

文章编号:1007-9629(2021)05-0994-08

# 电极工作面积和孔隙液pH值对钢筋脱钝临界氯离子浓度的影响

卢金马<sup>1</sup>, 黄俊铭<sup>1</sup>, 余波<sup>1,2,3</sup>, 张正鑫<sup>1</sup>, 万伟伟<sup>1</sup>

(1. 广西大学 土木建筑工程学院, 广西南宁 530004; 2. 广西大学 工程防灾与结构安全教育部重点实验室, 广西南宁 530004; 3. 广西大学 广西防灾减灾与工程安全重点实验室, 广西南宁 530004)

**摘要:** 基于模拟混凝土孔隙液中的钢筋脱钝试验, 揭示了钢筋电极的工作面积和模拟混凝土孔隙液的pH值对钢筋脱钝过程中开路电位、极化电阻和腐蚀电流密度的影响规律, 确定了不同钢筋电极工作面积和pH值条件下钢筋脱钝的临界氯离子浓度, 分别建立了钢筋电极工作面积和模拟混凝土孔隙液pH值与钢筋脱钝临界氯离子浓度之间的定量关系. 结果表明: 随着钢筋电极工作面积的增大, 钢筋脱钝的临界氯离子浓度降低; 随着模拟混凝土孔隙液pH值的增加, 以自由氯离子浓度 $[Cl^-]$ 表征的临界氯离子浓度增加, 而以 $[Cl^-]/[OH^-]$ 表征的临界氯离子浓度降低; 与开路电位和极化电阻相比, 钢筋脱钝过程中腐蚀电流密度的突变点更加明显.

**关键词:** 模拟混凝土孔隙液; 钢筋电极; 工作面积; pH值; 临界氯离子浓度

中图分类号: TU528.571

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.013

## Influence of Working Area of Electrode and pH Value of Pore Solution on Critical Chloride Concentration for Steel Bar Depassivation

LU Jinma<sup>1</sup>, HUANG Junming<sup>1</sup>, YU Bo<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Zhengxin<sup>1</sup>, WAN Weiwei<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Key Laboratory of Engineering Disaster Prevention and Structural Safety of Ministry of Education, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Disaster Prevention and

Engineering Safety, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Based on depassivation experiments of steel bar in simulated concrete pore solution, the influences of working area for steel electrode and pH value for simulated concrete solution on open-circuit potential, polarization resistance and corrosion current density during depassivation process were investigated. The critical chloride concentration of steel bar under different conditions of working areas and pH values were determined. The quantitative relationship between the critical chloride concentration and the working area as well as pH value were established respectively. The results show that the critical chloride concentration decreases with the increase of working area of steel electrodes. The critical chloride concentration in terms of free chloride ion concentration  $[Cl^-]$  increases with the increase of pH value for simulated concrete pore solution, while the critical chloride concentration in terms of  $[Cl^-]/[OH^-]$  decreases with the increase of pH value for simulated concrete pore solution. Comparing with open-circuit potential and polarization resistance, the inflection point of corrosion current

收稿日期: 2020-06-29; 修订日期: 2020-08-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51668008, 51738004, 51678165); 广西杰出青年科学基金资助项目(2019GXNSFFA245004); 广西自然科学基金资助项目(2018GXNSFAA281344); 广西研究生教育创新计划资助项目(YCSW2021026)

第一作者: 卢金马(1996—), 男, 湖南临湘人, 广西大学硕士生. E-mail: 1910302039@st.gxu.edu.cn

通讯作者: 余波(1982—), 男, 四川泸州人, 广西大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: gxuyubo@gxu.edu.cn

density is more obvious during the depassivation process of steel bar.

**Key words:** simulated concrete pore solution; steel electrode; working area; pH value; critical chloride concentration

钢筋腐蚀是导致混凝土结构耐久性劣化的重要原因之一.在氧气和水分充足的条件下,当混凝土中钢筋表面的氯离子浓度达到钢筋脱钝的阈值浓度(即临界氯离子浓度)时,钢筋就会发生腐蚀.由于混凝土材料具有非均质和多相性,导致难以准确测试混凝土中钢筋的腐蚀状态,所以通常采用模拟混凝土孔隙液来开展钢筋脱钝的临界氯离子浓度研究<sup>[1]</sup>.

在模拟混凝土孔隙液中,钢筋的腐蚀状态通常可以利用开路电位、极化电阻和腐蚀电流密度等腐蚀电化学参数来表征<sup>[2-3]</sup>,但是测试结果往往受钢筋电极工作面积、模拟混凝土孔隙液pH值等因素的影响.文献[4-6]发现,在pH值为12.5的模拟混凝土孔隙液中,当钢筋电极工作面积在0.5~1.0 cm<sup>2</sup>范围内变化时,HRB400钢筋电极脱钝的临界氯离子浓度在0.05~0.21 mol/L范围内变化,说明钢筋电极工作面积对钢筋脱钝临界氯离子浓度的影响较大;文献[7]基于模拟混凝土孔隙液中的钢筋脱钝试验,分析了钢筋电极工作面积对点蚀电位和再钝化电位的影响,发现钢筋点蚀电位随着钢筋电极工作面积的增大而降低,而再钝化电位基本不受钢筋电极工作面积的影响;文献[8]基于模型试验,分析了钢筋混凝土试件暴露长度(分别取100、10、1 cm)对钢筋脱钝临界氯离子浓度的影响,发现暴露长度(或钢筋电极工作面积)越小,临界氯离子浓度越高.上述研究成果虽然揭示了钢筋电极工作面积对临界氯离子浓度的影响规律,但是没有建立钢筋电极工作面积与临界氯离子浓度之间的定量关系.同时,由于OH<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>分别与Fe<sup>2+</sup>结合生成Fe(OH)<sub>2</sub>和FeCl<sub>2</sub>,而Fe(OH)<sub>2</sub>能够附着在钢筋表面保护钢筋避免发生腐蚀<sup>[9]</sup>,FeCl<sub>2</sub>则使Fe<sup>2+</sup>远离钢筋表面,加快钢筋的腐蚀速率,因此有必要考虑模拟混凝土孔隙液pH值对钢筋脱钝临界氯离子浓度的影响.文献[10-11]发现,当模拟混凝土孔隙液的pH值在12.5~12.0范围内变化时,钢筋脱钝的临界氯离子浓度在0.10~0.55 mol/L范围内变化;文献[12]发现,当模拟混凝土孔隙液的pH值在12.55~11.03范围内变化时,钢筋脱钝的临界氯离子浓度分别在0.01~0.05 mol/L范围内变化;文献[13]利用极化电阻测试混凝土模拟孔隙液中钢筋脱钝的临界氯离子浓度,发现pH值与临界氯离子摩尔浓度之间存在对

