

碳化条件下混凝土中钢筋腐蚀 pH 阈值研究

李青¹, 舒伟², 贾慧峰², 尹业雄^{3*}, 徐云泽³, 黄一³

(1. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 杭州 311122; 2. 海洋石油工程股份有限公司, 天津 300461; 3. 大连理工大学 船舶工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 目的 确定碳化条件下几种典型缓冲溶液及模拟混凝土孔隙液中钢筋的腐蚀 pH 阈值范围。方法 采用电化学阻抗谱法, 对不同 pH、不同配制方法的缓冲溶液及模拟混凝土孔隙液中的钢筋试片进行电化学测量, 选用不同的等效电路进行拟合, 对测量中钢筋试片发生的电化学反应进行简要阐述。结合阻抗谱测量结果、等效电路拟合结果及工作电极典型宏观形貌, 判断钢筋试片腐蚀状态, 给出不同溶液对应的钢筋腐蚀 pH 阈值范围。结果 离子环境不同, 各缓冲溶液及模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀 pH 阈值均存在一定差异, 位于 9~10.5 不等。结论 混凝土碳化引入的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对钢筋腐蚀有促进作用。混凝土孔隙液 pH 越低, 钢筋腐蚀越容易发生。因此, 仅根据 pH 判断混凝土中钢筋腐蚀状态的方法并不可靠。

关键词: 混凝土; 钢筋腐蚀; 碳化; 电化学阻抗谱; pH 阈值; 孔隙液; 缓冲溶液

中图分类号: TG172 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2024)03-0080-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.03.011

Study on pH Threshold of Rebar Corrosion in Concrete under Carbonation Condition

LI Qing¹, SHU Wei², JIA Hui Feng², YIN Yexiong^{3*}, XU Yunze³, HUANG Yi³

(1. Powerchina Huadong Engineering Co., Ltd., Hangzhou 311122, China; 2. Offshore Oil Engineering Co., Ltd., Tianjin 300461, China; 3. School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China)

ABSTRACT: The work aims to study pH thresholds of rebar corrosion of different types of buffer solution and simulated concrete pore solution under carbonation. The electrochemical impedance spectroscopy was used for electrochemical behavior measurement of rebar specimens in buffer solution and simulated concrete pore solution of different pH and preparation methods. Different equivalent circuits were selected for fitting, so as to explain the electrochemical process of steel specimen during measurement, while the measurement and simulation results were used to judge the corrosion condition of specimens in combination with the typical macro morphology of working electrodes, through which the pH thresholds of rebar corrosion corresponding to different solution were given. The result showed that due to the different ionic environment, the pH threshold of rebar corrosion in each buffer solution and simulated concrete pore solution was different, ranging from 9 to 10.5. In conclusion, the introduction of HCO_3^- and CO_3^{2-} promotes the corrosion of rebar in concrete and the rebar corrosion is more likely to initiate

收稿日期: 2024-01-15; 修订日期: 2024-02-26

Received: 2024-01-15; Revised: 2024-02-26

基金项目: 国家工信部高技术船舶科研任务 (SSBQ-2020-HN-01-05)

Fund: High-technology Ship Project of National Ministry of Industry and Information Technology (SSBQ-2020-HN-01-05)

引文格式: 李青, 舒伟, 贾慧峰, 等. 碳化条件下混凝土中钢筋腐蚀 pH 阈值研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(3): 80-87.

LI Qing, SHU Wei, JIA Hui Feng, et al. Study on pH Threshold of Rebar Corrosion in Concrete under Carbonation Condition[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(3): 80-87.

*通信作者 (Corresponding author)

with lower pH. The reliability of judgement on corrosion condition of rebar in concrete based on pH values is limited.

KEY WORDS: concrete; rebar corrosion; carbonation; electrochemical impedance spectroscopy; pH threshold; pore solution; buffer solution

近年来,能源产业进一步向绿色、低碳方向发展,党的二十大报告提出“积极稳妥推进碳达峰碳中和”的伟大目标,我国海上风力发电产业也随之得到了快速发展^[1-2]。对于海上风机而言,基础结构是其重要组成部分,对整体结构系统的动力特性有较大的影响^[3]。钢筋混凝土是海上风机基础结构的常用材料^[4-5]。钢筋腐蚀是钢筋混凝土结构所面临的最为普遍的破坏形式,而混凝土碳化则是导致钢筋腐蚀的主要原因之一^[6-7]。在混凝土的碳化过程中,空气中的二氧化碳与混凝土的碱性组分发生中和反应,降低混凝土孔隙液的 pH 值^[8],引发钢筋表面钝化膜的溶解失效^[9-11],进而导致钢筋腐蚀的发生。因此,对于混凝土中的钢筋,存在一个钢筋腐蚀 pH 阈值,在碳化过程中,当混凝土孔隙液 pH 逐步降低逼近阈值范围时,钢筋腐蚀萌发概率较大^[12]。

