

不同pH值模拟混凝土孔隙液中钢筋钝化电化学响应与机制

张盼盼 刘国建 余伟 刘志勇 张宇 张云升

Electrochemical response and mechanism of steel rebar passivation in simulated concrete pore solutions with different pH values

ZHANG Panpan, LIU Guojian, SHE Wei, LIU Zhiyong, ZHANG Yu, ZHANG Yunsheng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241011.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

偏高岭土对水泥砂浆中钢筋钝化的影响

Influence of metakaolin on passivation of reinforcing steel in cement mortar

复合材料学报. 2020, 37(11): 2917–2927 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200305.001>

聚苯胺-玉米苞叶纤维复合材料基柔性自支撑电极的制备及其电化学性能

Polyaniline-corn husk fiber composite based flexible self-standing electrode: Preparation and electrochemical properties

复合材料学报. 2022, 39(7): 3462–3468 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210906.006>

石墨烯气凝胶复合材料在电化学储能中的应用研究进展

Recent advances in applications of graphene aerogel composite materials for electrochemical energy storage

复合材料学报. 2024, 41(4): 1694–1711 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231115.001>

膨胀珍珠岩内养护混凝土抗压强度增长机制及数学模型的建立

Growth mechanism of the compressive strength of expanded perlite internal curing concrete and establishment of mathematical model

复合材料学报. 2022, 39(11): 5423–5435 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210930.001>

圆钢管自应力钢渣增强混凝土柱的受力机制及承载力计算

Mechanical behavior and bearing capacity calculation of self-stressing steel slag aggregate reinforced concrete filled circular steel tube columns

复合材料学报. 2020, 37(5): 1211–1220 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190916.001>

柔性电化学传感器的材料选择研究进展

Research progress in material selection of flexible electrochemical sensors

复合材料学报. 2024, 41(5): 2249–2261 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231205.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20241011.002

不同 pH 值模拟混凝土孔隙液中钢筋钝化 电化学响应与机制



分享本文

张盼盼¹, 刘国建^{*1}, 余伟², 刘志勇², 张宇³, 张云升^{2,3}

(1. 苏州科技大学 土木工程学院, 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: 本研究旨在探讨普通低碳钢在不同 pH 值的混凝土孔隙溶液中的钝化行为及其机制。通过开路电位、线性极化电阻、电化学阻抗谱以及飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 分析, 深入探究了 pH 值对低碳钢钝化行为的影响。结果表明, 在 pH 值较低的饱和氢氧化钙 (CH) 溶液中, 极化电阻 (R_p) 缓慢增加最终稳定在 $120 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 保持在较高水平 $0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。表明 CH 溶液对低碳钢钝化效果不明显; 而在 pH 值较高的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+0.1\text{NaOH}+0.3\text{KOH}$ (ST) 溶液中, 电容电抗弧一天内发生明显变化, 表明其在一天内即发生钝化。且无论混凝土模拟液的 pH 值如何, 低碳钢均能自发形成钝化膜, 其表面钝化膜都经历了从快速初始生长到后期逐渐稳定的过程。pH 值是促进低碳钢钝化的关键因素且与钝化膜性能存在正相关性, CH 溶液中, 钝化膜厚度从最初的 1.930 nm 上升至 3.733 nm 。而在 ST 溶液中一天内从 4.786 nm 增至 9.187 nm , 说明随着模拟液 pH 值的升高, 钝化膜厚度为增加的趋势, 形成更加稳定的钝化膜, 从而使其钝化性能得到增强。

关键词: 低碳钢; 钝化; pH 值; 电化学; 混凝土

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)06-3344-09

Electrochemical response and mechanism of steel rebar passivation in simulated concrete pore solutions with different pH values

ZHANG Panpan¹, LIU Guojian^{*1}, SHE Wei², LIU Zhiyong², ZHANG Yu³, ZHANG Yunsheng^{2,3}

(1. School of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, 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)