数关系;文献[14]通过开路电位测试混凝土模拟孔隙液中钢筋脱钝的临界氯离子浓度,建立了pH值与临界氯离子摩尔浓度之间的指数关系.由此可见,模拟混凝土孔隙液的pH值对钢筋脱钝临界氯离子浓度具有重要影响.

鉴于此,本文基于模拟混凝土孔隙液中的钢筋脱钝试验,揭示了钢筋电极工作面积和模拟混凝土孔隙液pH值对钢筋脱钝过程中开路电位、极化电阻和腐蚀电流密度的影响规律,分别确定了不同钢筋电极工作面积和模拟混凝土孔隙液pH值条件下钢筋脱钝的临界氯离子浓度,并分别建立了钢筋电极工作面积和模拟混凝土孔隙液pH值与钢筋脱钝临界氯离子浓度之间的量化关系.

## 1 临界氯离子浓度的测试

利用直径 $D$ 分别为6、10、16 mm的HPB300钢筋制作长度为10 mm的钢筋电极,将钢筋电极的一端光滑面与铜芯线焊接;另一端光滑面作为测试工作面,分别用240#、400#、600#、800#、1 000#、1 200#和1 500#级的水磨砂纸逐级打磨,再将打磨后的钢筋电极在无水乙醇中进行超声波清洗,干燥保存备用.利用Ca(OH)<sub>2</sub>、NaOH、KOH 3组分体系配置pH=13.5的模拟混凝土孔隙液;利用饱和Ca(OH)<sub>2</sub>和NaHCO<sub>3</sub>配置pH值分别为12.5、11.5和11.0的模拟混凝土孔隙液.每组试验采用3个平行试样,试样编号见表1(表中 $D$ 为钢筋直径; $S$ 为钢筋工作面积).试验选用的模拟混凝土孔隙液为300 mL.为了保证钢筋电极测试工作面形成稳定的钝化膜,将待测钢筋电极放置在饱和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液中预钝化10 d<sup>[15]</sup>.对于试样D<sub>6</sub>、D<sub>10</sub>和D<sub>16</sub>,添加氯化钠分析纯使氯离子浓度 $c(\text{Cl}^-)$ 在钢筋脱钝前后每天分别增加0.02 mol/L和0.01 mol/L;对于试样pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>,添加氯化钠分析纯使氯离子浓度 $c(\text{Cl}^-)$ 每天分别增加0.05、0.02、0.01、0.01 mol/L.

基于CS3002型电化学工作站,采用经典的三电极体系开展钢筋脱钝过程的腐蚀电化学参数测试.其中,利用钢筋电极作为工作电极,利用Pt电极作为辅助电极,利用附加硝酸钾盐桥的饱和甘汞电极(简称SCE)作为参比电极.首先利用半电池电位法测试开路电位,测试时间为120 s,当测试期间开路电位最

表1 不同试样的基本信息  
Table 1 Basic information of different samples

Sample code	D/mm	S/cm <sup>2</sup>	Composition of pore solution/(mol·L <sup>-1</sup> )				pH value
			KOH	NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	
D <sub>6</sub> (D <sub>6-1</sub> , D <sub>6-2</sub> , D <sub>6-3</sub> )	6	0.283	0	0	Saturated	0	12.5
D <sub>10</sub> (D <sub>10-1</sub> , D <sub>10-2</sub> , D <sub>10-3</sub> )	10	0.785	0	0	Saturated	0	12.5
D <sub>16</sub> (D <sub>16-1</sub> , D <sub>16-2</sub> , D <sub>16-3</sub> )	16	2.011	0	0	Saturated	0	12.5
pH <sub>13.5</sub> (pH <sub>13.5-1</sub> , pH <sub>13.5-2</sub> , pH <sub>13.5-3</sub> )	10	0.785	0.6	0.2	0.001	0	13.5
pH <sub>12.5</sub> (pH <sub>12.5-1</sub> , pH <sub>12.5-2</sub> , pH <sub>12.5-3</sub> )	10	0.785	0	0	Saturated	0	12.5
pH <sub>11.5</sub> (pH <sub>11.5-1</sub> , pH <sub>11.5-2</sub> , pH <sub>11.5-3</sub> )	10	0.785	0	0	Saturated	0.16	11.5
pH <sub>11.0</sub> (pH <sub>11.0-1</sub> , pH <sub>11.0-2</sub> , pH <sub>11.0-3</sub> )	10	0.785	0	0	Saturated	0.54	11.0

大波动幅度不超过1 mV时认为达到稳定;然后利用电化学阻抗谱法测试电荷转移电阻,频率范围为0.01 Hz~100 kHz,施加10 mV的正弦波电位信号,每个数量级测定7个数据点,共取49个对数扫描点,进而利用等效电路图拟合确定钢筋的极化电阻<sup>[16]</sup>;最后采用动电位极化法测试的Tafel区极化曲线计算Stern-Geary常数 $B^{[17]}$ ,极化电位的扫描范围为±250 mV(相对开路电位),并根据Stern-Geary公式计算腐蚀电流密度.整个测试过程的室内环境温度控制在(25±1)℃,且三电极体系处于密闭状态.