迄今为止,国内外学者针对 pH 对钢筋腐蚀问题的影响,特别是钢筋腐蚀的 pH 阈值已经进行了广泛研究。舒志坚^[13]通过极化曲线测量与质量损失测试发现,混凝土孔隙液的 pH 越低,碳钢的腐蚀速率越高。王培铭等^[14]的研究表明,矿渣粉水泥浆体孔溶液的 pH 降低至 12.2 时,钢筋就会发生锈蚀,而降低至 9 时,钢筋锈蚀更加严重。Liu 等^[15]研究了 pH 与氯离子对模拟混凝土孔隙液中 Q235 钢筋钝化行为的影响,发现随着 pH 的降低,钢筋表面钝化膜更易发生局部破损,进而发生腐蚀。Xu 等^[16]利用扫描微参比电极技术对模拟混凝土孔隙液中的钢筋腐蚀问题进行了研究,发现钢筋发生局部腐蚀的 pH 阈值为 11.46~11.31。唐方苗等^[17]利用电化学测量技术与扫描电镜方法,得出模拟混凝土孔隙液中钢筋发生腐蚀的临界 pH 值范围在 11.12~11.05。Huet 等^[18]结合电化学测量与表面分析技术对不同 pH 的模拟混凝土孔隙液中的碳钢钝化/腐蚀行为进行了研究,发现当孔隙液 pH 降低至 10~9.4 时,碳钢会由钝化状态转变为活化状态,发生腐蚀。Liu 等^[19]的研究结果表明,在长期自然碳化条件下,钢筋腐蚀萌发的 pH 范围为 12.1~11.3。然而,尽管众多学者基于实际钢筋混凝土结构和模拟混凝土孔隙液,利用不同的电化学方法与表面分析方法对钢筋的腐蚀 pH 阈值进行了探究,但不同研究结论所给出的钢筋腐蚀 pH 阈值不尽相同,甚至相去甚远。针对以上问题,考虑到实际混凝土孔隙液可能存在的不同碱度以及缓冲溶液的 pH 稳定范围,本文采用不同方法配置了 4 种模拟混凝土孔隙液,分别对不同 pH 下的各类型模拟混凝土孔隙液中的钢筋试片进行了电化学阻抗谱测量,并选用不同的

等效电路对阻抗谱测量结果进行拟合,对测量过程中的钢筋腐蚀电化学行为进行了简要阐述。根据测量与拟合结果判断其腐蚀状态,进而给出碳化条件下多种模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀的 pH 阈值范围,为混凝土中钢筋腐蚀行为研究及腐蚀状态估测提供参考。

1 试验

试验中使用的工作电极采用 Q235B 碳钢,其化学成分(质量分数)为 C 0.12%~0.2%, Si 0.3%, Mn 0.3%~0.7%, P 0.045%, S 0.045%, Cr 0.3%, Ni 0.3%, Cu 0.3%, 其余为 Fe。将碳钢加工成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的工作电极试片,导线焊接至工作电极背面,另一端引出以连接工作站进行电化学测试。除了工作面为 10 mm×10 mm 外,使用环氧树脂密封其余 5 个面。使用 240#、400#、600#、800#、1000# 水砂纸逐级打磨所有钢筋电极的工作面,打磨完成后,用丙酮和无水乙醇清洁电极表面。考虑到环氧树脂硬化后体积缩小可能导致的缝隙腐蚀,采用防水硅胶沿工作电极与环氧树脂边界涂覆。为防止试验前工作电极发生不必要的腐蚀,在清洁后立即使用风枪将钢筋试片吹干,并存放于干燥箱备用。在试验溶液方面,设置 4 种不同的 pH 值,分别为 9、9.5、10、10.5,对应编号为 A、B、C、D。按照如表 1 所示的 4 种溶液配制方法,向初始溶液中添加分析纯 NaHCO₃ 配得的饱和溶液,调节 pH 值至所需值,配制 16 组不同的溶液,并在水浴恒温箱中保持溶液温度恒定为 25 ℃。

表 1 钢筋 pH 阈值研究溶液配制方法
Tab.1 Methods for preparation of electrolyte for study on corrosion pH threshold of rebar

配制方法	初始溶液	初始溶液 pH
I	NaOH 溶液	13
II	NaOH 溶液	12
III	饱和 Ca(OH) ₂ 溶液	12.6
IV	饱和 Ca(OH) ₂ 溶液+NaOH 溶液	13

选用武汉科思特仪器股份有限公司生产的 CS250H 电化学工作站,采用三电极体系对钢筋试片进行电化学阻抗谱测量。工作电极为 Q235B 钢筋试片,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE),其在 25 ℃ 时相对于标准氢电极的电位为 0.241 2 V,对电极选用铂电极。为去除在储存过程中可能生成的氧化膜,所有待测试片在正式试验前通过恒电位极化进行脱钝处理,设定极化电位为 -1.2 V,极化时间为 2 min^[20]。

钝化后,将试片浸泡在溶液中,以去除表面气泡。经过3 h浸泡后,设置高频为100 000 Hz,低频为0.01 Hz,振幅为1 mV,对各溶液中的钢筋试片进行测量。

2 结果及分析

2.1 pH=9

pH=9的4组溶液中,钢筋试片电化学阻抗谱的测量结果如图1所示。通过观察图1的Nyquist图可以看到,不同配制方法的溶液在中高频区域展现出“压扁”的容抗弧^[21],中等频率区域的容抗特性受到钢筋-溶液界面特性的影响。铁与溶液中的离子及溶解氧发生反应,在钢筋表面生成腐蚀产物膜。这层腐蚀产物膜的生成引入了新的相,具有半导体特性,在电化学阻抗谱测量中进行双电层周期性充放电的非法拉第过程。使用常相位角元件CPE对该电化学过程进行拟合^[22],常相位角元件是一种没有实际电学元件对应的等效元件。一般的双电层电容器元件在阻抗谱中表现出半圆形,但考虑到电极表面的粗糙程度以及能量耗散等因素,通常情况下的实际阻抗谱与电容器元件表现出的半圆形阻抗谱并不相同,而是发生了一定程度的“压扁”,称为弥散效应。此时就引入常相位角元件的概念,其阻抗公式为:

$$Z = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (1)$$

式中: n 为弥散系数,其数值介于0~1,代表电极与理想双电层电容的偏离程度。 n 越小,容抗弧的压扁情况也越为严重。等效电路中,采用双电层电容来模拟膜层充放电的非法拉第过程,因而可以根据双电层电容的计算公式对膜层厚度进行估算:

