

水泥-矿物掺合料复合胶凝材料净浆萃取液中合金耐蚀钢筋钝化行为

刘先超¹, 艾志勇^{1,2,3}, 黎星琪¹, 张骏卿¹, 郭晓钧¹, 宋 丹⁴

(1. 南昌航空大学土木与交通学院, 南昌 330063; 2. 江西省交投养护科技集团有限公司, 公路桥梁与隧道结构江西省重点实验室, 南昌 330200; 3. 东南大学, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189; 4. 淮海大学力学与材料学院, 南京 210098)

摘 要: 开发使用合金耐蚀钢筋替代普通碳素钢筋, 是长效解决钢筋锈蚀问题的根本方法。采用线性极化、电化学阻抗、电容-电位等方法研究了 Cr10Mo1 合金耐蚀钢筋(LA)[引入 HRB400 普通碳素钢筋(LC)对比]在不同掺量(质量分数 0%、15%、30%、45%)水泥-矿物掺合料复合胶凝材料净浆萃取液中钝化行为, 使用 X 射线光电子能谱技术分析了钢筋钝化膜组成成分及结构特征。结果表明: 2 种钢筋在不同净浆萃取液中均能较好致钝, 钝化行为规律存在差异。矿物掺合料掺量增加时, LA 钢筋钝化呈现增强趋势, 而 LC 钢筋钝化逐步减弱。LA 钢筋钝化膜为双层结构, 外层主要由 FeOOH/Fe(OH)₃ 和 Fe₂O₃ 组成, 内层主要含有 Cr₂O₃、Cr(OH)₃ 和 FeO; LC 钢筋钝化膜为单层结构, 主要包含 Fe₂O₃、FeOOH/Fe(OH)₃ 和 FeO。矿物掺合料掺量增加时, 净浆萃取液碱度降低, LA 钢筋更多 Cr 元素参与钝化膜形成, 使其钝化增强, 而 LC 钢筋钝化膜中 Fe 氧化物逐渐分解, 具有较强保护作用的 FeO 含量降低, 使其钝化减弱。研究结论证实, 矿物掺合料引入对于 LA 钢筋钝化效果并无妨碍, 但会削弱 LC 钢筋钝化强度。

关键词: 合金耐蚀钢筋; 矿物掺合料; 碱度; 钝化行为

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2831-12
网络出版时间: 2026-07-10



水泥作为混凝土不可或缺的组分, 其煅烧制备过程产生大量 CO₂, 每生产 1 t 水泥熟料, 排放约 1 t CO₂^[1]。推进建筑工程领域绿色低碳发展, 使用具有一定活性的工业固体废渣作为混凝土活性矿物掺合料(矿渣、粉煤灰、硅灰等, 充当辅助性胶凝材料), 替代部分水泥, 是有效途径之一^[2]。正如吴中伟院士^[3]指出: “大量使用活性掺合料是混凝土必然的发展趋势, 是绿色高性能混凝土未来发展方向。”

矿物掺合料活性效应、微集料效应及形态效应虽可改善混凝土多种性能^[4], 但其对混凝土液相碱度的影响不容忽视。大量研究^[5]表明大掺量(>30%, 质量分数)矿物掺合料引入会显著降低混凝土孔隙液 pH 值(降至 12.5 左右), 导致钢筋(普通碳素钢筋)

丧失正常碱性(pH 值=13.3)环境保护作用^[6], 其表面难以形成稳定密实的钝化膜^[7], 意味着钢筋存在较大腐蚀风险^[8]。如何防治大掺量矿物掺合料混凝土中钢筋腐蚀问题, 从而保证混凝土结构耐久性能, 是一个需要重视的课题。

近几年, 江苏沙钢集团联合东南大学研制推出了一种新型高耐腐蚀合金耐蚀钢筋(Cr10Mo1), 其腐蚀临界 Cl⁻浓度达到普通碳素钢筋 10 倍以上(保守估计)。使用合金耐蚀钢筋替代传统普通碳素钢筋, 可望从根本上解决钢筋腐蚀问题。本团队前期研究^[9]发现: 以模拟孔溶液作为介质, 在较低碱度(pH 值=12.5)环境中 Cr10Mo1 合金耐蚀钢筋仍有数倍于正常碱性(pH 值=13.3)环境中普通碳素钢筋的腐蚀临界 Cl⁻浓度, 展现出卓越的耐蚀潜力。Zhang 等^[10]

收稿日期: 2025-07-17。 修订日期: 2025-08-08。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51908257, 52278255); 江西省自然科学基金项目(20202BAB214023); 江西省“双千计划”创新领军人才长期项目(jxsq2023101099); 南昌航空大学博士启动基金项目(EA202211255); 江苏省土木工程材料重点实验室开放课题基金项目(CM2018-06)。

第一作者: 刘先超(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 艾志勇(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-07-17. Revised date: 2025-08-08.

First author: LIU Xianchao (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 17630175019@163.com

Correspondent author: AI Zhiyong (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: aizhiyongyx@163.com

研究了不同 pH 值(13.5、12.0、10.5、9.0)环境中 Cr 9.5%(质量分数)合金耐蚀钢筋的钝化行为: 相同碱性条件下, 相比普通碳素钢筋, 合金耐蚀钢筋钝化总是有着更低钝化电流密度, 意味着合金耐蚀钢筋钝化效果更强; pH 值由 13.5 降至 9.0 时, 合金耐蚀钢筋反而表现出钝化强度提升特性(“抵抗碳化”强易致钝), 而普通碳素钢筋钝化逐渐减弱甚至无法钝化。在极端碳化(pH≈10.5)条件下受 3.5%(质量分数)氯盐侵蚀, 两者耐蚀性能差异进一步凸显^[11]: 普通碳素钢筋钝化膜会在 3 d 内脱钝, 局部腐蚀坑密度高达每平方米 15 个; 而合金耐蚀钢筋仍能维持钝态, 腐蚀坑密度不足每平方米 1 个。这表明较低碱度环境下 Cr10Mo1 合金耐蚀钢筋仍能保持良好耐蚀性能, 为大掺量矿物掺合料混凝土液相碱度偏低环境下钢筋腐蚀防治提供了启示。研究不同掺量矿物掺合料混凝土中合金耐蚀钢筋腐蚀行为及耐蚀机理, 可为合金耐蚀钢筋应用于大掺量矿物掺合料混凝土结构提供理论依据和技术支撑, 具有重要意义。

钝化是混凝土中钢筋腐蚀行为的一个重要环节。本工作研究了不同掺量(质量分数 0%、15%、30%、45%)水泥-矿物掺合料复合胶凝材料净浆萃取液中 Cr10Mo1 合金耐蚀钢筋钝化行为, 同时引入普通碳素钢筋进行对比, 综合利用线性极化、电化学阻抗谱与电容电位法等电化学方法表征钢筋

钝化效果, 通过表面分析方法测定钢筋钝化膜组成结构变化, 揭示了该合金耐蚀钢筋在不同掺量矿物掺合料碱度调控作用下的钝化行为特性及其机制。

1 实验

1.1 原材料及试样制备

本工作所使用 Cr10Mo1 合金耐蚀(LA)钢筋和 HRB400 普通碳素(LC)钢筋, 成分如表 1 所示。取 10 mm 长度的 $\phi=10$ mm 钢筋小段制作工作电极, 分别用 200、600、1000、1500、2000 目砂纸逐级打磨, 经抛光后将试样置于无水乙醇中超声处理 10 min (去除表面杂质), 取出吹干后备用。

本工作使用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥、粉煤灰及矿渣为原材料, 其成分如表 2 所示, 水泥掺入不同含量(质量分数)矿物掺合料: 100%水泥、85%水泥+7.5%粉煤灰+7.5%矿渣、70%水泥+15%粉煤灰+15%矿渣、55%水泥+22.5%粉煤灰+22.5%矿渣, 分别与去离子水 1 : 1 等质量混合搅拌制成净浆, 依次命名为 0SF、15SF、30SF、45SF。净浆搅拌速率设置为 900 r/min, 在室温(25±1) °C 密封条件下持续搅拌 14 d, 期间每日定时观察浆体状态以避免搅拌不均匀导致浆体出现分层结块现象; 采用法兰绒过滤袋及 0.45 μm 孔径滤纸过滤浆体获得萃取液, 立即测试萃取液 pH 值, 并将萃取液做密封保存处理(避免水分蒸发及碳化)备用。

表 1 钢筋化学组成

Table 1 Chemical composition of the steels

Rebar	w(Fe)/%	w(C)/%	w(Si)/%	w(Mn)/%	w(P)/%	w(S)/%	w(V)/%	w(Cr)/%	w(Mo)/%
LC	Bal.	0.24	0.33	1.26	0.03	0.04			
LA	Bal.	0.01	0.49	1.49	0.01	0.01	0.06	10.36	1.16

Note: w is the mass fraction; “Bal.” (Balance) means the residual amount.