Abstract: This study aims to investigate the passivation behavior and mechanisms of low carbon steel in concrete pore solutions with different pH values. Through open circuit potential, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) analysis, the effect of pH on the passivation behavior of low carbon steel was examined in detail. The results showed that in saturated calcium hydroxide (CH) solution with low pH, the polarization resistance (R_p) increased slowly and finally stabilized at $120 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, and the corrosion current density (I_{corr}) remained at a high level of $0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. It shows that the CH solution has no obvious effect on the passivation of mild steel; While in the saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2+0.1\text{NaOH}+0.3\text{KOH}$ (ST) solution with a higher pH, the capacitive reactance arc changes significantly within one day, indicating that it passivates within one day. Regardless of the pH value of the concrete simulation solution, mild steel can spontaneously form passivation film, and its surface passivation film went through the process from rapid

收稿日期: 2024-08-14; 修回日期: 2024-09-25; 录用日期: 2024-10-01; 网络首发时间: 2024-10-11 16:31:37

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241011.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (52008284)

National Natural Science Foundation of China (52008284)

通信作者: 刘国建, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为严酷环境下钢筋混凝土锈蚀 E-mail: liuguojian@usts.edu.cn

引用格式: 张盼盼, 刘国建, 余伟, 等. 不同 pH 值模拟混凝土孔隙液中钢筋钝化电化学响应与机制 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(6): 3344-3352.

ZHANG Panpan, LIU Guojian, SHE Wei, et al. Electrochemical response and mechanism of steel rebar passivation in simulated concrete pore solutions with different pH values[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(6): 3344-3352(in Chinese).

initial growth to the later gradual stabilization. pH value is a key factor to promote the passivation of mild steel and there is a positive correlation with the performance of the passivation film, the thickness of the passivation film in the CH solution increased from the initial 1.930 nm to 3.733 nm, and the thickness of the passivation film in ST solution increased from 4.786 nm to 9.187 nm in one day in ST solution, indicating that the passivation film thickness tends to increase with the increase in pH of the simulated solution to form a more stable passivation film, which leads to the enhancement of its passivation performance.

Keywords: low carbon steel; passivation; pH values; electrochemical; concrete

钢筋混凝土是世界上应用最广泛的建筑材料，因其特有的坚固性、来源广泛、成本低廉等优势广泛应用在各种大型建筑、沿海建筑中^[1-2]。近年来，大型沿海建筑因氯离子等侵蚀性介质的存在导致混凝土建筑腐蚀破坏比比皆是，不仅造成重大经济损失，也给人们生命安全带来重大隐患^[3]。

未侵蚀的混凝土内部 pH 值为 12.5~13.5，此环境下钢筋表面会形成稳定的钝化膜，显著提高其耐蚀性^[4]和混凝土结构的服役寿命^[5-6]。然而为了响应绿色环保的倡导，现代混凝土中常使用大掺量矿物掺合料，如硅灰^[7]、粉煤灰^[8]、矿渣^[9]、偏高岭土^[10]、煅烧粘土^[11]等。这些矿物掺合料的使用会改变混凝土孔隙溶液的 pH 值^[12-13]，进而影响钢筋钝化膜的稳定性。Rammelt 等^[14]发现低碳钢的钝化性能主要取决于溶液的 pH 值。Freire 等^[15-16]的研究表明，pH 值在 AISI 304 和 316 钢钝化膜薄膜电阻和电荷转移过程的演变中起着重要作用。

为了尽量减少混凝土中各种因素引起的 pH 值波动，国内外学者广泛采用混凝土模拟孔隙液进行研究。通过模拟孔隙液，研究者能够有效排除其他复杂因素的干扰，从而专注于评估钢筋在不同化学条件下的腐蚀行为和耐久性。Zhou 等^[17]和 Shi 等^[18-20]运用电化学方法研究低碳钢在碳酸氢钠模拟液中的钝化行为，重点比较了低碳钢在碱性溶液和酸性溶液中的钝化能力。Chen 等^[21]和 Bharasi 等^[22]对钢材在饱和 NaOH 溶液中的钝化情况进行了深入研究。刘国建等^[23-24]、Volpi 等^[25]、Ghods 等^[26]和 Liu 等^[27-28]采用饱和 Ca(OH)₂ 溶液作为模拟混凝土孔隙液，探讨了该环境中低碳钢钝化行为的影响。Liu 等^[29]和 Yang 等^[30]通过在 Ca(OH)₂ 溶液中添加一定比例的 NaOH 和 KOH，制备了模拟混凝土溶液，并研究了低碳钢在这种混合溶液中的钝化性能。尽管国内外已有相关研究，但对低碳钢钝化膜形成的最佳碱性条件及其钝化机制仍存在诸多不明之处，需要进一步研究以阐明低碳钢的钝化机制及耐腐蚀策略。