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{Y_0} \quad (2)$$

尽管各类文献中常将钝化膜介电常数取为15.6,但想获得准确的介电常数并不容易,因此通过式(2)计算的膜层厚度并不一定准确。由式(2)可知,膜层厚度与电容值呈现负相关,因此仍可以通过电容值来定性分析膜层厚度随空蚀时间的变化。

在Bode图中,除100 Hz附近的相角峰以外,由于低频测量范围的限制,存在一个未完全漏出的相角峰。结合阻抗谱特征,认为A组别溶液的阻抗谱图包含2个时间常数。在低频区域,4组溶液的Nyquist曲线都显示出较为明显的拖尾特征。产生这一曲线特征的原因是,在不可逆的电极反应过程中,电极反应的交换电流密度远小于法拉第电流密度,导致电极表面附近与溶液产生反应物浓度梯度差,从而使反应受到扩散过程的控制。在等效电路中,选用串联的电荷转移电阻 R_{ct} 和表示物质传递电阻的Warburg阻抗元件来代表法拉第阻抗^[23]。Warburg

阻抗的表达式为:

$$Z = \frac{Z_F^0 \gamma |I_F|}{n F c_s \sqrt{\omega D}} j^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式中: Z_F^0 为不考虑扩散阻抗时的法拉第阻抗; γ 为反应物在电极反应中的反应级数; I_F 为法拉第电流密度; n 为电极反应式中电子e的化学计量系数; F 为法拉第常数; c_s 为电极表面溶液层中反应物浓度; ω 为电极电位扰动正弦波的频率; D 为扩散系数。理想的半无限扩散状态下,Warburg阻抗在直角坐标系中的实部和虚部数值相同。因此,在电化学阻抗谱中,表现为倾角为 $\pi/4$ 的直线,相当于弥散系数为0.5的常相位角元件。结合上述讨论,可采用如图2所示的等效电路对阻抗谱测量结果进行拟合。其中, R_{sol} 的物理意义为参比电极与工作电极之间的溶液电阻,各等效元件的拟合参数见表2。

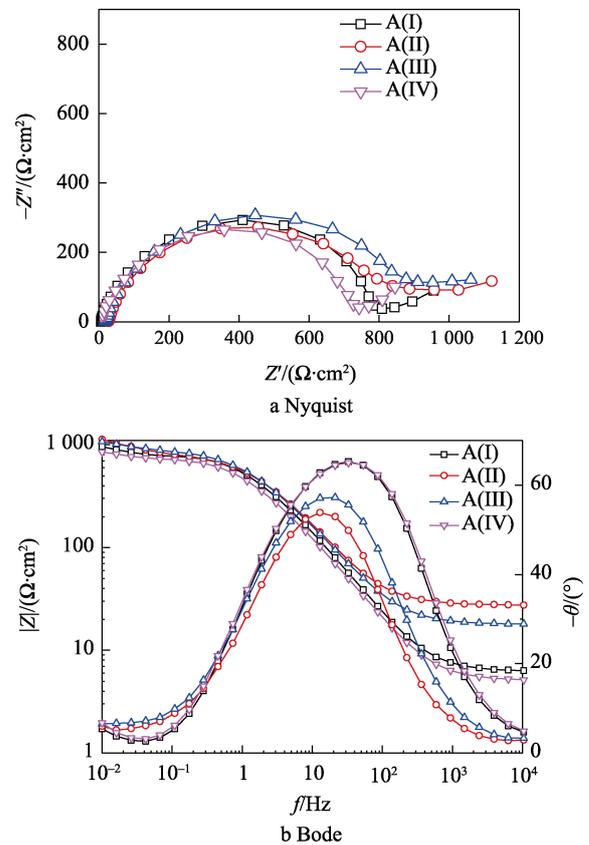


图1 pH=9溶液中钢筋试片的电化学阻抗谱
Fig.1 Electrochemical impedance spectroscopy of rebar specimens with pH=9

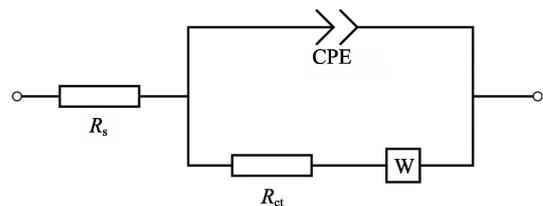
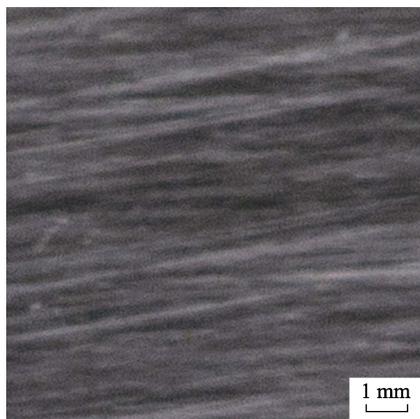