表 2 3 种胶凝材料化学组成

Table 2 Chemical compositions of three cementitious materials

Raw materials	w(CaO)/%	w(Al ₂ O ₃)/%	w(SiO ₂)/%	w(Fe ₂ O ₃)/%	w(MgO)/%	w(SO ₃)/%	w(Na ₂ O)/%	w(K ₂ O)/%	w(TiO ₂)/%	Total/%
Fly ash	1.99	22.24	60.19	9.08	1.05	1.49	0.70	1.68	0.99	99.41
Slag	36.26	17.63	32.36	0.52	9.21	2.04	0.31	0.41	0.67	99.41
Cement	55.83	8.68	24.63	4.24	1.68	2.81	0.19	0.88	0.54	99.48

1.2 电化学测试

电化学测试使用 CS310H 工作站搭建三电极体系: 钢筋为工作电极、饱和甘汞为参比电极、铂电极为辅助电极。所有测试均在室温条件下待开路电位(OCP)稳定后进行。线性极化法(LPR)扫描电位范围为±20 mV vs.OCP, 扫描速率为 0.166 7 mV/s。交流阻抗法(EIS)采用±10 mV vs. OCP 的正弦波动电压信号, 频率扫描范围为 0.01~10 000.00 Hz。电

容电位法(Mott-Schottky 曲线)采用固定频率 1000 Hz、扰动幅度为 10 mV vs. OCP 的正弦电压激励信号, 测试电位为-1.5~+0.25 V, 扫描速率为 50 mV/s。

1.3 表面分析

制取 5 mm×5 mm×3 mm 尺寸钢筋薄片经上述同样方法打磨抛光后置于不同净浆萃取液中, 钝化 10 d 后取出清洗、吹干。使用 X 射线光电子能谱

(XPS)方法检测钢筋表面膜层组成。所用设备为 Axis Ultra DLD X 射线光电电子能谱仪, 以单色化 Al K α 射线(1486.6 eV)作为 X 射线光源, 采用 5 keV 氩离子溅射分析样品表面膜层不同深度组分, 溅射速率约为 0.02 nm/s, 离子溅射时真空度为 1.73×10^{-10} Pa, 高分辨窄扫描通过能为 40 eV, 扫描步长为 0.1 eV, 由 Ta₂O₅ 样品进行校准。得到的 XPS 能谱以 C 1s 结合能 284.6 eV 为参照进行校正, 使用 Casa XPS 软件进行分峰拟合及数据分析。

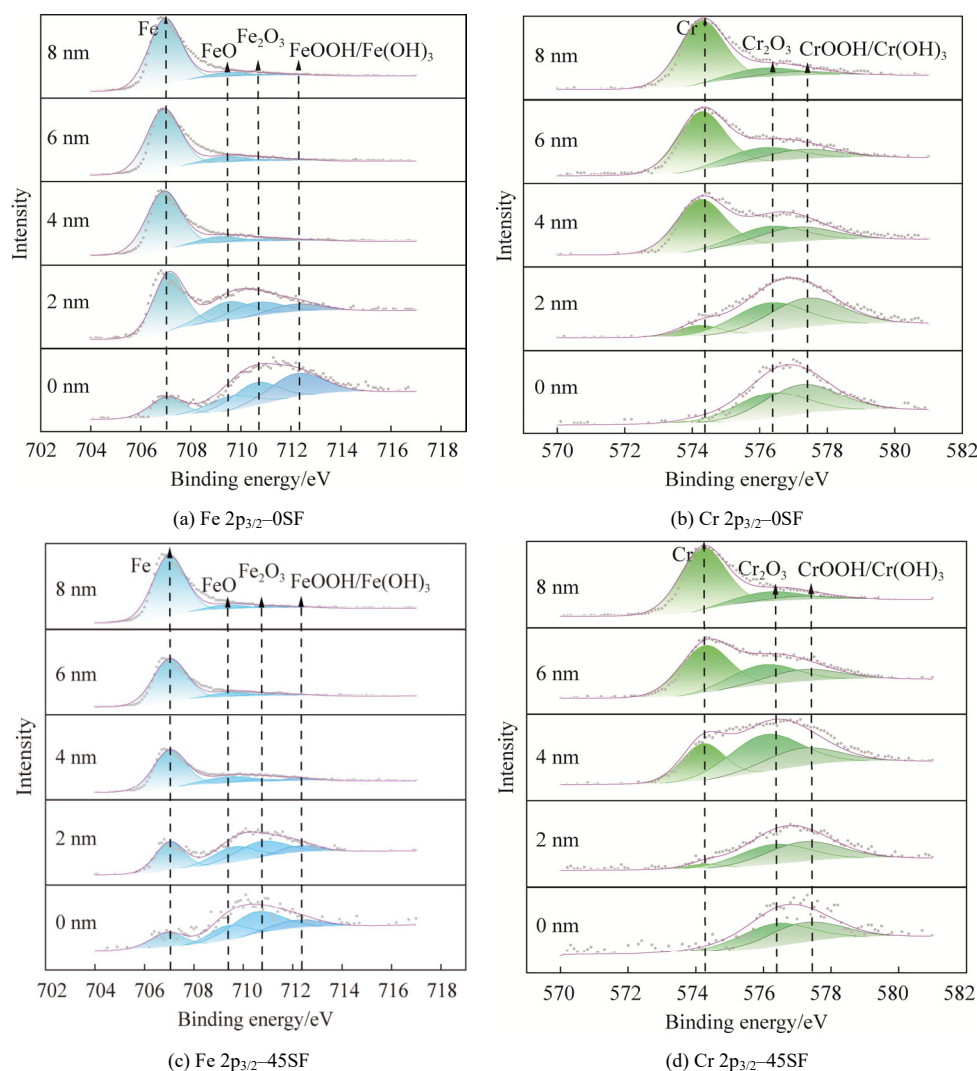
2 结果与讨论

2.1 钝化膜组分分析

不同净浆萃取液中 LA 与 LC 钢筋浸泡 10 d 后钝化膜组分扫描图谱, 如图 1、图 2 所示。根据文

献[12], 钢筋钝化膜中 Fe 2p_{3/2} 图谱用 4 个分峰拟合: Fe [(707.0±0.2) eV]、FeO [(709.5±0.2) eV]、Fe₂O₃ [(710.7±0.2) eV]和 FeOOH/Fe(OH)₃ [(712.2±0.2) eV]; Cr 2p_{3/2} 图谱用 3 个分峰拟合: Cr [(574.1±0.2) eV]、Cr₂O₃ [(576.3±0.2) eV]、CrOOH/Cr(OH)₃ [(577.1±0.2) eV]。由图 1 和图 2 可见, Fe 元素以 4 种形式存在, 分别为金属 Fe、FeO、Fe₂O₃ 和 FeOOH/Fe(OH)₃; Cr 元素主要以金属 Cr、Cr₂O₃ 和 CrOOH/Cr(OH)₃ 形式存在。随溅射深度增加, 金属单质峰面积逐渐增加, 金属化合物峰面积逐渐减小, 体现钝化膜由外向内逐渐剥蚀过程。

图 3 为不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 LA 和 LC 钢筋钝化膜不同溅射深度元素分布。LA 钢筋钝化膜包含 Cr 氧化物和 Fe 氧化物, 呈现双层结构: 外



Note: The numbers with 'nm' unit represent the sputtering depth of passive film.