## 2 钢筋电极工作面积的影响

### 2.1 对开路电位的影响

当模拟混凝土孔隙液的pH=12.5时,对于钢筋电极D<sub>6</sub>、D<sub>10</sub>和D<sub>16</sub>(工作面积S分别为0.283、0.785、2.011 cm<sup>2</sup>),利用半电池电位法测试的钢筋电极开路电位(OCP)如图1所示.由图1可知:在开路电位突

变之前,钢筋电极工作面积对开路电位的影响较小,开路电位均稳定在-200 mV(SCE)左右;对于钢筋电极D<sub>6</sub>、D<sub>10</sub>和D<sub>16</sub>,当模拟混凝土孔隙液中的氯离子浓度分别达到0.13、0.10、0.08 mol/L左右时,开路电位发生突变,说明随着钢筋电极工作面积的增大,钢筋电极脱钝的临界氯离子浓度降低,原因主要在于氯离子侵蚀引起的钢筋腐蚀通常是点蚀<sup>[18]</sup>,钢筋电极的工作面积越大,钝化膜发生点蚀破坏的概率越高,导致钢筋脱钝的临界氯离子浓度越低.

### 2.2 对极化电阻的影响

对于放置在pH=12.5的模拟混凝土孔隙液中的钢筋电极D<sub>6</sub>、D<sub>10</sub>和D<sub>16</sub>,利用电化学阻抗谱法可以测得不同氯离子浓度对应的电化学阻抗谱图,以D<sub>6-1</sub>为例,其电化学阻抗谱如图2所示.当钢筋电极处于钝化和脱钝状态时,分别采用单时间常数等效电路图和双时间常数等效电路图来拟合电化学阻抗谱图<sup>[1,15]</sup>,通过拟合可以得到钢筋电极的极化电阻 $R_p$ ,如图3所示.

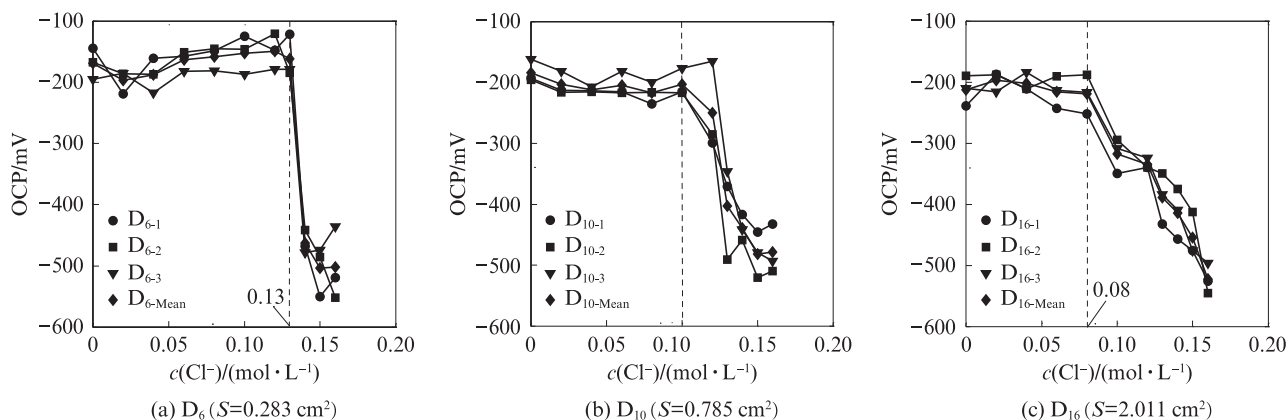


图1 钢筋电极工作面积对开路电位的影响

Fig. 1 Influence of working area for steel electrode on open-circuit potential

由图3可知:在极化电阻发生突变前,极化电阻随着钢筋电极工作面积的增大而增大,当钢筋直径分别为6、10、16 mm时,钢筋电极脱钝前的极化电阻

分别为1.58、2.69、6.68 MΩ·cm<sup>2</sup>;对于钢筋电极D<sub>6</sub>、D<sub>10</sub>和D<sub>16</sub>,当模拟混凝土孔隙液中的氯离子浓度分别达到0.13、0.10、0.08 mol/L左右时,极化电阻发生突