图2 含有 Warburg 阻抗的等效电路
Fig.2 Equivalent circuit with Warburg resistance

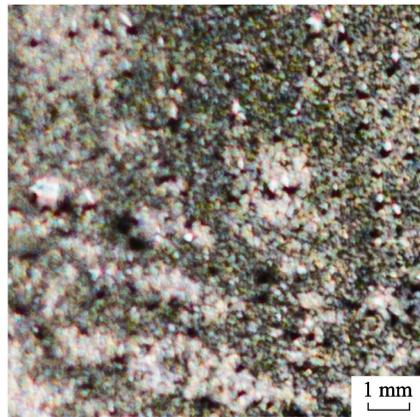
表 2 溶液 pH=9 时等效电路拟合参数
Tab.2 Fitting parameters of equivalent circuit with pH=9

Sample	$R_{sol}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_{0,Q}/$ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{S}^n$)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_{0,W}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{S}^{1/2}$)
A(I)	6.087	2.219	0.83	793.7	0.037 49
A(II)	27.09	2.237	0.8	804.7	0.017 02
A(III)	17.58	2.271	0.799 4	856.8	0.019 86
A(IV)	4.966	2.261 4	0.823 4	725.6	0.039 73

对表 2 中的等效电路拟合参数进行分析,发现除了韦伯阻抗导纳 $Y_{0,W}$ 以外,其他参数的拟合误差都较小,表明拟合结果良好。各组溶液中的溶液电阻 R_{sol} 有所不同,引发这种差异的原因是,测试中参比电极与工作电极的相对距离不同。对于常相位角元件,4 组溶液对应的导纳 $Y_{0,Q}$ 和弥散系数 n 都较为接近,表明 4 组溶液中电极表面粗糙度及非法拉第过程都相似。对于包含 Warburg 阻抗的电化学阻抗谱,其极化电阻 R_p 不是有限值,无法测量,但可以通过容抗弧外延拟合出的电荷传递电阻 R_{ct} 对待测体系进行腐蚀状态的评估。可以看到,4 组溶液的电荷传递电阻 R_{ct} 数值均较小,为 $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右。结合钢筋表面形貌,经过 3 h 的浸泡后, pH=9 的 4 组溶液中的钢筋试片表面均生成了如图 3b 所示的腐蚀产物,表明 4 种溶



a 未腐蚀



b 腐蚀^[24]

图 3 钢筋试片典型形貌
Fig.3 Typical morphology of rebar specimens:
a) no corrosion; b) corrosion^[24]

液中钢筋试片表面均发生了腐蚀现象。

2.2 pH=9.5

pH=9.5 的 4 组溶液中,钢筋试片的电化学阻抗谱如图 4 所示。可以看到,与 pH=9 的 4 组溶液类似, B(I)、B(III)和 B(IV)3 组溶液对应的 Nyquist 曲线在高频区域有着明显的容抗弧,并呈现“压扁”现象。在低频区域也存在拖尾现象,而 B(II)溶液的 Nyquist 曲线由于测量频率的局限性,呈现一个不完整的极大容抗弧。观察 Bode 图发现,在阻抗-频率曲线中的低频区域, B(I)、B(III)、B(IV)等 3 组溶液展现平稳曲线,而 B(II)溶液中阻抗则随着频率的降低显著提升。在相角-频率曲线中, B(II)溶液呈现较宽的相角峰,峰值频率小于其他 3 组溶液。综上所述,对于 B(I)、B(III)、B(IV)等 3 组溶液的阻抗谱,使用图 2 中的等效电路进行拟合;而对于 B(II)溶液的阻抗谱曲线,由于未观测到明显的拖尾现象,采用图 5 中更简单的 Randles 等效电路进行拟合。等效元件的各参数拟合结果见表 3^[25]。

分析表 3 中等效电路的拟合参数,发现除韦伯阻抗导纳 $Y_{0,W}$ 外,其他参数都有很好的拟合度。与 pH=9 的情况相似,各组溶液的溶液电阻 R_{sol} 存在差异。

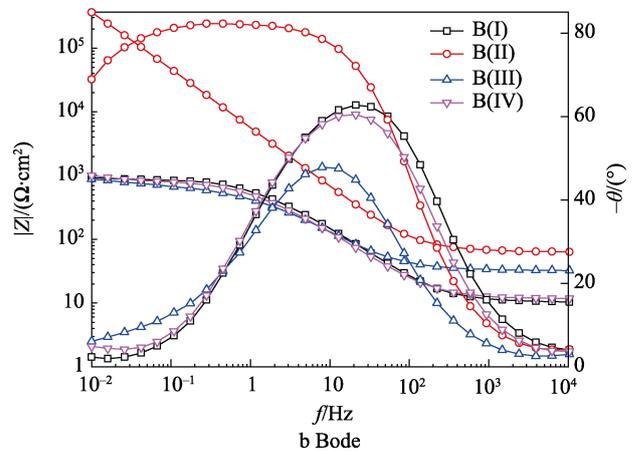
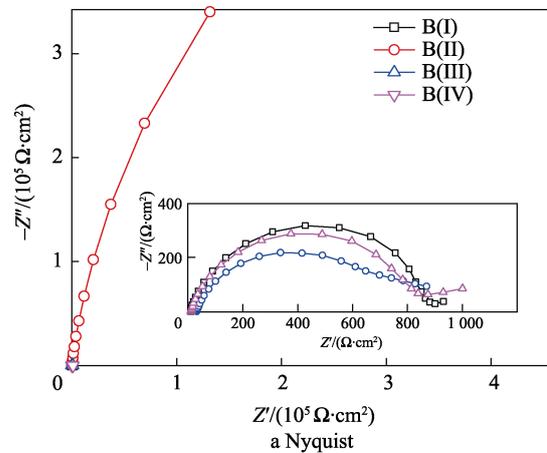