图 1 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 Cr10Mo1 合金耐蚀(LA)钢筋钝化膜不同溅射深度组分扫描图谱

Fig. 1 Spectra of the chemical constituents at different sputtering depths for the passive film on Cr10Mo1 alloy corrosion-resistant (LA) steel in different paste extraction solutions after 10 d immersion

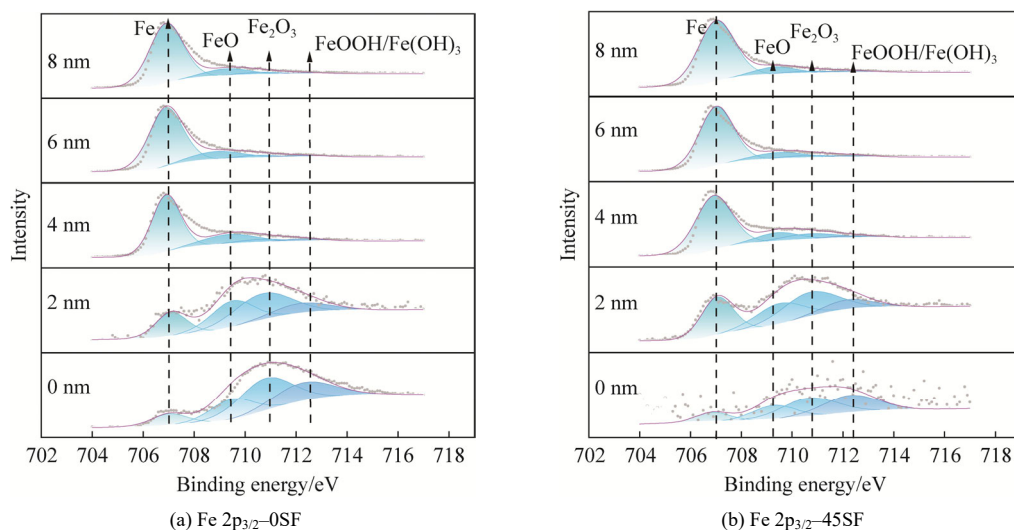


图2 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 HRB400 普通碳素钢筋(LC)钢筋钝化膜不同溅射深度组分扫描图谱
Fig. 2 Spectra of the chemical constituents at different sputtering depths for the passive film on HRB400 ordinary carbon steel rebar (LC) steel in different paste extraction solutions after 10 d immersion

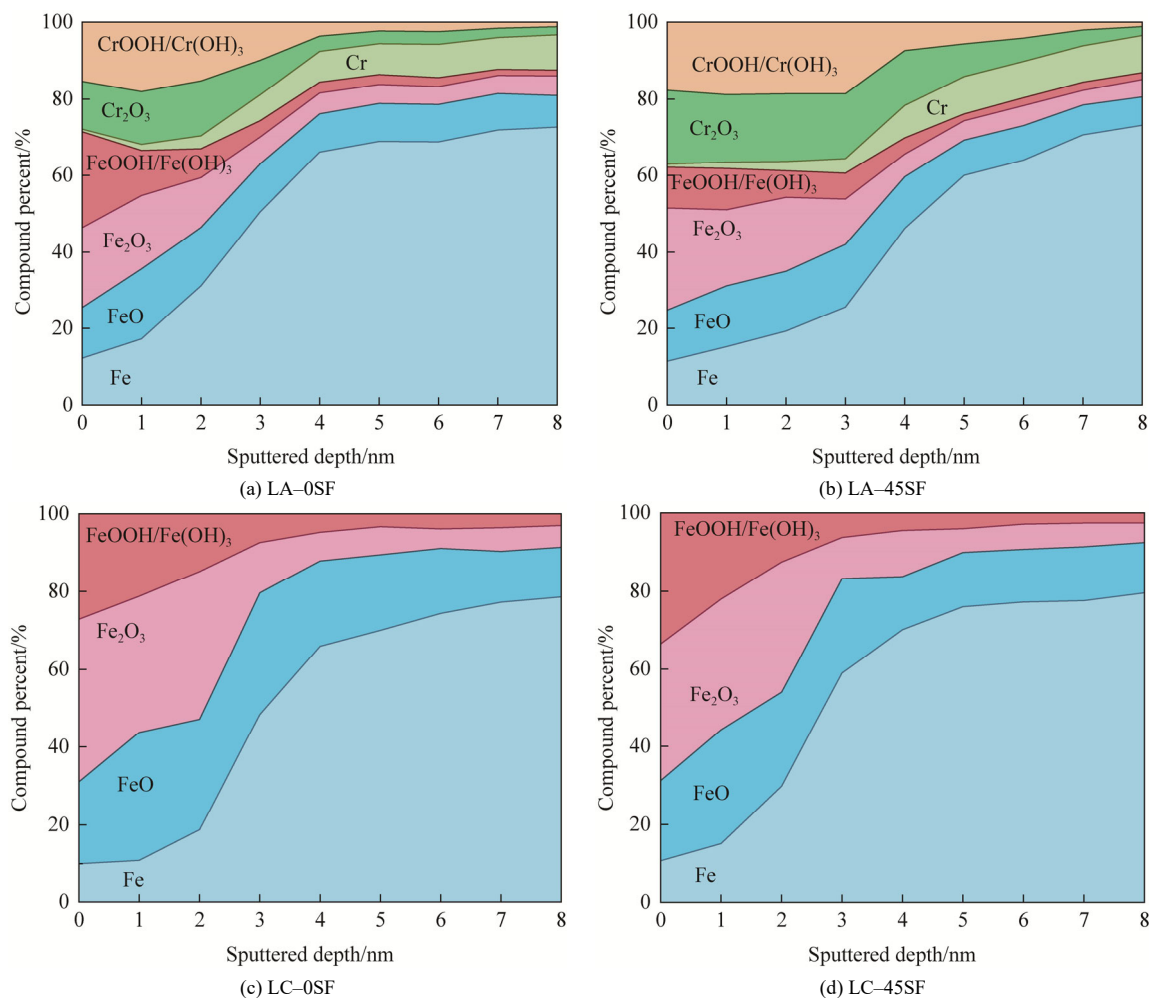


图3 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 LA 和 LC 钢筋钝化膜成分随溅射深度分布

Fig. 3 Composition depth profiles for the passive films on LA and LC steels in different paste extraction solutions after 10 d immersion

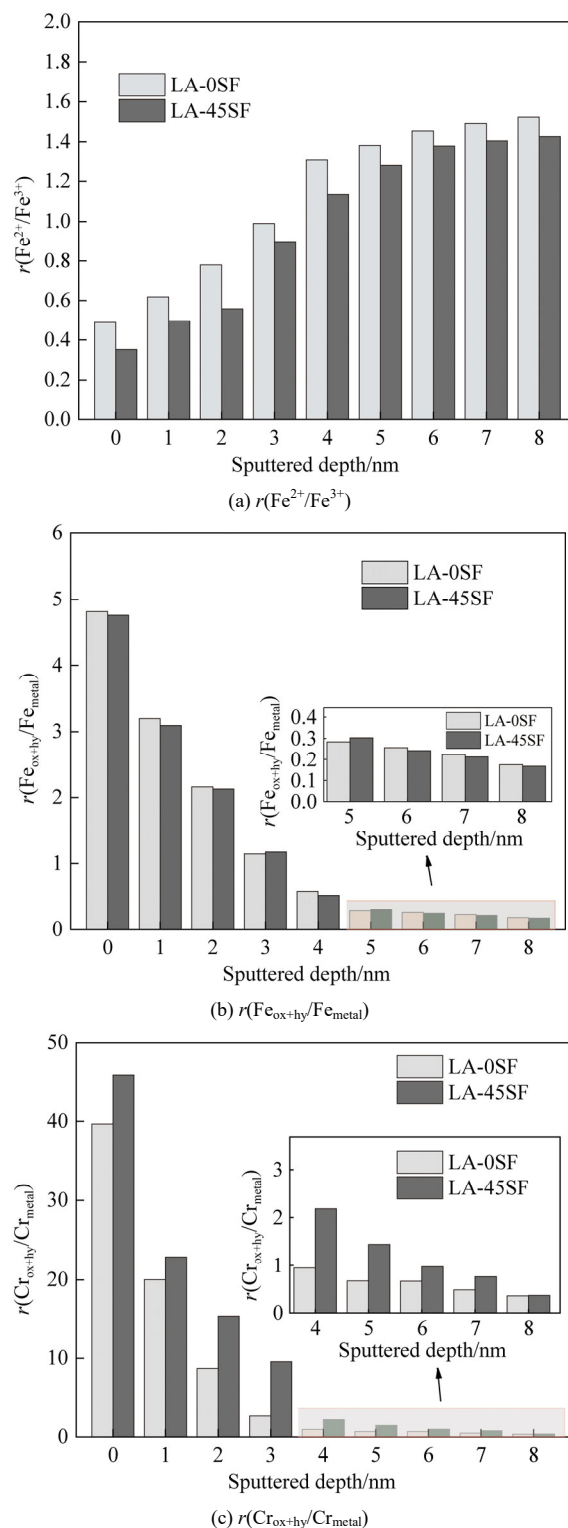
层主要由 Fe_2O_3 和 FeOOH/Fe(OH)_3 组成, 内层主要由 Cr_2O_3 、 Cr(OH)_3 和 FeO 组成。LC 钢筋钝化膜为