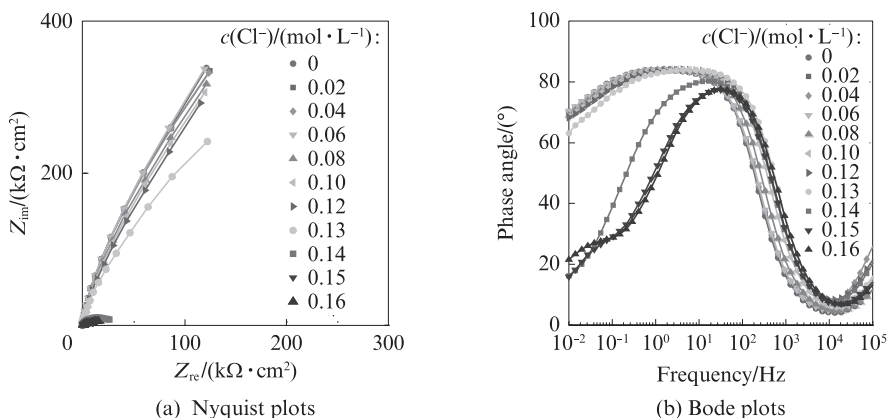


图2 不同氯离子浓度对应的电化学阻抗谱图  
Fig. 2 EIS plots for different chloride concentration ( $D_{6-1}$ )

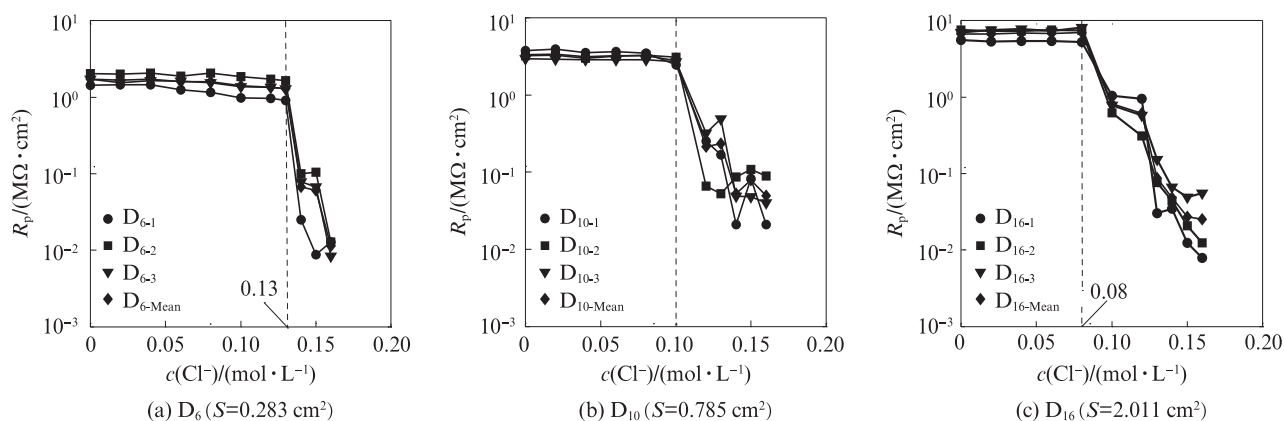


图3 钢筋电极工作面积对极化电阻的影响  
Fig. 3 Influence of working area for steel electrode on polarization resistance

变,说明随着钢筋电极工作面积的增加,极化电阻发生突变时的氯离子浓度降低,钢筋脱钝的临界氯离子浓度降低.结合图1和图3可知,在钢筋电极发生脱钝前,利用半电池电位法测试的开路电位具有一定的波动性,而利用电化学阻抗谱法测试的极化电阻相对比较平稳.当采用3个平行试样测试结果的平均值作为临界氯离子浓度时,利用2种方法确定的临界氯离子浓度一致.

### 2.3 对腐蚀电流密度的影响

根据开路电位(OCP)和极化电阻 $R_p$ 判定钢筋脱钝后,利用动电位极化法测试钢筋电极的阳极Tafel斜率 $b_a$ 和阴极Tafel斜率 $b_c$ .当模拟混凝土孔隙液的pH=12.5时,对于钢筋电极 $D_6$ 、 $D_{10}$ 和 $D_{16}$ , $b_a$ 分别为177.42、228.62、173.27 mV, $b_c$ 分别为98.85、93.05、123.28 mV.根据阳极Tafel斜率 $b_a$ 和阴极Tafel斜率 $b_c$ ,可以计算Tafel常数 $B$ :

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (1)$$

对于钢筋电极 $D_6$ 、 $D_{10}$ 和 $D_{16}$ ,Tafel常数 $B$ 分别为

27.56、28.72、31.28 mV,进而利用Stern-Geary公式<sup>[19]</sup>,可以计算钢筋电极的腐蚀电流密度 $i_{corr}$ :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

对于钢筋电极 $D_6$ 、 $D_{10}$ 和 $D_{16}$ ,腐蚀电流密度 $i_{corr}$ 与氯离子浓度之间的变化关系如图4所示.由图4可知:当腐蚀电流密度发生突变之前,其大小一直维持在 $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下;对于钢筋电极 $D_6$ 、 $D_{10}$ 和 $D_{16}$ ,当氯离子浓度分别达到0.13、0.10、0.08 mol/L后,腐蚀电流密度 $i_{corr}$ 发生突变并急剧增加;结合图1、图3和图4可知,在钢筋电极发生脱钝前,开路电位的变化规律具有一定波动性,且3个平行试样的开路电位及其突变点差异显著,虽然极化电阻的变化规律相对比较平稳,但是3个平行试样的极化电阻同样存在一定差异.总体而言,在钢筋电极发生脱钝前,3个平行试样的腐蚀电流密度较为吻合且变化较为平稳;当钢筋电极发生脱钝时,腐蚀电流密度急剧增加.因此,与开路电位和极化电阻相比,腐蚀电流密度的突变点更加明显.