图 4 pH=9.5 溶液中钢筋试片的电化学阻抗谱
Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of rebar specimens with pH=9.5

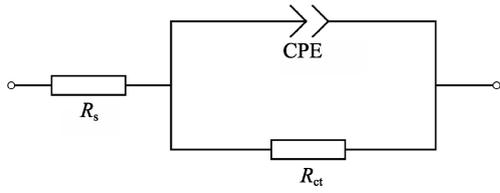


图5 Randles 等效电路
Fig.5 Randles equivalent

表3 溶液 pH=9.5 时等效电路拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of equivalent circuit with pH=9.5

Sample	$R_{sol}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{0,Q}/(10^{-4} \Omega \cdot cm^2 \cdot S^n)$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{0,W}/(\Omega \cdot cm^2 \cdot S^{1/2})$
B(I)	10.17	2.229	0.822 1	863.3	0.099 55
B(II)	65.4	0.326 6	0.919 2	1.498×10^6	—
B(III)	31.8	3.671	0.756 1	676	0.021 31
B(IV)	11.52	2.676	0.813 8	813.7	0.030 77

B(I)、B(III)、B(IV)等3组溶液的常相位角元件导纳 $Y_{0,Q}$ 和弥散系数 n 较为接近,表明3组溶液的电极表面粗糙度和非法拉第过程相似。3组溶液的电荷传递电阻 R_{ct} 均约为 $800 \Omega \cdot cm^2$, 较小;而 B(II)溶液的电荷传递电阻 R_{ct} 高达 $1.498 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$, 且 CPE 导纳值显著低于其他3组,表明 B(II)溶液中的钢筋试片拥有明显更厚的表面膜层。从钢筋表面形貌来看,经过3h浸泡, B(I)、B(III)、B(IV)等3组溶液中的钢筋试片表面都生成了腐蚀产物,而 B(II)溶液中的钢筋试片表面则没有明显的腐蚀产物。结合电荷传递电阻 R_{ct} 和试片表面宏观形貌,可判断 B(I)、B(III)、B(IV)等3组溶液中的钢筋发生了腐蚀,而 B(II)溶液中的钢筋则与图3a的形貌相似,未发生腐蚀。

2.3 pH=10

pH=10的4组溶液中,钢筋试片的电化学阻抗谱测量结果如图6所示。C(IV)溶液的 Nyquist 曲线呈现明显的“压扁”容抗弧,同时低频区域出现拖尾现象;而 C(I)、C(II)、C(III)等3组溶液的 Nyquist 曲线与 B(II)相似,呈现不完整的极大容抗弧。通过观察 Bode 图发现,在阻抗-频率曲线中, C(IV)与 B(I)、B(III)和 B(IV)相比,在低频区域呈现出较为平稳的曲线;而 C(I)、C(II)、C(III)等3组溶液在低频区域的阻抗值随着频率降低而显著增加,同时在对数坐标中呈现出极为相似的线性关系。在相角-频率曲线中, C(I)、C(II)、C(III)等3组溶液的相角峰较宽,且峰值频率小于 C(IV)溶液。参考前文拟合方法,对 C(IV)溶液的阻抗谱采用图2中的等效电路进行拟合,对 C(I)、C(II)和 C(III)溶液的阻抗谱采用图5中的 Randles 电路进行拟合。4种溶液对应阻抗谱的等效元件各参数的拟合结果见表4。

分析等效电路拟合参数发现,除了韦伯阻抗导纳 $Y_{0,W}$ 之外,其余各参数的拟合误差都较小,拟合度较高。C(I)、C(II)、C(III)等3组溶液中,常相位角元件

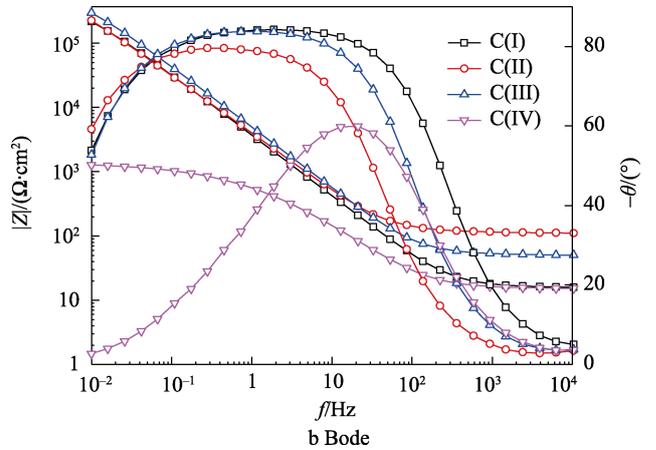
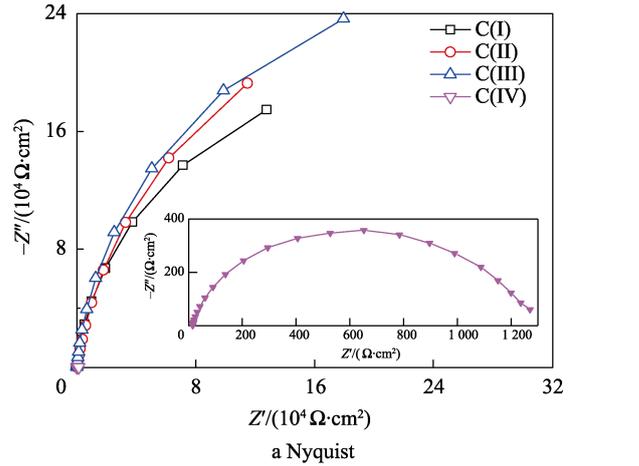