单层结构, 仅含 Fe 氧化物, 主要由 Fe_2O_3 、 FeOOH/Fe(OH)_3 及氧化不充分的 FeO 组成。45SF

萃取液中 LA 钢筋钝化膜 Cr 元素含量一定程度上高于 0SF 萃取液,说明液相碱度降低时,LA 钢筋钝化膜 Cr 元素出现富集。另外,0SF 萃取液中 LC 钢筋钝化膜相比 LA 钢筋形成了更多 FeO,这一差异与两者钝化膜生长过程相关:LA 钢筋所含 Cr 元素的固溶作用会抑制 Fe 原子氧化,导致 FeO 生成速率较慢;而 LC 钢筋不含 Cr 元素,Fe 原子更易溶出,氧化为 Fe^{2+} ,形成多量 FeO。这亦证实 LC 钢筋钝化更依赖于液相碱度(高 pH 条件更有利于其膜生长形成)。

图 4 和图 5 分别为不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 LA 和 LC 钢筋钝化膜不同溅射深度价态阳离子数量比值分布。由图 4 可见,在各溅射深度,相比 0SF 萃取液,45SF 萃取液中 LA 钢筋钝化膜组成变化:一方面, Fe^{2+} 含量小幅降低,但 $\text{Fe}_{\text{ox+hy}}/\text{Fe}_{\text{metal}}$ 比值接近,表明在 45SF 萃取液低碱度环境中 LA 钢筋钝化膜保护性 Fe 氧化物仍大部分保持完好;另一方面, $\text{Cr}_{\text{ox+hy}}$ 含量呈现上升趋势,说明在 45SF 萃取液低碱度环境中 LA 钢筋钝化膜合金元素更加富集,究其原因^[13]:碱度降低时,Cr 元素氧化反应平衡电位得以提升,氧化驱动力增强,使得 Cr 元素溶解活性提高,Cr 原子更易以 Cr^{3+} 形式参与成膜,更多 Cr 物相形成于钝化膜层。研究^[14]证实,Cr 氧化物作为高度稳定化合物,其稳定性对于碱度变化并不敏感,同时作为 p 型半导体通过高电子隧穿势垒可有效阻滞阳极溶解过程,从而赋予钢筋优越耐蚀性能。由此推测,Cr 含氧化物作为 LA 钢筋钝化膜的关键成分,使其在 45SF 萃取液低碱度环境中仍可保持其钝化膜层稳定完整,维持其耐蚀性能。

由图 5 可见,在各溅射深度,相比 0SF 萃取液,45SF 萃取液中 LC 钢筋钝化膜组成的变化:一方面 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值不同幅度下降(越是靠近钝化膜内层区域,下降幅度越大),反映了钝化膜 Fe 元素氧化程度随环境碱度变化规律,表明随净浆萃取液碱度降低,LC 钢筋钝化膜 Fe 氧化物逐渐溶解,钝化膜层内 Fe^{2+} 被进一步氧化为 Fe^{3+} ,具有主要保护作用的 FeO^[15] 含量降低;另一方面, $\text{Fe}_{\text{ox+hy}}/\text{Fe}_{\text{metal}}$ 比值呈现减小变化,该比值在一定程度上反映钢筋钝化膜厚度,比值越大,钢筋钝化膜越厚^[16],说明 LC 钢筋在 0SF 萃取液中形成了稳定性更高且更厚的钝化膜。研究^[17]证实,FeO(或 Fe_3O_4)作为普通碳素钢筋钝化膜主要耐蚀成分,其自身特殊晶体结构可对 Cl^- 进行选择吸附,形成稳定 $[\text{Fe}^{2+}-\text{Cl}]$ 配位



Note: r is the cation quantity ratio.

图 4 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 LA 钢筋钝化膜不同溅射深度价态阳离子数量比值

Fig. 4 Atomic ratios of various cations at different sputtering depths in the passive film on LA steel in different paste extraction solutions after 10 d immersion

结构,从而阻断 Cl^- 进一步渗透。FeO 氧化特性(钝化膜局部破坏后,FeO 可通过氧化反应生成 Fe_2O_3

等氧化物)赋予普通碳素钢筋钝化膜自修复能力。相比 0SF 萃取液, 45SF 萃取液中 LC 钢筋钝化膜内层区域 FeO 含量减少显著, 这反映出矿物掺合料引入会削弱 LC 钢筋钝化效果。

2.2 电化学结果分析

2.2.1 线性极化法 不同净浆萃取液中 LA 和 LC 钢筋钝化不同时间后腐蚀电位(E_{corr})和极化电阻(R_p)变化趋势见图 6。在 1~3 d 时, 钢筋的腐蚀电位

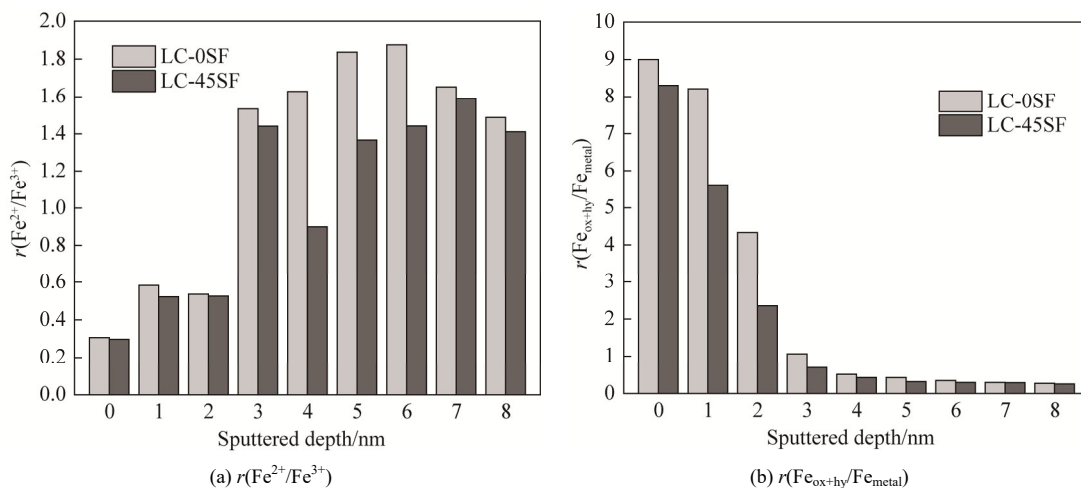


图 5 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后 LC 钢筋钝化膜不同溅射深度价态阳离子数量比值

Fig. 5 Atomic ratios of various cations at different sputtering depths in the passive film on LC steel in different paste extraction solutions after 10 d immersion