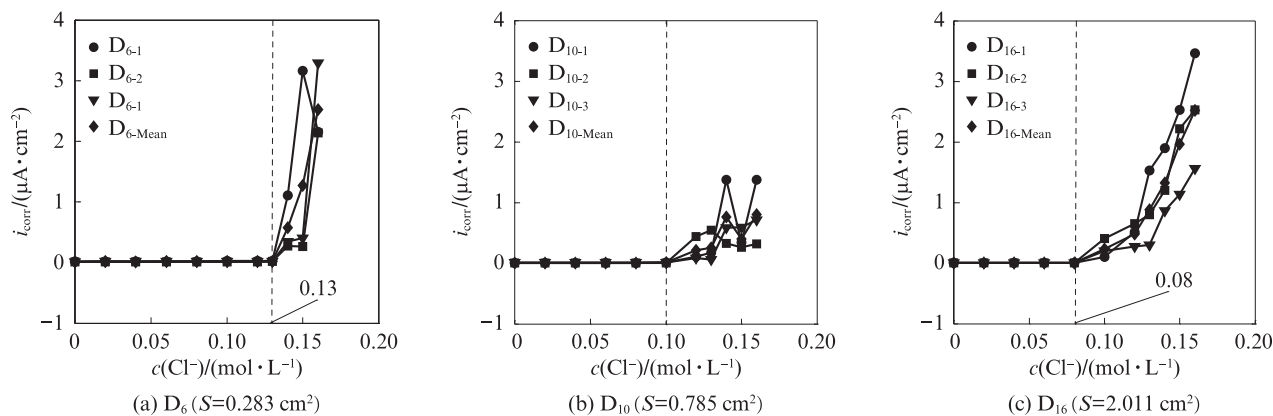


图4 钢筋电极工作面积对腐蚀电流密度的影响

Fig. 4 Influence of working area for steel electrode on corrosion current density

### 2.4 对临界氯离子浓度的影响

根据钢筋脱钝过程中开路电位、极化电阻和腐蚀电流密度的变化规律可知,当模拟混凝土孔隙液的  $pH=12.5$  时,对于钢筋电极  $D_6$ 、 $D_{10}$  和  $D_{16}$  (工作面积  $S$  分别为  $0.283$ 、 $0.785$ 、 $2.011 \text{ cm}^2$ ),钢筋脱钝的临界氯离子浓度  $c_{cr}(Cl^-)$  分别为  $0.13$ 、 $0.10$ 、 $0.08 \text{ mol/L}$ ,从而可以建立钢筋电极工作面积  $S$  与临界氯离子浓度  $c_{cr}(Cl^-)$  之间的量化关系为:

$$c_{cr}(Cl^-) = -0.03S + 0.13 \quad (3)$$

## 3 模拟混凝土孔隙液 pH 值的影响

### 3.1 对开路电位的影响

当钢筋电极直径  $D$  为  $10 \text{ mm}$  (工作面积  $S$  为  $0.785 \text{ cm}^2$ ) 时,对于钢筋电极  $pH_{13.5}$ 、 $pH_{12.5}$ 、 $pH_{11.5}$  和  $pH_{11.0}$ ,利用半电池电位法测试的钢筋电极开路电位 (OCP) 如图 5 所示.由图 5 可知,当模拟混凝土孔隙液的 pH 值分别为  $13.5$ 、 $12.5$ 、 $11.5$  和  $11.0$  时,钢筋电极  $pH_{13.5}$ 、 $pH_{12.5}$ 、 $pH_{11.5}$  和  $pH_{11.0}$  的开路电位在发生突变之前分别稳定在  $-220$ 、 $-200$ 、 $-150$ 、 $-60 \text{ mV}$  (SCE)

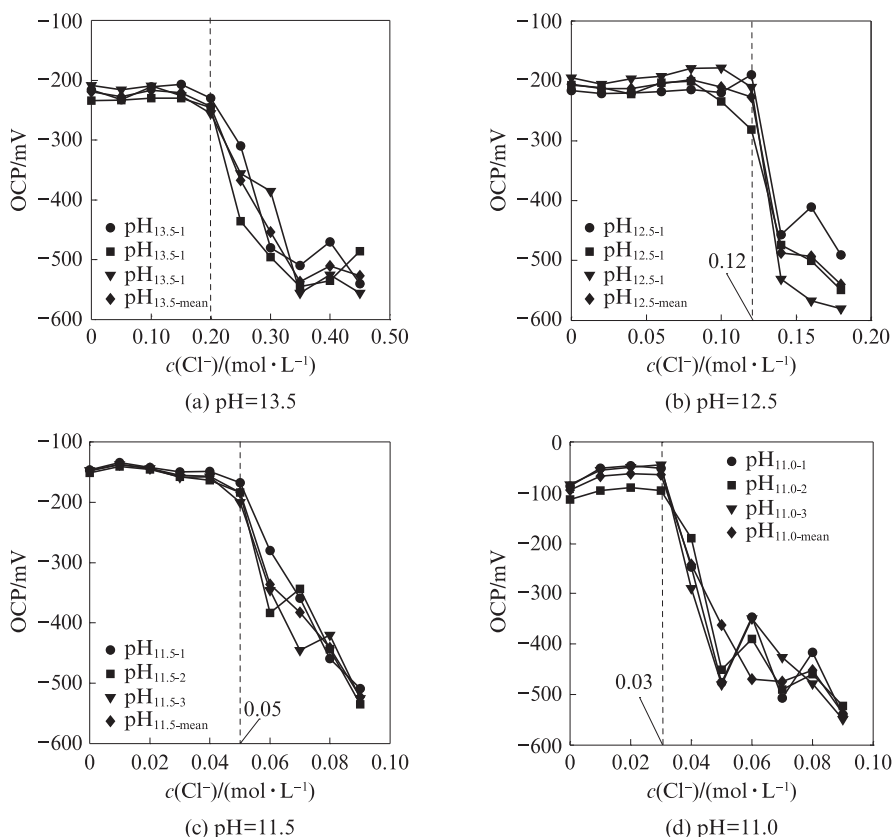


图5 模拟混凝土孔隙液 pH 值对开路电位的影响

Fig. 5 Influence of pH value for simulated concrete pore solution on open-circuit potential