图6 pH=10 溶液中钢筋试片的电化学阻抗谱
Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of rebar specimens with pH=10

表4 溶液 pH=10 时等效电路拟合参数

Tab.4 Fitting parameters of equivalent circuit with pH=10

Sample	$R_{sol}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{0,Q}/(10^{-5} \Omega \cdot cm^2 \cdot S^n)$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{0,W}/(\Omega \cdot cm^2 \cdot S^{1/2})$
C(I)	16.12	4.833	0.939 4	4.092×10^5	—
C(II)	113.8	4.772	0.902	6.023×10^5	—
C(III)	51.59	3.592	0.940 9	5.548×10^5	—
C(IV)	14.66	27.59	0.788 7	1 091	0.021 89

的导纳 $Y_{0,Q}$ 和弥散系数 n 都较为接近,说明3组溶液中电极的表面粗糙度及非法拉第过程相似。3组溶液的电荷传递电阻 R_{ct} 均在 $5 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ 左右,数值较大,而 C(IV)阻抗谱的电荷传递电阻 R_{ct} 仅为 $1091 \Omega \cdot cm^2$, 且 CPE 导纳值显著高于其他3组,表明 C(IV)溶液中的钢筋试片拥有明显更薄的表面膜层。结合钢筋表面宏观形貌,经过3h浸泡后, C(I)、C(II)、C(III)等3组溶液中的钢筋试片表面未生成腐蚀产物,而 C(IV)溶液中的钢筋试片表面则生成了明显的腐蚀产物。综上所述,通过对电化学测量拟合结果和宏观形貌的分析,可以得知 C(I)、C(II)、C(III)等3组溶液中的钢筋未发生腐蚀,而 C(IV)溶液中的钢筋发生了腐蚀。

2.3 pH=10.5

pH=10.5 的 4 组溶液中, 钢筋试片的电化学阻抗谱如图 7 所示。4 组溶液的 Nyquist 曲线显示了极大的容抗弧, 但由于测量频率有限, 容抗弧的完整度较差。观察 Bode 图可知, 在阻抗-频率曲线中, 4 组溶液对应的阻抗值随着频率的降低明显增加, 并在对数坐标中呈现出相似的线性关系。在相角-频率曲线中, 4 组溶液的曲线都显示出较宽的相角峰。参照前文描述的拟合方法, 使用 Randles 电路对 4 组溶液的阻抗谱进行拟合, 等效元件的各参数拟合结果见表 5。

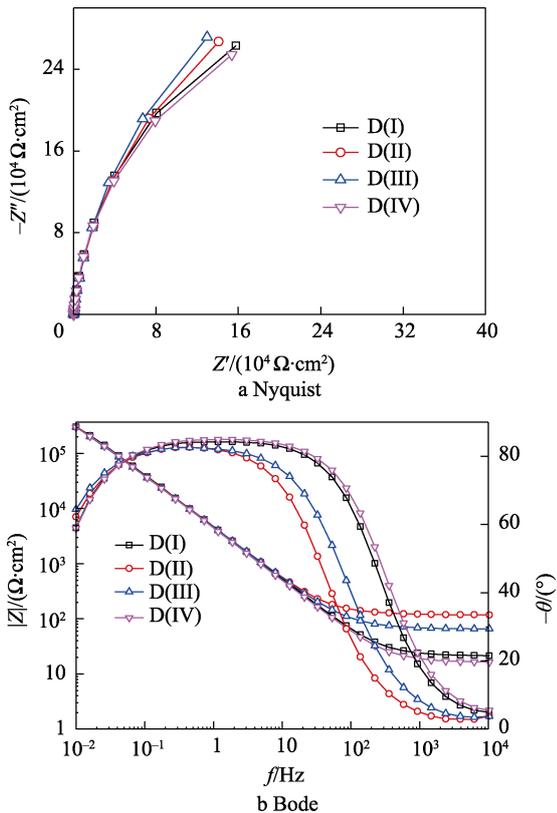


图 7 pH=10.5 溶液中钢筋试片的电化学阻抗谱
Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy of rebar specimens with pH=10.5

表 5 溶液 pH=10.5 时等效电路拟合参数

Tab.5 Fitting parameters of equivalent circuit with pH=10.5

Sample	$R_{sol}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{0,Q}/(10^{-5} \Omega \cdot cm^2 \cdot S^n)$	n	$R_{ct}/(10^5 \Omega \cdot cm^2)$
D(I)	21.8	3.768	0.9422	7.119
D(II)	121.3	3.871	0.9287	8.265
D(III)	67.56	3.928	0.9226	9.565
D(IV)	16.81	3.927	0.9463	6.678

