(3): 1189–1195.
- [21] SUN W, ZHANG Y S, LIU S F, et al. The influence of mineral admixtures on resistance to corrosion of steel bars in green high-performance concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(10): 1781–1785.
- [22] TOPÇU İ B, BOĞA A R. Effect of ground granulate blast-furnace slag on corrosion performance of steel embedded in concrete[J]. Mater Des, 2010, 31(7): 3358–3365.
- [23] ZHANG J, YANG J, YING Z X. Study on mechanical properties of

- metakaolin-based concretes and corrosion of carbon steel reinforcement in 3.5% NaCl[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 15(4): 2883–2893.
- [24] 董焯民, 钱雄, 胡传林, 等. 新型胶凝材料: 石灰石煅烧黏土水泥研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2446–2464.
- DONG Yemin, QIAN Xiong, HU Chuanlin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(9): 2446–2464.
- [25] LI Z N, SHEN A Q, YANG X R, et al. A review of steel slag as a substitute for natural aggregate applied to cement concrete[J]. *Road Mater Pavement Des*, 2023, 24(2): 537–559.
- [26] PENG Y J, LIU Z, LIU X, et al. Preparation of composite micro-slag based on the application of tailings slag in cement and concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 322: 126515.
- [27] 钱如胜. 现代混凝土孔溶液离子演变规律及数值模拟[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- QIAN Rusheng. The evolution law and numerical simulation of pore solution ion in modern concrete[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [28] SONG G L. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2000, 22(6): 407–415.
- [29] LIU G J, ZHANG Y S, WU M, et al. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 157: 357–362.
- [30] SHI J J, SUN W, JIANG J Y, et al. Influence of chloride concentration and pre-passivation on the pitting corrosion resistance of low-alloy reinforcing steel in simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 111: 805–813.
- [31] ZHOU X, LIAO C H, WANG Y F, et al. Constructing the Pourbaix diagram of Fe–Cl–H₂O ternary system under supercritical water conditions[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 377: 138075.
- [32] MUÑOZ-PORTERO M J, NACHIONDO T, BLASCO-TAMARIT E, et al. Potential-pH diagrams of iron in concentrated aqueous LiBr solutions at 25 °C[J]. *Corrosion*, 2018, 74(10): 1102–1116.

Effect of Alkaline Environment in Simulated Concrete Pore Solution on Passivation Behavior of Cr10Mo Alloy Steel

ZHANG Lunxin¹, LIU Guojian¹, LIU Zhiyong², SHE Wei², ZHANG Yunsheng^{2,3}

(1. School of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, Jiangsu, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

3. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction As the issue of steel corrosion in reinforced concrete structures becomes increasingly severe, enhancing their durability has become crucial. Therefore, the application of highly corrosion resistant steel, such as stainless steel and corrosion resistant alloy steel, is an effective countermeasure. However, the durability of steel in concrete is influenced by numerous factors, and its corrosion mechanisms exhibit long term and complex characteristics. The use of simulated concrete pore solution methods in research simplifies influencing factors and shortens the research cycle, thus being widely applied in academic studies. In modern construction practices, to meet low carbon and environmental requirements, a large amount of mineral admixtures is often added to cement. However, the use of these admixtures can cause fluctuations in the pH value of the concrete pore solution, thereby affecting the stability of the passivation film on the steel surface and increasing the risk of steel corrosion. Therefore, this study aims to investigate the passivation behavior and evolution of Cr10Mo alloy steel in simulated concrete pore solutions with different pH values.

Methods Steel was machined using a controlled lathe to produce rebar electrode discs with a diameter of 16 mm and a thickness of 10 mm. The bottom surface of the rebar was used as the working surface, with a working area of 2.01 cm². All other non-working surfaces were sealed with epoxy resin. Each experiment utilized three rebar electrode discs as parallel samples. The working surfaces were gradually polished to a mirror finish using 400 #, 800 #, 1200 # and 2000 # silicon carbide sandpaper, then cleaned with deionized water, followed by an alcohol wash to remove grease. After drying, the discs were immediately placed into the standard corrosion cell. This procedure was repeated to polish a total of nine rebar electrode discs.

The electrochemical measurements were conducted using a classical three electrode system. The rebar electrode served as the working electrode, the saturated calomel electrode was used as the reference electrode, and a platinum electrode was employed as the auxiliary electrode. All measurements were performed at a laboratory temperature of 20 °C. The parameters selected for the linear polarization resistance test were as follows: the scanning potential was ± 10 mV vs. OCP, and the scanning rate was 10 mV/min. The EIS test parameters were as follows: the perturbation voltage was a sine wave signal with an amplitude of 10 mV, and the scanning frequency range was from 10 mHz to 100 kHz.

Results and discussion The OCP and LPR test results indicate that in the CH simulated solution with the lowest pH value, alloy steel exhibits the lowest corrosion tendency after passivation. In the higher pH LC solution, corrosion tendency slightly increases, while in the highest pH ST solution, it is the highest. The R_p and I_{corr} values are as follows: CH solution at 1100 k Ω ·cm² and 0.047 μ A/cm², LC solution at 806 k Ω ·cm² and 0.064 μ A/cm², and ST solution at 534 k Ω ·cm² and 0.097 μ A/cm². Thus, the passivation performance ranks as CH > LC > ST, indicating that lower pH conditions lead to a more stable passivation film, effectively

preventing further corrosion. EIS and equivalent circuit fitting results show that the CH simulation has the best passivation effect, with its α value and R_{ct} value surpassing those of the LC and ST simulated solutions, highlighting its superior passivation performance. Additionally, the electrochemical behavior of the rebar samples in different environments reveals that the integrity and electrochemical protection capability of the passivation film are closely related to the pH value. Comprehensive investigations, including Pourbaix diagrams, Gibbs free energy analysis, and the passivation reaction process of chromium, indicate that the selective transformation of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ to Cr_2O_3 or CrO_4^{2-} in the passivation film influences its stability at lower pH values. Specifically, at lower pH values, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tends to convert to Cr_2O_3 , forming a denser passivation film, thereby enhancing the passivation performance of the alloy steel. Conversely, under higher pH conditions, some $\text{Cr}(\text{OH})_3$ may convert to the less stable CrO_4^{2-} , leading to a decrease in the stability of the passivation film and weakening its protective effect.

Conclusions Regardless of the pH conditions, alloy steel can spontaneously form a gradient passivation film consisting of an inner layer of Cr_2O_3 and an outer layer of Fe_2O_3 . As the solution pH decreases, the content of Cr oxides/hydroxides in the passivation film increases, resulting in a denser and more stable film structure. The passivation performance of the alloy steel improves with decreasing pH value, primarily due to the selective transformation of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ to Cr_2O_3 or CrO_4^{2-} in different pH environments. At lower pH values, the I_{corr} of alloy steel significantly decreases, and R_p significantly increases, indicating better formation and stability of the passivation film. In different pH simulated solutions, the passivation performance of the alloy steel follows the order: pH 12.4(CH) > pH 12.9(LC) > pH 13.5(ST).

Keywords alloy steel; passivation; pH values; simulated concrete pore solutions; electrochemical