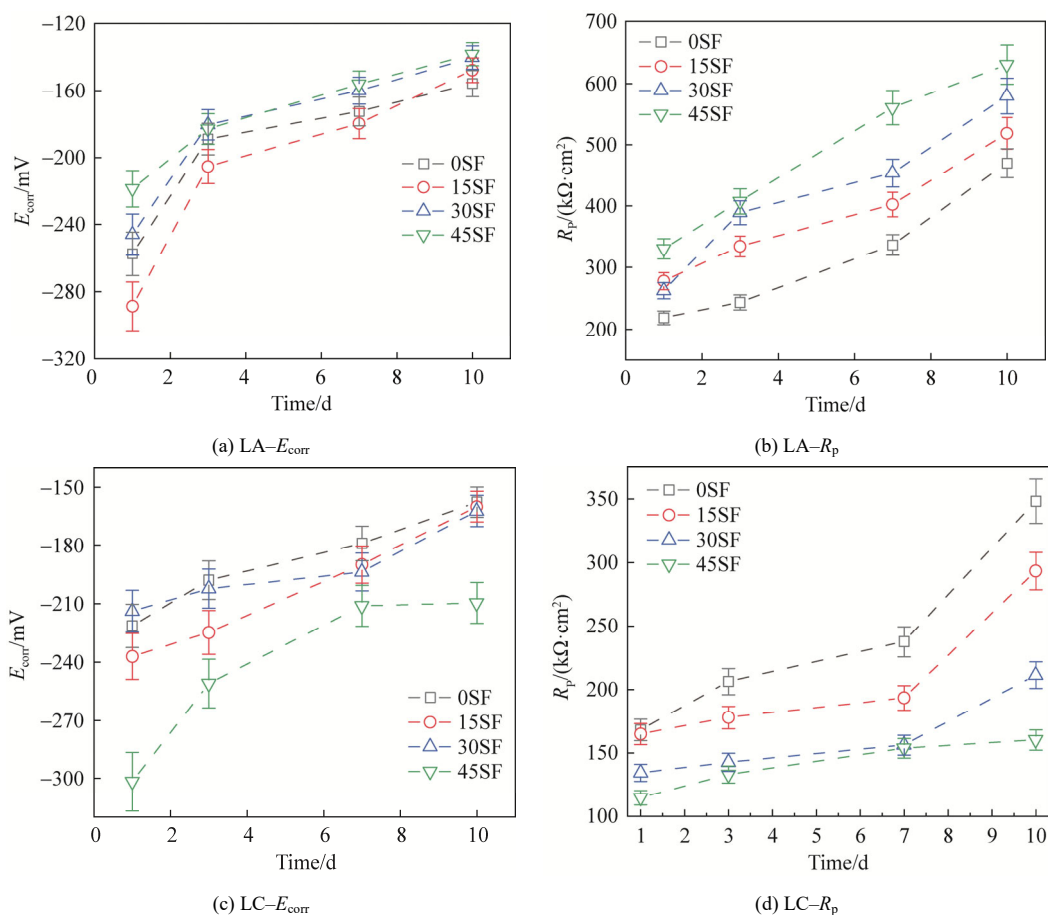


图 6 不同净浆萃取液中 LA 和 LC 钢筋钝化不同时间的腐蚀电位(E_{corr})和极化电阻(R_p)变化

Fig. 6 Variation of corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p) over different periods for LA and LC steels passivated in different paste extraction solutions

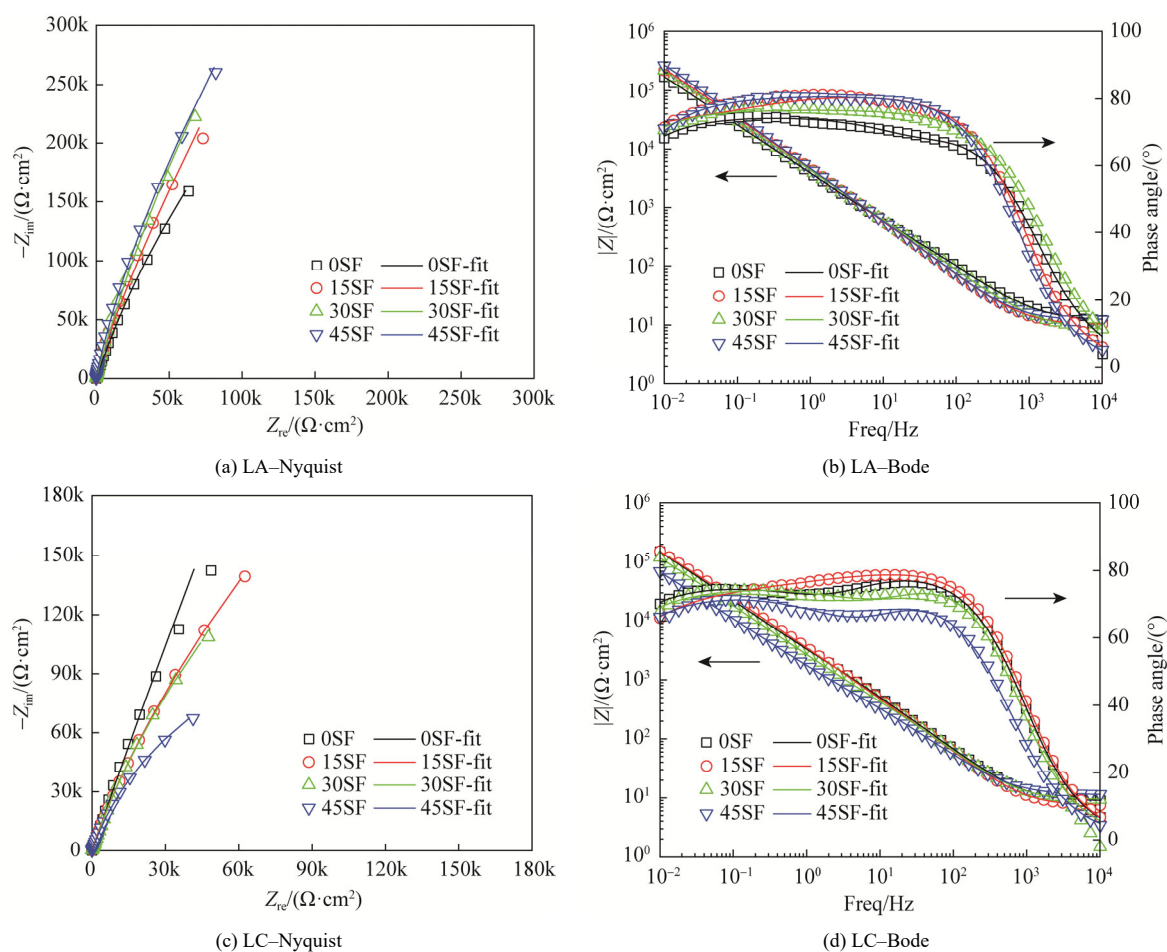
增长较快, 在 7~10 d 时, 钢筋的腐蚀电位增大速率减缓, 说明钢筋钝化膜在前期生长速率最快, 在后期逐渐趋于稳定, 这与相关研究结果类似^[18]。钝化 10 d 后, 2 种钢筋极化电阻达到 $150 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上, 腐蚀电位增至 -250 mV 以上, 说明钢筋钝化膜均生长形成, 处于良好钝化状态。

需要指出, 各萃取液中钝化 10 d 后, 随着矿物掺合料增加, LA 钢筋腐蚀电位和极化电阻呈现增大趋势, 最终在 45SF 萃取液中腐蚀电位和极化电阻达到最高, 分别为 -128 mV 和 $630 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明 LA 钢筋钝化强度逐渐提高。而 LC 钢筋在 0SF 萃取液中始终保持最高腐蚀电位和极化电阻, 在 0SF、15SF、30SF 和 45SF 萃取液中钝化 10 d 后其腐蚀电位分别为 -157 、 -160 、 -163 mV 和 -208 mV , 极化电阻分别为 348 、 293 、 $211 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $160 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明矿物掺合料增加时, 液相碱度降低使得 LC 钢筋钝化强度减弱, 这与已有研究中碳化条件下碳素钢筋钝化行为研究

结果一致^[19]。

线性极化测试结果表明, LA 和 LC 钢筋在不同净浆萃取液中均能正常钝化, 但二者钝化规律表现相反趋势: 随着矿物掺合料增加, LA 钢筋的极化电阻和腐蚀电位逐步增大, 表明 LA 钢筋钝化性能增强, 矿物掺合料引入对其钝化并无削弱作用, 而 LC 钢筋的极化电阻和腐蚀电位均有不同程度下降, 且掺量越高, 其下降越为明显, 说明矿物掺合料引入实不利于 LC 钢筋钝化。

2.2.2 交流阻抗法 根据钝化膜成型理论^[20], 首先金属表面会发生溶解反应, 与溶液的碱性介质接触后逐渐形成一层氧化物钝化膜, 钝化膜附着在金属表面不断生长密实, 提升金属的耐蚀性能。图 7 为不同净浆萃取液中 LA 和 LC 钢筋钝化 10 d 的电化学阻抗谱(EIS)。对比不同净浆萃取液中 LA 钢筋阻抗谱图, 发现其在 45SF 萃取液中 Nyquist 图容抗弧半径最大, 30SF、15SF、0SF 萃取液依次递减, 表明 LA 钢筋在低碱度溶液中表现出更强的钝



Note: Z_{re} is the real part of impedance, Z_{im} is the imaginary part of impedance, $|Z|$ is the magnitude of impedance.