左右.随着模拟混凝土孔隙液pH值的上升,钢筋电极的开路电位呈现下降趋势.当钢筋电极pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>所在的模拟混凝土孔隙液中的氯离子浓度分别达到0.20、0.12、0.05、0.03 mol/L时,钢筋电极的开路电位发生突变;随着模拟混凝土孔隙液pH值的增加,开路电位发生突变所需要的氯离子浓度增加,钢筋脱钝的临界氯离子浓度增大.

### 3.2 对极化电阻的影响

当钢筋电极的直径为10 mm(工作面积为

0.785 cm<sup>2</sup>)时,对于钢筋电极pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>进行电化学阻抗谱测试,其等效电路图的极化电阻变化如图6所示.由图6可知,当钢筋电极pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>所在的模拟混凝土孔隙液中的氯离子浓度分别达到0.20、0.12、0.05、0.03 mol/L时,钢筋电极的极化电阻发生突变,极化电阻从1 MΩ·cm<sup>2</sup>以上迅速降至1 MΩ·cm<sup>2</sup>以下.由此可见,随着模拟混凝土孔隙液pH值的增加,极化电阻发生突变时的氯离子浓度增加,钢筋脱钝的临界氯离子浓度增大.

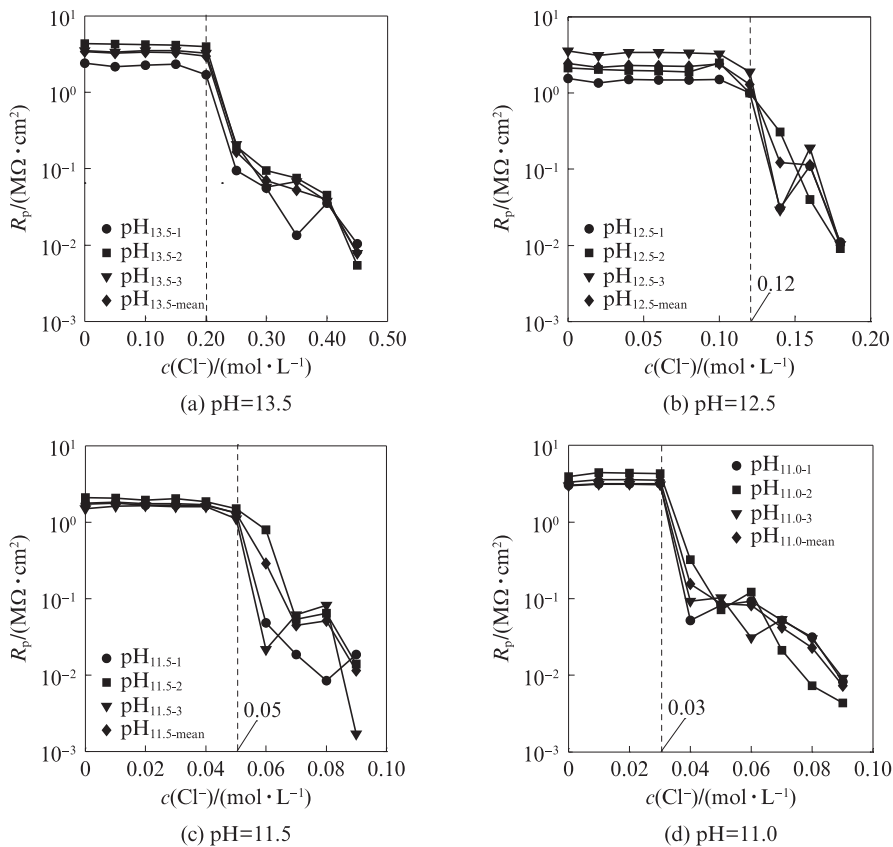


图6 模拟混凝土孔隙液pH值对极化电阻的影响

Fig. 6 Influence of pH value for simulated concrete pore solution on polarization resistance

### 3.3 对腐蚀电流密度的影响

当利用开路电位和极化电阻判定钢筋脱钝后,采用动电位极化法分别测试钢筋电极的阳极和阴极Tafel斜率,根据式(1)可以计算Tafel常数B.当钢筋电极的直径D为10 mm(工作面积S为0.785 cm<sup>2</sup>)时,对于钢筋电极pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>, Tafel常数B分别为32.28、31.56、29.34、34.52 mV;根据极化电阻Rp和Tafel常数B,利用式(2)可以计算钢筋电极的腐蚀电流密度.对于钢筋电极pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>,腐蚀电流密度随着模拟混凝土孔隙液中氯离子浓度的变化规律如图7所示.由图7可知,当钢筋电极的腐蚀电流密度未发生突变时,腐蚀电流密

度均维持在0.10 μA/cm<sup>2</sup>以下;对于钢筋电极pH<sub>13.5</sub>、pH<sub>12.5</sub>、pH<sub>11.5</sub>和pH<sub>11.0</sub>,当模拟混凝土孔隙液中的氯离子浓度分别达到0.20、0.12、0.05、0.03 mol/L后,腐蚀电流密度发生突变且超过0.10 μA/cm<sup>2</sup>.由此可见,模拟混凝土孔隙液的pH值越大,腐蚀电流密度发生突变时的氯离子浓度越大,说明钢筋脱钝的临界氯离子浓度越大.结合图5~7可知,与开路电位和极化电阻相比,腐蚀电流密度的突变点更加明显.