本文系统性地研究了低碳钢在不同 pH 值模

拟混凝土孔隙溶液中的钝化行为。通过多种电化学测试方法和飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 分析，阐明了低碳钢的钝化行为规律，揭示了其受不同 pH 值影响的钝化机制，为低碳钢在实际混凝土环境中的防腐策略和工程应用提供了理论支持和科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

本实验采用的江苏鸿泰钢铁有限公司的低碳钢直径为 16 mm，化学组成如表 1 所示。每个试验组选择 3 个电极钢试样作为平行样品。使用上海金相机械设备有限公司的 M-2T 金相磨床对试样进行分步制备，将一端的横截面抛光至镜面效果。在此过程中，分别使用颗粒粒径为 2.5×10⁻⁵ m、2.1×10⁻⁵ m、1.8×10⁻⁵ m 的 SiC 砂纸。将抛光后的试样保存在酒精中，同时制备模拟混凝土孔隙溶液 (SCPS) 来模拟混凝土结构内的化学环境。第一种溶液称为 CH，是饱和氢氧化钙 (Ca(OH)₂) 溶液，pH 值约为 12.4。第二种溶液称为 LC，是将普通波特兰水泥与去离子水按 1 : 10 的质量比混合而成；经过搅拌和沉淀后，将 pH 值约为 12.9 的上清液用作模拟孔隙溶液。第三种溶液称为 ST，由饱和 Ca(OH)₂、0.1 mol/L NaOH 和 0.3 mol/L KOH 组成，pH 值约为 13.5，上述所用试剂来自上海沪试实验室器材股份有限公司。

表 1 钢筋化学成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition of steel bars (wt%)

C	Si	Mn	S	P	Fe
0.2	0.55	1.42	0.028	0.026	97.776

1.2 电化学测量

采用美国普林斯顿 P4000 电化学工作站，在经典的三电极设置中进行。钢筋为工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，铂电极为辅助电极。实验室温度控制在 (20±1)℃。线性极化电阻 (LPR) 参数包括扫描电位为 ±0.01 V(相对于 OCP，

OCP 为开路电位), 扫描速度为 10 mV/min。电化学阻抗谱(EIS)测试参数为振幅 10 mV 的正弦电压, 频率范围为 10 mHz 至 100 kHz。测量时钢试样的暴露面积为 1 cm²。

1.3 飞行时间二次离子质谱

使用德国 ION-TOF GmbH 公司 TOF.SIMS 5-100 系统进行 ToF-SIMS 分析。主离子束 Bi1⁺ 的加速电压为 30 keV, 束流为 1 pA, 入射角为 45°, 扫描区域为 200 μm×200 μm。收集的负离子质量范围为 0 至 900 amu。深度剖析时, Cs⁺ 离子的加速电压为 1 keV, 电流强度为 45 nA, 入射角为 45°, 溅射面积为 450 μm×450 μm。以标准二氧化硅为基准, 将溅射速率校准为 0.067 nm/s。整个分析过程中, 设备的真空度保持在 1×10⁻⁷ Pa 以下。

2 结果与讨论

2.1 钢试样的腐蚀电位

图 1 为普通低碳钢在 CH、LC 和 ST 溶液中 10 d 钝化阶段的腐蚀电位 (E_{corr}) 趋势显示, CH 和 LC 溶液中值在初始 4 d 内迅速上升至稳定水平, 表明钝化完成。相比之下, ST 溶液中 E_{corr} 值逐渐上升, 第 9 天和第 10 天的值接近约 -150 mV, 表明钝化完成。对比 3 种溶液的 E_{corr} 发展趋势发现, ST 溶液中的 E_{corr} 曲线最高, LC 溶液次之, CH 溶液的值最低, 说明 ST 溶液中钢的钝化效果最佳。OCP 测试显示, 在 pH 值最高的 ST 溶液中, 普通钢材的钝化膜的腐蚀倾向最小, 其次是 pH 值稍高的 LC 溶液, 而 pH 值最低的 CH 溶液的腐蚀倾向最大。