图 7 不同净浆萃取液中 LA 和 LC 钢筋浸泡 10 d 后 EIS 图

Fig. 7 EIS graphs of LA and LC steels in different paste extraction solutions after 10 d immersion

化效果, 与 LPR 测试分析结果一致。这与 LA 钢筋钝化膜中 Cr 元素富集现象有关, 据相关文献报道^[21]: 液相碱度降低时, LA 钢筋会有更多 Cr 离子溶出并参与其钝化膜形成, 使得钢筋钝化增强。对比 0SF、15SF、30SF、45SF 萃取液中 LC 钢筋 Nyquist 图容抗弧半径, 可以反映出矿物掺合料增加时, LC 钢筋钝化性能逐渐减弱。结合钢筋钝化膜成分 XPS 分析结果判定其中原因, 活性矿物掺合料引入导致液相碱度降低, LC 钢筋钝化膜中 Fe 氧化物溶解, 具有主要保护作用的 FeO 含量不断减少, 使得钢筋钝化强度降低。

采用图 8 所示等效电路对钢筋电化学阻抗谱进行拟合^[22], 其中 R_s 代表溶液电阻, R_f 、 R_{ct} 分别代表钢筋钝化膜电阻和电荷转移电阻, CPE_f 、 CPE_{dl} 分别表示钢筋钝化膜电容的常相位角元件和钢筋-钝化膜界面双电层电容的常相位角元件。常相位角元件表示一个非理想的电容行为(考虑到钢筋表面膜非平整性), 常相位角元件 CPE 的阻抗值 Z_{CPE} 可用式(1)表示。

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

式中: Y_0 为基本导纳; n 为弥散系数($0 < n < 1$, n 值越接近 1 表明体系越接近理想电容); j 为虚数单

位; ω 为角频率。

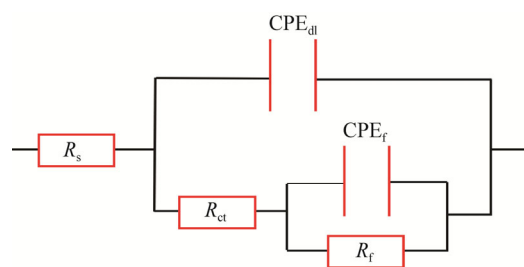


图 8 等效电路图

Fig. 8 Equivalent circuit diagram

表 3 为不同净浆萃取液中钢筋浸泡 10 d 后 EIS 拟合结果, 其中卡方数值(χ^2)保持在 1×10^{-4} 数量级, 表明实验数据与等效电路具有较高吻合性。由表 3 可知, 当矿物掺合料掺量增加时, LA 钢筋钝化膜电阻和电荷转移电阻均有不同程度提高。相较 0SF 萃取液, 45SF 萃取液中 LA 钢筋的钝化膜电阻提升了近 50%, 表明 LA 钢筋钝化膜有更高的腐蚀反应阻力。这是因为低碱度环境促进 LA 钢筋钝化膜生成更多 Cr 氧化物, 促使其钝化增强。对于 LC 钢筋, 当矿物掺合料掺量从 0% 增加至 45% 时, 其钝化膜电阻降幅达 60% 以上, 证明矿物掺合料引入会阻碍 LC 钢筋钝化, 且掺量越大, 其阻碍作用越明显。

表 3 不同净浆萃取液中钢筋浸泡 10 d 后 EIS 拟合结果

Table 3 EIS fitting results for the steels in different paste extraction solutions after 10 d immersion

Samples	Paste extraction solutions	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_{dl}		$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_f		Chi Squared (χ^2)
				$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n	
LA	0SF	11.80	5.40×10^5	2.12×10^{-5}	0.78	9.10×10^5	4.13×10^{-5}	0.84	4.53×10^{-4}
	15SF	10.10	5.90×10^5	3.34×10^{-5}	0.81	1.22×10^6	4.16×10^{-5}	0.90	2.16×10^{-4}
	30SF	8.04	6.15×10^5	4.88×10^{-5}	0.77	1.26×10^6	4.83×10^{-5}	0.85	4.68×10^{-4}
	45SF	12.20	6.41×10^5	4.64×10^{-5}	0.79	1.41×10^6	5.83×10^{-5}	0.91	3.56×10^{-4}
LC	0SF	8.37	5.86×10^5	5.41×10^{-5}	0.75	5.13×10^5	4.86×10^{-5}	0.83	5.61×10^{-4}
	15SF	7.37	5.41×10^5	4.42×10^{-5}	0.76	4.45×10^5	4.61×10^{-5}	0.81	4.83×10^{-4}
	30SF	9.23	4.12×10^5	3.54×10^{-5}	0.71	2.66×10^5	2.65×10^{-5}	0.91	3.68×10^{-4}
	45SF	13.20	3.27×10^5	2.09×10^{-5}	0.67	1.91×10^5	1.43×10^{-5}	0.85	4.62×10^{-4}

Note: R_s is the ohmic resistance of the solution, R_f is the passive layer resistance, R_{ct} is the charge transfer resistance, CPE_{dl} is the double layer capacitance, CPE_f is the passive film capacitance, Y_0 is the CPE electrical constant admittance, n is the CPE exponent, χ^2 is the chi-squared values.

2.2.3 电容电位法(Mott-Schottky 曲线) 钝化膜半导体与含有氧化还原对的溶液接触, 当电极电位(E)变化频率达到千赫兹时, 钝化膜半导体空间电荷层电容对应于半导体-溶液界面电容(C , 即所测电容)。此时 C 与 E 的关系可由 Mott-Schottky 方程描述^[23]。

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (2)$$

式中: E_{FB} 为半导体平带电位; ε 为半导体相对介电常数(合金耐蚀钢筋取 15.6, 普通碳素钢筋取 12.0); ε_0 为真空介电常数, 取 8.85×10^{-14} F/m; q 为基本电荷(n 型半导体时取 1.602×10^{-19} C, p 型

半导体时取 -1.602×10^{-19} C); N 为载流子密度[n 型半导体行为时: N 为施主电荷浓度(N_d); p 型半导体行为时: N 为受主电荷浓度(N_a); k 为波尔兹曼常数, 取 1.38×10^{-23} J/K; T 为温度, 室温下 $kT/e \approx 25$ mV (可忽略)。

图 9 为不同净浆萃取液中 LA 和 LC 钢筋浸泡 10 d 后 Mott-Schottky(M-S)曲线。钢筋 M-S 曲线分为 2 个区域: 左侧 $-2.0\sim-1.0$ V 和右侧 $-1.00\sim0.50$ V。对于 LA 钢筋, 左侧区域曲线斜率为负, 该电位区间内其钝化膜具有 p 型半导体特性, 右侧区域曲线斜率为正, 该电位区间内其钝化膜表现 n 型半导体特性。对于 LC 钢筋, 左侧区域曲线斜率几乎为零, 说明该电位区间内其钝化膜表现为良导体^[24], 右侧曲线斜率均为正, 说明该电位区间内其钝化膜呈现 n 型半导体特性。研究^[25]表明, 钝化膜半导体特性与其组成结构相关, Cr_2O_3 和 CrOOH/Cr(OH)_3 呈现出 p 型半导体特性, Fe_2O_3 、 FeOOH/Fe(OH)_3

表现为 n 型半导体特性。根据 M-S 分析结果, LA 钢筋中 Fe 和 Cr 均参与其钝化膜形成(钝化膜同时包含 Cr、Fe 的含氧化物), 而 LC 中仅有 Fe 参与其钝化膜形成(钝化膜仅含 Fe 的含氧化物), 这与钝化膜成分 XPS 分析结果一致。

对 M-S 曲线“线性区域”进行拟合, 所得拟合直线在电势轴上的截距即为平带电位(对于合金耐蚀钢筋, 取 M-S 曲线两侧拟合直线交点在电势轴上坐标), 通过式(2)计算钢筋钝化膜的载流子浓度, 列于表 4。矿物掺合料掺量增加时, LA 钢筋钝化膜载流子浓度明显减小且平带电位逐渐正移, 表明低碱度条件下 LA 钢筋形成钝化膜电阻更大同时膜层半导体费米能级升高, 意味着 LA 钢筋钝化强度增大。比之 LA 钢筋, LC 钢筋钝化膜载流子浓度与平带电位变化规律完全相反, 证明低碱度削弱了 LC 钢筋钝化。这与前面电化学测试方法分析结果一致。