### 3.4 对临界氯离子浓度的影响

在模拟混凝土孔隙液中,钢筋电极同时遭受氯离子的侵蚀作用和氢氧根离子的缓蚀作用.对于pH值分别为13.5、12.5、11.5和11.0的模拟混凝土孔隙

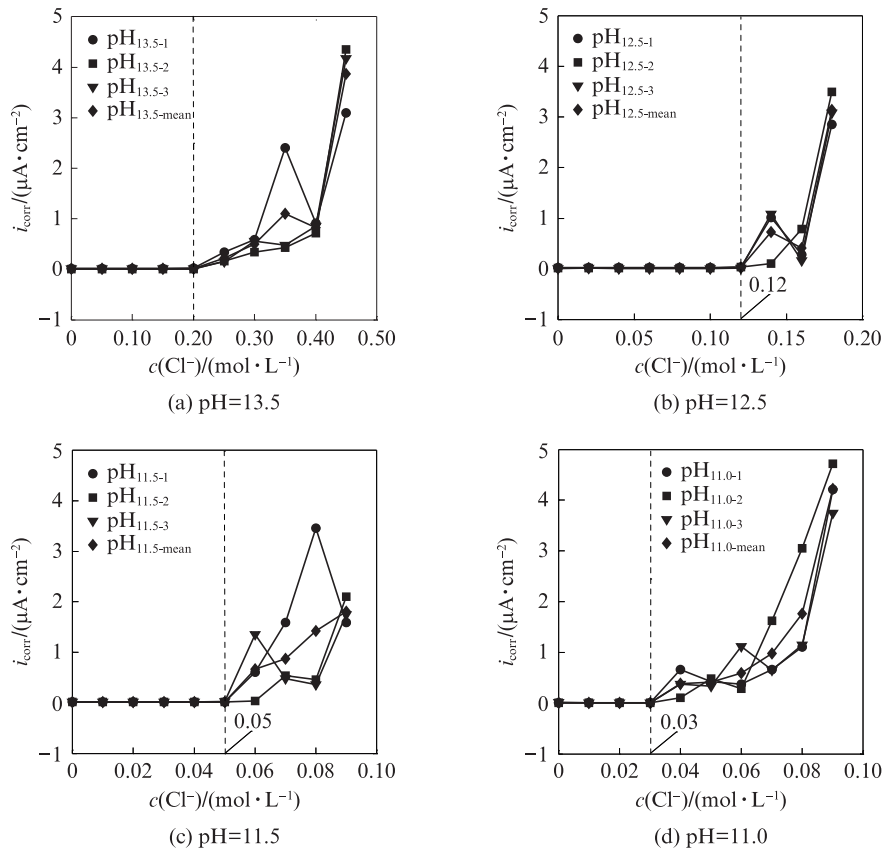


图7 模拟混凝土孔隙液pH值对腐蚀电流密度的影响

Fig. 7 Influence of pH value for simulated concrete pore solution on corrosion current density

液,钢筋电极脱钝时的自由氯离子浓度 $[Cl^-]$ 及其与氢氧根离子浓度 $[OH^-]$ 的比值 $[Cl^-]/[OH^-]$ 见表2.由表2可知,随着模拟混凝土孔隙液pH值的下降,以 $[Cl^-]$ 表征的临界氯离子浓度逐渐降低,以 $[Cl^-]/[OH^-]$ 表征的临界氯离子浓度逐渐增加.根据表2中不同pH值模拟混凝土孔隙液对应的 $[Cl^-]$ 和 $[Cl^-]/[OH^-]$ ,可以分别建立模拟混凝土孔隙液的pH值与 $[Cl^-]$ 以及 $[Cl^-]/[OH^-]$ 之间的定量关系:

$$[Cl^-] = 0.06pH - 0.63 \quad (4)$$

$$[Cl^-]/[OH^-] = 9 \times 10^8 \exp(-1.55pH) \quad (5)$$

表2 模拟混凝土孔隙液pH值对临界氯离子浓度的影响  
Table 2 Influence of pH value for simulated concrete pore solution on critical chloride concentration

pH value	$[OH^-]/(mol \cdot L^{-1})$	$[Cl^-]/(mol \cdot L^{-1})$	$[Cl^-]/[OH^-]$
13.5	0.316	0.20	0.63
12.5	0.032	0.12	3.75
11.5	0.003	0.05	16.67
11.0	0.001	0.03	30.00

## 4 结论

(1)随着钢筋电极工作面积的增大,开路电位、极化电阻和腐蚀电流密度发生突变时的氯离子浓度

减小,钢筋电极脱钝的临界氯离子浓度降低;与开路电位和极化电阻相比,腐蚀电流密度的突变点更加明显.

(2)随着模拟混凝土孔隙液pH值的增加,开路电位、极化电阻和腐蚀电流密度发生突变时的氯离子浓度增大,以自由氯离子浓度 $[Cl^-]$ 表征的临界氯离子浓度增加,而以 $[Cl^-]/[OH^-]$ 表征的临界氯离子浓度降低.

(3)本文主要基于模拟混凝土孔隙液开展研究,所揭示的钢筋腐蚀行为以及临界氯离子浓度变化规律可以为后续开展混凝土中钢筋脱钝临界氯离子浓度研究提供参考.