观察等效元件参数拟合结果发现, 各参数拟合效果良好。4 组溶液中, 常相位角元件的导纳 $Y_{0,Q}$ 和弥散系数 n 较为接近, 表明不同溶液中电极表面粗糙度及非法拉第过程相似。每组溶液的电荷传递电阻 R_{ct} 都在 $5 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ 左右, 数值较大, 与 B(II)、C(I)、

C(II)、C(III)等 4 组未发生钢筋腐蚀的溶液对应的电荷传递电阻 R_{ct} 相近, 且 CPE 导纳值均较低, 表明其钢筋试样拥有较厚的表面膜层。结合钢筋表面宏观形貌, 经过 3 h 浸泡后, 4 组溶液中的钢筋试片表面均无腐蚀产物生成。因此, 可以判断, 当 pH=10.5 时, 4 种配制方法对应溶液中的钢筋表面均未发生腐蚀。

2.4 讨论

综合以上试验结果的拟合与分析, 总结各组溶液中钢筋的腐蚀状态, 结果见表 6。可以看到, 当 pH=9 时, 所有溶液中钢筋均腐蚀; 当 pH=10.5 时, 所有溶液中的钢筋均未腐蚀。对于相同的配制方法, 溶液在较低 pH 发生腐蚀, 而在较高 pH 不发生腐蚀, 说明该配制方法对应的钢筋腐蚀 pH 阈值应在较低 pH 和较高 pH 之间。因此, 根据各组溶液中钢筋的腐蚀状态, 可以得到不同配制方法对应的钢筋腐蚀 pH 阈值的范围。对于配制方法 I, 钢筋在 pH 为 9 和 9.5 的溶液中腐蚀, 在 pH 为 10 和 10.5 的溶液中未腐蚀, 因此配制方法 I 的溶液对应的钢筋腐蚀 pH 阈值位于 9.5~10。同理, 得到配制方法 II 的溶液对应的钢筋腐蚀 pH 阈值位于 9~9.5, 配制方法 III 的溶液对应的钢筋腐蚀 pH 阈值位于 9.5~10, 而配制方法 IV 的溶液对应的钢筋腐蚀 pH 阈值位于 10~10.5。可见, 不同配制方法的溶液对应的腐蚀 pH 阈值均不同, 且无论溶液中是否含有 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 总浓度较高的溶液中钢筋更容易发生腐蚀, 对应的钢筋腐蚀 pH 阈值较高。

表 6 各组别溶液中钢筋腐蚀状态

Tab.6 Corrosion condition of rebar in different electrolytes

pH	编号	腐蚀状态	pH	编号	腐蚀状态
9	A(I)	腐蚀	10	C(I)	未腐蚀
	A(II)	腐蚀		C(II)	未腐蚀
	A(III)	腐蚀		C(III)	未腐蚀
	A(IV)	腐蚀		C(IV)	腐蚀
9.5	B(I)	腐蚀	10.5	D(I)	未腐蚀
	B(II)	未腐蚀		D(II)	未腐蚀
	B(III)	腐蚀		D(III)	未腐蚀
	B(IV)	腐蚀		D(IV)	未腐蚀

3 结论

1) pH 是影响钢筋腐蚀状态的关键因素。无论采用何种溶液配制方式, 当 pH 过低时, 钢筋容易发生腐蚀; 当 pH 过高时, 钢筋则不容易发生腐蚀。因此, 对于混凝土中的钢筋, 最理想的防腐环境是碱度足够高的孔隙液。导致混凝土中钢筋腐蚀的各种原因都会在一定程度上导致混凝土孔隙液的 pH 降低。

2) HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 促使钢筋腐蚀。在相同 pH 下,

不论是否含有 Ca^{2+} , 溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度较高的情况下, 钢筋更容易发生腐蚀。因此, 除了与孔隙液发生反应降低其 pH 值外, 关键的碳化阴离子, 即 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 本身也会使钢筋更容易发生腐蚀。

3) 不同的离子环境影响钢筋的腐蚀 pH 阈值。因此, 尽管 pH 是影响钢筋腐蚀状态的关键因素, 但在不考虑离子环境的情况下, 仅通过 pH 值判断钢筋的腐蚀状态并不一定准确。因此, 应结合相应的离子环境, 利用各种电化学方法、表面分析方法和其他手段, 对钢筋的腐蚀状态进行更准确的评估。

参考文献:

- [1] 邢至庄, 王惟诚, 钱令希. 海上混凝土平台的现状与发展[J]. 中国海上油气 工程, 1998, 10(1): 9-12, 16-37.
XING Z Z, WANG W C, QIAN L X. The Status and Development of Offshore Concrete Platforms[J]. China Offshore Oil and Gas (Engineering), 1998, 10(1): 9-12, 16-37.
- [2] 雒德宏. 我国海上风电发展现状及对策建议[J]. 水电与新能源, 2022, 36(11): 76-78.
LUO D H. Current Situation and Suggestions of Offshore Wind Power Development in China[J]. Hydropower and New Energy, 2022, 36(11): 76-78.
- [3] 黄维平, 刘建军, 赵战华. 海上风电基础结构研究现状及发展趋势[J]. 海洋工程, 2009, 27(2): 130-134.
HUANG W P, LIU J J, ZHAO Z H. The State of the Art of Study on Offshore Wind Turbine Structures and Its Development[J]. The Ocean Engineering, 2009, 27(2): 130-134.
- [4] 张济, 何海华, 张兆德. 海上风机基础结构的研究现状与发展前景[J]. 船舶与海洋工程, 2023, 39(3): 1-6.
ZHANG J, HE H H, ZHANG Z D. Present Research on Offshore Wind Turbine Foundation Structure and Its Development Prospect[J]. Naval Architecture and Ocean Engineering, 2023, 39(3): 1-6.
- [5] 邓露, 王彪, 肖志颖, 等. 钢筋混凝土浮式风机平台概念设计与性能研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(1): 11-15.
DENG L, WANG B, XIAO Z Y, et al. Conceptual Design and Performance Analysis of a Reinforced Concrete Platform for Floating Wind Turbines[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 44(1): 11-15.
- [6] 朱安民. 混凝土碳化与钢筋混凝土耐久性[J]. 混凝土, 1992(6): 18-22.
ZHU A M. Carbonization of Concrete and Durability of Reinforced Concrete[J]. Concrete, 1992(6): 18-22.
- [7] 陈胜权, 丁瑶. 海洋混凝土腐蚀研究综述[J]. 江苏建材, 2020(3): 61-64.
CHEN S Q, DING Y. Summary of Research on Corrosion of Marine Concrete[J]. Jiangsu Building Materials, 2020(3): 61-64.
- [8] 肖佳, 勾成福. 混凝土碳化研究综述[J]. 混凝土, 2010(1): 40-44.
XIAO J, GOU C F. Overview of the Research for Concrete Carbonation[J]. Concrete, 2010(1): 40-44.
- [9] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 模拟混凝土孔隙液对钢筋钝化的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(4): 452-458.
SHI J J, SUN W, GENG G Q. Influence of Simulated Concrete Pore Solution on Reinforcing Steel Passivation[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(4): 452-458.
- [10] 李晓珍, 柳俊哲, 闫加利, 等. 碳化与氯盐对混凝土孔隙液中钢筋钝化的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 224-229.
LI X Z, LIU J Z, YAN J L, et al. Influence of Carbonization and Chloride Salt on Passivation of Steel Bars in Concrete Pore Solution[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 224-229.
- [11] 陈杉檬, 曹备, 马珂. pH 及 Cl⁻ 对不同表面钢筋钝化行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(8): 808-812.
CHEN S M, CAO B, MA K. Effects of PH-Value and Chloride Ion Concentration on Passivation Behavior of Steel Rebar in Different Surface Conditions[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(8): 808-812.
- [12] 林崇雄. 模拟混凝土孔隙液 pH 值对钢筋表面钝化膜的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2021(12): 1-5.
LIN C X. Influence of pH Value of Simulated Concrete Pore Solution on Passive Film of Steel Bar[J]. China Concrete and Cement Products, 2021(12): 1-5.
- [13] 舒志坚. pH 值对混凝土中钢筋锈蚀的影响[J]. 铸造技术, 2015, 36(1): 27-30.
SHU Z J. Effect of pH Value on Corrosion Behavior of Reinforcement Concrete[J]. Foundry Technology, 2015, 36(1): 27-30.
- [14] 王培铭, 庞敏, 刘贤萍. 浸水养护下混合水泥浆体孔溶液 pH 值对钢筋锈蚀的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2): 152-158.
WANG P M, PANG M, LIU X P. Effect of pH Value of Pore Solution on Corrosion-Resistance of Steel Bar in Blended Cement Mortar under Water Curing Condition[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(2): 152-158.
- [15] LIU L P, LI S L, GAO Z M, et al. Effects of Chloride and pH on Passivation Characteristics of Q235 Steel in Simulated Concrete Pore Solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(6): 220648.
- [16] XU H, LIU Y, CHEN W, et al. Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solutions: A Scanning Micro-Reference Electrode Study[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(16): 4067-4072.
- [17] 唐方苗, 徐晖, 陈雯, 等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋电化学腐蚀行为及 pH 值的影响作用[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 291-293.
TANG F M, XU H, CHEN W, et al. Effect of pH on the Electrochemical Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solutions[J]. Journal of Func-

- tional Materials, 2011, 42(2): 291-293.
- [18] 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]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(1): 172-180.
- [19] LIU X G, NIU D T, LI X C, et al. Pore Solution pH for the Corrosion Initiation of Rebars Embedded in Concrete under a Long-Term Natural Carbonation Reaction[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(1): 128.
- [20] 李恺强, 杨璐嘉, 徐云泽, 等. SO_4^{2-} 对模拟孔隙液中 Q235B 钢筋腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2019, 55(4): 457-468.
LI K Q, YANG L J, XU Y Z, et al. Influence of SO_4^{2-} on the Corrosion Behavior of Q235B Steel Bar in Simulated Pore Solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 55(4): 457-468.
- [21] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 194.
Cao C N, ZHANG J Q. Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2016: 194.
- [22] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO C N. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [23] 施锦杰, 孙伟. 等效电路拟合钢筋锈蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(5): 387-392.
SHI J J, SUN W. Equivalent Circuits Fitting of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2011, 23(5): 387-392.
- [24] 尹业雄. 碳化条件下混凝土中钢筋的腐蚀行为研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
YE Y X. A Study on Corrosion Behavior of Rebar in Reinforced Concrete under Carbonation Condition[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [25] 马克·欧瑞姆, 伯纳德·特瑞博勒特. 电化学阻抗谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 376.
MARK E O, BERNARD T. Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 376.