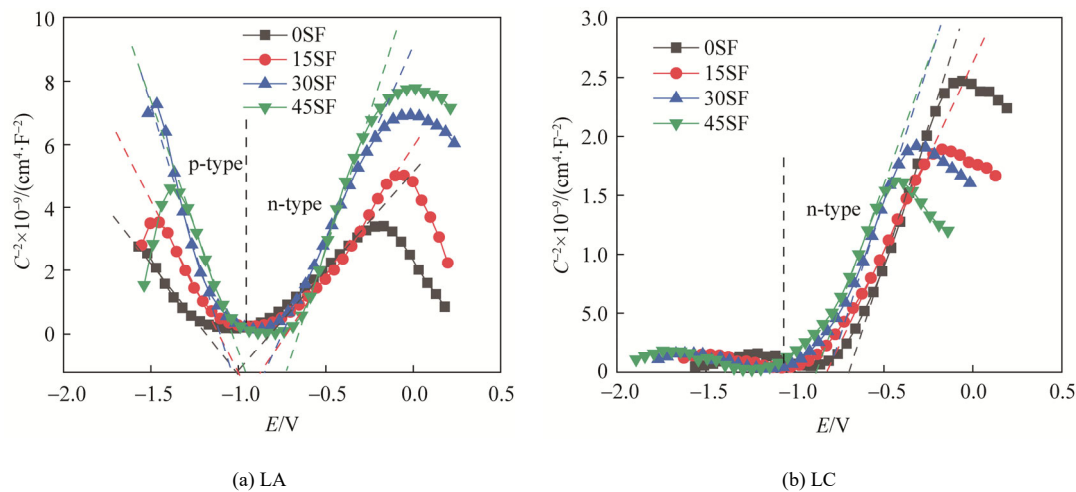


图 9 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后钢筋钝化膜 Mott-Schottky 曲线
Fig. 9 Mott-Schottky curves of the passive films on the steels in different paste extraction solutions after 10 d immersion

表 4 不同净浆萃取液中浸泡 10 d 后钢筋钝化膜的载流子浓度和平带电位

Table 4 Carrier concentrations and flat band potentials of the passive films on the steels in different paste extraction solutions after 10 d immersion

Samples	Paste extraction solutions	$N_d\times10^{20}/\text{cm}^{-3}$	$N_a\times10^{20}/\text{cm}^{-3}$	$N_{\text{total}}\times10^{20}/\text{cm}^{-3}$	E_{FB}/V
LA	0SF	2.90	2.06	4.96	-0.98
	15SF	1.69	2.16	3.85	-0.93
	30SF	1.30	0.87	2.17	-0.87
	45SF	0.90	1.02	1.93	-0.82
LC	0SF	4.93		4.93	-0.69
	15SF	5.43		5.43	-0.81
	30SF	6.01		6.01	-0.82
	45SF	7.09		7.09	-0.86

Note: N_a is the acceptor density, N_d is the donor density, N_{total} is the sum of the acceptor density and donor density, E_{FB} is the flat band potential.

3 结论

本工作研究了 Cr10Mo1 合金耐蚀钢筋(LA) [引入 HRB400 普通碳素钢筋(LC)对比]在不同掺量(质量分数 0%、15%、30%、45%)水泥-矿物掺合料复合胶凝材料净浆萃取液中钝化行为特性及机制, 得到结论具体如下:

1) 2 种钢筋在 4 种净浆萃取液中均能较好致钝, 钝化行为规律存在差异: 掺合料掺量增加, LA 钢筋的腐蚀电位与极化电阻增加, 钝化膜容抗弧曲线半径增大, 钝化膜载流子浓度持续降低, 说明 LA 钢筋钝化逐步增强; 而 LC 钢筋呈现相反特性, 掺合料掺量增加时, 其腐蚀电位、极化电阻及容抗弧半径逐渐减小, 钝化膜载流子浓度不断增大, 体现 LC 钢筋钝化效果减弱。

2) 2 种钢筋钝化膜组成结构明显不同: LA 钢筋钝化膜呈现双层结构, 外层主要由 $\text{FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe_2O_3 组成, 内层包含 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 FeO , 其钝化膜表现出 n-p 型半导体特性; LC 钢筋钝化膜为单层结构, 主要为 Fe_2O_3 、 $\text{FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeO , 其钝化膜呈现出 n 型半导体特性。

3) 矿物掺合料掺量增加时, 净浆萃取液碱度降低, LA 钢筋钝化膜内含 Cr 物相出现富集, 使其钝化增强, 而 LC 钢筋钝化膜中 Fe 氧化物逐渐分解, 膜层内 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 具有更强保护作用的 FeO 含量降低, 导致其钝化减弱, 证实矿物掺合料引入对于 LA 钢筋钝化效果并无妨碍, 但会削弱 LC 钢筋钝化强度。

参考文献:

- [1] HABERT G, MILLER S A, JOHN V M, et al. Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries[J]. *Nat Rev Earth Environ*, 2020, 1(11): 559–573.
- [2] 蒋正武, 高文斌, 杨巧, 等. 低碳混凝土的技术理念与途径思考[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(11): 1143–1150.
JIANG Zhengwu, GAO Wenbin, YANG Qiao, et al. *J Build Mater*, 2023, 26(11): 1143–1150.
- [3] 吴中伟. 绿色高性能混凝土与科技创新[J]. *建筑材料学报*, 1998, 1(1): 1–7.
WU Zhongwei. *J Build Mater*, 1998, 1(1): 1–7.
- [4] 闫启耀, 吕恒林, 韩启航, 等. 复合工业废料-混合砂混凝土耐久性试验研究[J]. *建筑材料学报*, 2025, 28(7): 655–661.
YAN Qiyao, LV Henglin, HAN Qihang, et al. *J Build Mater*, 2025, 28(7): 655–661.
- [5] GAO Y L, CHENG L, GAO Z M, et al. Effects of different mineral admixtures on carbonation resistance of lightweight aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 43: 506–510.
- [6] SHI J J, GENG Z, ZHOU X C. Reinforcing steels in low-carbon mortars subjected to chloride attack and natural carbonation: Contradictory trends in passivation ability and corrosion resistance[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 152: 105666.
- [7] HUET B, L'HOSTIS V, MISERQUE F, et al. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 51(1): 172–180.
- [8] FAN L F, ZHONG W L, ZHANG Y H. Effect of the composition and concentration of geopolymer pore solution on the passivation characteristics of reinforcement[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 319: 126128.
- [9] AI Z Y, JIANG J Y, SUN W, et al. Passive behaviour of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 in simulating concrete pore solutions with different pH[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 389: 1126–1136.
- [10] ZHANG Z H, YU X P, GONG N, et al. Passivation behavior of Cr-modified rebar in simulated concrete pore solutions with different pH[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 26: 246–259.
- [11] Ming J, Wu M, Shi J. Passive film modification by concrete carbonation: Re-visiting a corrosion-resistant steel with Cr and Mo[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 123: 104178.
- [12] LIU W L, ZOU G N, KLU E E, et al. Revealing the enhanced passivation and anti-corrosion performance of the surface-nanocrystallization modified Cr-alloyed rebar via electrochemical testing and XPS depth analysis[J]. *SSRN Journal*, 2023, 13(1): 192.
- [13] 张伦馨, 刘国建, 刘志勇, 等. 模拟混凝土孔隙液碱性环境对 Cr10Mo 合金钢钝化行为的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 339–348.
ZHANG Lunxin, LIU Guojian, LIU Zhiyong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(2): 339–348.
- [14] MCCAFFERTY E. The electrode kinetics of pit initiation on aluminum[J]. *Corros Sci*, 1995, 37(3): 481–492.
- [15] Jin Z Q, Xiong C S, Zhao T J, et al. Passivation and depassivation properties of Cr–Mo alloyed corrosion-resistant steel in simulated concrete pore solution[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 126: 104375.
- [16] 刘国建, 朱航, 张云升, 等. 混凝土孔溶液中不同侵蚀离子对钢筋的腐蚀行为[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(2): 413–419.
LIU Guojian, ZHU Hang, ZHANG Yunsheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(2): 413–419.
- [17] MACDONALD D D. The point defect model for the passive state[J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(12): 3434–3449.
- [18] AI Z Y, JIANG J Y, SUN W, et al. Enhanced passivation of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 under carbonation: Passive film formation, the kinetics and mechanism analysis[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 92: 178–187.
- [19] 聂继伟, 宫本奎, 王磊, 等. 不锈钢钝化的发展[J]. *全面腐蚀控制*, 2020, 34(9): 12–16.
NIE Jiwei, GONG Benkui, WANG Lei, et al. *Total Corros Control*, 2020, 34(9): 12–16.
- [20] METIKOS H M, BABIC R, GRUBAC Z, et al. High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution[J]. *Corros Sci*, 2011, 53(6): 2176–2183.
- [21] WU M, SHI J J. Beneficial and detrimental impacts of molybdate on corrosion resistance of steels in alkaline concrete pore solution with high chloride contamination[J]. *Corros Sci*, 2021, 183: 109326.
- [22] BI D, CHANG Y, LUO H, et al. Corrosion behavior and passive film characteristics of AlNbTiZrSi_i high-entropy alloys in simulated seawater environment[J]. *Corros Sci*, 2023, 224: 111530.