## 参考文献:

[1] 施锦杰,孙伟,耿国庆.碳化对模拟混凝土孔溶液中HRB335钢腐蚀行为的影响[J].金属学报,2011,47(1):117-124.  
SHI Jinjie, SUN Wei, GENG Guoqing. Influence of carbonation on the corrosion performance of steel HRB335 in simulated concrete pore solution [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(1): 117-124. (in Chinese)

[2] ZUO X B, LI X N, LIU Z Y, et al. Electrochemical and microstructural study on depassivation of ductile iron surface in

- chloride-contained simulated cement-mortar pore solution [J]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 116907(1-10).
- [ 3 ] 王海龙, 凌佳燕, 孙晓燕, 等. 模拟混凝土孔隙液中碳素钢筋与不锈钢耐蚀性试验研究[J]. 西部交通科技, 2018, 127(2): 66-69.  
WANG Hailong, LING Jiayan, SUN Xiaoyan, et al. Experimental study on corrosion resistance of carbon rebar and stainless rebar in simulated concrete pore solution [J]. Western China Communications Science and Technology, 2018, 127(2): 66-69. (in Chinese)
- [ 4 ] 陈海燕, 李欢园, 陈丕茂, 等. 钢筋在模拟混凝土孔隙液中的电化学腐蚀行为[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1): 131-137.  
CHEN Haiyan, LI Huanyuan, CHEN Pimao, et al. Electrochemical corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solution [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(1): 131-137. (in Chinese)
- [ 5 ] 苑旭雯, 杨怀玉. 模拟混凝土孔隙液中不锈钢的耐蚀行[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(增刊1): 71-77.  
YUAN Xuwen, YANG Huaiyu. The corrosion resistance behavior of stainless steels in simulated concrete pore solutions [J]. Corrosion and Protection, 2018, 39(Suppl 1): 71-77. (in Chinese)
- [ 6 ] LIU M, CHENG X Q, LI X G, et al. Corrosion behavior of Cr modified HRB400 steel rebar in simulated concrete pore solution [J]. Construction and Building Materials, 2015, 93: 884-890.
- [ 7 ] LI L, SAGÜÉS A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions: Effect of specimen size[J]. Corrosion, 2004, 60(2): 195-202.
- [ 8 ] ANGST U M, ELSENER B. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures [J]. Science Advances, 2017, 3(8): e1700751.
- [ 9 ] 商百慧, 马元泰, 孟美江, 等. 混凝土养护期间HRB400钢筋钝化行为研究[J]. 材料研究学报, 2019, 33(9): 659-665.  
SHANG Baihui, MA Yuantai, MENG Meijiang, et al. Characterization of passive film on HRB400 steel rebar in curing stage of concrete [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(9): 659-665. (in Chinese)
- [ 10 ] 刘玉, 杜荣归, 林昌健. 氯离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响[J]. 电化学, 2005, 11(3): 333-336.  
LIU Yu, DU Ronggui, LIN Changjian. Effect of chloride ion on corrosion behavior of reinforcement in simulated concrete pore solution [J]. Journal of Electrochemistry, 2005, 11(3): 333-336. (in Chinese)
- [ 11 ] ZHENG H B, DAI J G, LI W H, et al. Influence of chloride ion on depassivation of passive film on galvanized steel bars in concrete pore solution [J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 572-580.
- [ 12 ] 张倩倩, 孙伟, 刘加平. 模拟混凝土孔隙液中临界氯离子浓度影响因素分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2010, 40(增刊2): 177-181.  
ZHANG Qianqian, SUN Wei, LIU Jiaping. Analysis of some factors affecting chloride threshold level in simulated concrete pore solution [J]. Journal of Southeast University (Natural Science), 2010, 40(Suppl 2): 177-181. (in Chinese)
- [ 13 ] 巴恒静, 赵炜璇. 利用极化电阻测试混凝土模拟孔隙溶液中钢筋锈蚀临界氯离子浓度[J]. 混凝土, 2010(12): 1-4.  
BA Hengjing, ZHAO Weixuan. Study on chloride threshold level of reinforcing steel corrosion in simulated concrete pore solution by testing  $R_p$  [J]. Concrete, 2010(12): 1-4. (in Chinese)
- [ 14 ] 陈卿, 宋晓冰, 翟之阳. 混凝土模拟孔隙液中钢筋腐蚀临界氯离子浓度试验研究[J]. 四川建筑科学研究, 2008, 34(6): 156-162.  
CHEN Qing, SONG Xiaobing, ZHAI Zhiyang. Experimental research on chloride threshold level of steel corrosion in simulated concrete solution [J]. Sichuan Building Science, 2008, 34(6): 156-162. (in Chinese)
- [ 15 ] 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. Influence of simulated concrete pore solution reinforcing steel passivation [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(4): 452-458. (in Chinese)
- [ 16 ] SHANG B H, MA Y T, MENG M J. The roles carbonate and bicarbonate ions play on pre-passive HRB400 rebars in simulated pore solutions of deteriorating concrete [J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(12): 1800-1810.
- [ 17 ] LIU G J, ZHANG Y S, NI Z W. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution [J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 1-5.
- [ 18 ] 余波, 刘阳, 万伟伟, 等. 混凝土中钢筋空间锈蚀特征参数的测试及分析[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(1): 15-23.  
YU Bo, LIU Yang, WAN Weiwei, et al. Test and investigation on spatial corrosion characteristic parameters of reinforcement bar in concrete [J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(1): 15-23. (in Chinese)
- [ 19 ] YE C Q, HU R G, DONG S G, et al. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 688: 275-281.