- [23] LONG H Y, CHEN L J, DONG B J, et al. The electronic properties and surface chemistry of passive film on reinforcement: Effect of composition of simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 360: 129567.
- [24] AI Z Y, SUN W, JIANG J Y, et al. Passivation characteristics of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 in simulating concrete pore solutions: Combination effects of pH and chloride[J]. *Materials*, 2016, 9: 749.
- [25] FU Q, LI S W, NIU D T, et al. Passivation and depassivation of chromium alloy steel bars in concrete: A review[J]. *Chem Eng J*, 2025,

511: 162032.

作者贡献声明:

刘先超: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿

艾志勇: 获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

黎星琪: 调查研究、分析/综合数据并推导结论、绘制图表

张骏卿: 软件使用、数据管理、结果验证

郭晓钧: 提供资源、监督指导

宋丹: 获取资助、项目管理

Passivation Behavior of Alloy Corrosion Resistant Steel in Extracted Solutions from Cement-Mineral Admixture Composite Cementitious Material Pastes

LIU Xianchao¹, AI Zhiyong^{1,2,3}, LI Xingqi¹, ZHANG Junqin¹, GUO Xiaojun¹, SONG Dan⁴

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. Jiangxi Key Laboratory of Highway Bridge and Tunnel Structures, Jiangxi Jiaotou Maintenance Science and Technology Group Co. Ltd., Nanchang 330200, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China; 4. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Extended Abstract

Introduction The cement industry contributes approximately 8% of global CO₂ emissions, with each ton of clinker production for releasing nearly one ton of CO₂. Mineral admixtures such as slag, fly ash, and silica fume become essential for developing sustainable concrete, enabling a partial replacement of cement (*i.e.*, 15%–45%, mass fraction), while enhancing durability through pozzolanic reactions. However, high-volume substitutions of exceeding 30% critically depress a pore solution alkalinity from pH value 13.3 to 12.5–12.8, destabilizing passive films on conventional carbon steel (LC) and elevating corrosion risks by 3–5 times. This alkalinity reduction has severe threats to structural integrity in marine environments and deicing salt exposure, driving global infrastructure repair costs beyond \$2.5 trillion annually. A Cr10Mo1 alloy corrosion-resistant steel (LA) was developed, having a chloride threshold 10 times greater than that of LC in simulated pore solutions. However, its passivation behavior in realistic cement-mineral admixture systems with synergistic interactions of Ca²⁺, SO₄²⁻, and Al³⁺ ions remains unexplored. In this study, the passivation mechanisms of the steel in complex paste extracts were investigated to provide foundational data for designing durable and sustainable infrastructure.

Methods The passivation kinetics were analyzed by electrochemical techniques like linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky analysis. The LA and LC electrodes ($\phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) were polished to a 2000-grit finish and immersed for 10 d in extracts derived from cement pastes containing different mineral admixtures of 0%, 15%, 30%, and 45% (slag/fly ash = 1 : 1), designated as 0SF, 15SF, 30SF, and 45SF. The paste extracts were prepared with P·O 42.5 cement at a water-to-binder ratio of 1 : 1, cured at 25 °C for 14 d, filtered through 0.45 μm membranes, and stored in nitrogen to prevent carbonation. The measured pH values reduced progressively from 13.4 (0SF) to 12.5 (45SF). Electrochemical testing utilized a three-electrode cell with a platinum counter electrode and a saturated calomel reference electrode (SCE). LPR scans ($\pm 20\text{ mV}$ vs. open-circuit potential at 0.1667 mV/s) and EIS measurements (10 mV amplitude, 0.01–1.00 $\times 10^4\text{ Hz}$ frequency range) were conducted after passivation. The Mott-Schottky analysis was performed at 1000 Hz with potential sweeps from -1.5 V to $+0.25\text{ V}$ vs. SCE (50 mV/s). Equivalent circuit modeling (R_s –[CPE_{dl}– R_{ct}]–[CPE_f– R_f]) was used to fit the EIS data to resolve solution resistance (R_s), passive film properties (CPE₁, R_1), and charge transfer resistance (CPE₂, R_2). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize compositional gradients by an Axis Ultra DLD spectrometer with Al K α radiation (1486.6 eV) and Ar⁺ sputtering (0.02 nm/s). The spectra of Fe 2p_{3/2} and Cr 2p_{3/2} were deconvoluted *via* the Gaussian-Lorentzian peak fitting.

Results and Discussion The steels of LA and LC both can be effectively passivated in all extracts, while demonstrating fundamentally divergent responses to increasing mineral admixture content. The LA displays significantly an enhanced passivation, evidenced by an 81% increase in polarization resistance (*i.e.*, R_p : 348 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in 0SF to 630 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in 45SF) and a positive shift in corrosion potential (*i.e.*, E_{corr} : -157 mV to -128 mV). Conversely, the LC suffers a degraded passivity with a 54% reduction in R_p (*i.e.*, 348 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ to 160 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$) and a negative E_{corr} shift to -208 mV . The Nyquist plots corroborate these results, revealing expanded capacitive arcs for the LA and contracted arcs for the LC in low-pH value extracts. The charge transfer resistance (R_{ct}) for the LA increases from $5.4 \times 10^5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ (0SF) to $6.4 \times 10^5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ (45SF), which is decreased by 44% (*i.e.*, from $5.9 \times 10^5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ in 0SF to $3.3 \times 10^5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ in 45SF) for the LC. The Mott-Schottky analysis further distinguishes their electronic properties. The LA exhibits a n-p heterojunction behavior characterized by positive slopes in the -1.00 V to $+0.25\text{ V}$ region and negative slopes between -1.5 V and -1.0 V , with decreasing total carrier density (N_{total}) from $4.96 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ (0SF) to $1.93 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ (45SF). In contrast, the LC

maintains a n-type semi-conductivity with increasing N_{total} from $4.93 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ to $7.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

XPS depth profile shows critical differences in passive film architecture. The LA forms a bilayer structure comprising an outer layer (0–5 nm) of FeOOH/Fe(OH)₃ (712.2 eV) and Fe₂O₃ (710.7 eV), and an inner layer (5–15 nm) enriched with Cr₂O₃ (576.3 eV), Cr(OH)₃ (577.1 eV), and FeO (709.5 eV). Reduced alkalinity triggers an increase of 32% in Cr-oxide content (*i.e.*, $\text{Cr}_{\text{ox+hy}}/\text{Cr}_{\text{metal}}=2.8$ in 45SF vs. 2.1 in 0SF), forming a dense chromium-rich barrier. The LC develops a monolayer Fe-oxide film (0–10 nm) containing Fe₂O₃, FeOOH, and FeO, with decreasing FeO content by 67% (*i.e.*, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.18$ in 45SF vs. 0.55 in 0SF). Mechanistically, a low alkalinity elevates the oxidation potential of chromium in the LA, promoting Cr³⁺ incorporation into the inner film. The resultant Cr₂O₃ (p-type semiconductor) establishes a high-energy barrier (*i.e.*, >1.2 eV) against anion penetration, while coexisting FeO (n-type) stabilized cation transport. For the LC, FeO decomposition ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) at a low pH value increases oxygen vacancy density, accelerating ionic transport through the film and diminishing chloride adsorption capacity resulted from loss of $[\text{Fe}^{2+}-\text{Cl}^-]$ coordination sites.

Conclusions Mineral admixtures content variation at 15%–45% could affect the passivation behavior of Cr10Mo1 alloy corrosion-resistant steel (LA) and ordinary carbon steel (LC). The two steels exhibited a good passivation in the paste extract solutions, but had different performances. As the amount of mineral admixture increased, the passivation of the LA enhanced, while the passivation effect of the LC gradually weakened. The passivation film of the LA was a bilayer structure, with the outer layer primarily composed of FeOOH/Fe(OH)₃ and Fe₂O₃, and the inner layer mainly consisting of Cr₂O₃, Cr(OH)₃, and FeO. The passivation film of LC was a monolayer structure, mainly containing Fe₂O₃, FeOOH/Fe(OH)₃, and FeO. The alkalinity of the paste extract solution decreased, and more Cr elements involved in the formation of the passivation film of the LA with the increase in mineral admixture content, enhancing its passivation. Meanwhile, for the LC, Fe oxides in the passivation film gradually decomposed, and the content of FeO that provided a decreased protection, leading to a weakened passivation. This study indicated that the introduction of mineral admixture could not hinder the passivation effect of the LA, but weaken the passivation strength of the LC.

Keywords: alloy corrosion-resistant steel; mineral admixtures; alkalinity; passivation behavior