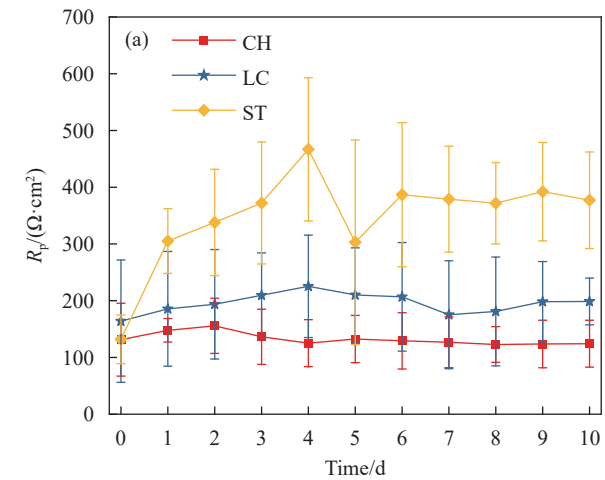


图 2 钢试样在 CH、LC 和 ST 溶液钝化阶段的极化电阻 (R_p) (a) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 曲线 (b)

2.2 钢试样的极化电阻与腐蚀电流密度

极化电阻 (R_p) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 可通过 Stern-Geary 公式求得。使用前 10 天的 R_p 和 I_{corr} 数据, 取 9 组数据的平均值和标准偏差。图 2 显示了在 CH、LC 和 ST 溶液中浸泡 10 d 的钢试样的 R_p 和 I_{corr} 的变化曲线。

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

式中: β_a 和 β_c 分别表示阳极和阴极极化曲线的斜率; B 被称为 Stern-Geary 常数, 假定混凝土中处于钝化状态的钢筋的极化电阻为 52 mV。

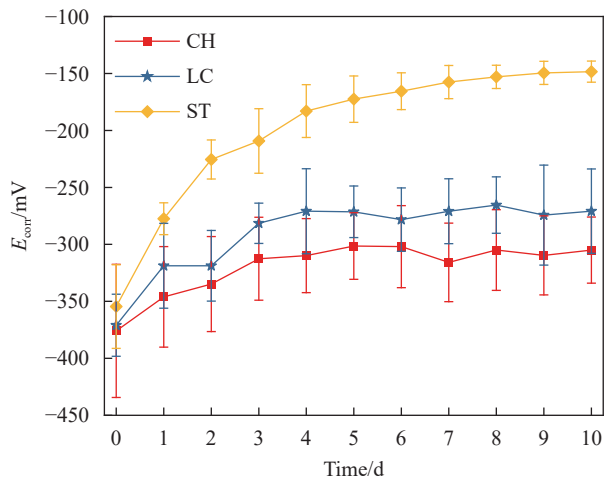


图 1 钢试样在饱和氢氧化钙 (CH)、去离子水 (LC) 和氢氧化钙、氢氧化钠以及氢氧化钾一定比例溶液 (ST) 钝化阶段的腐蚀电位曲线
Fig. 1 Corrosion potential curves of steel specimens in the passivation stage in saturated calcium hydroxide (CH), deionized water (LC) and solutions with certain ratios of calcium hydroxide, sodium hydroxide and potassium hydroxide (ST)

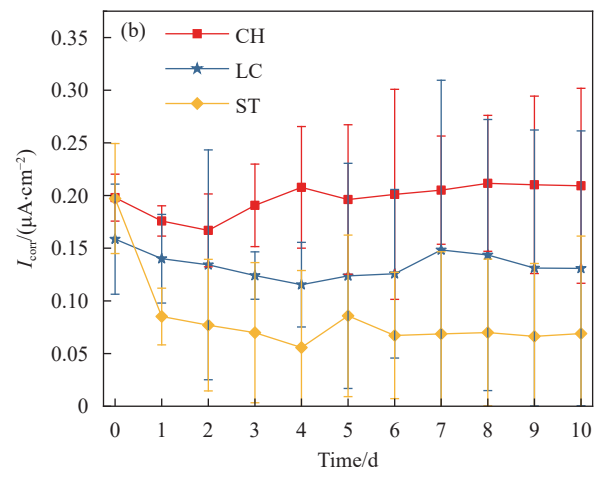


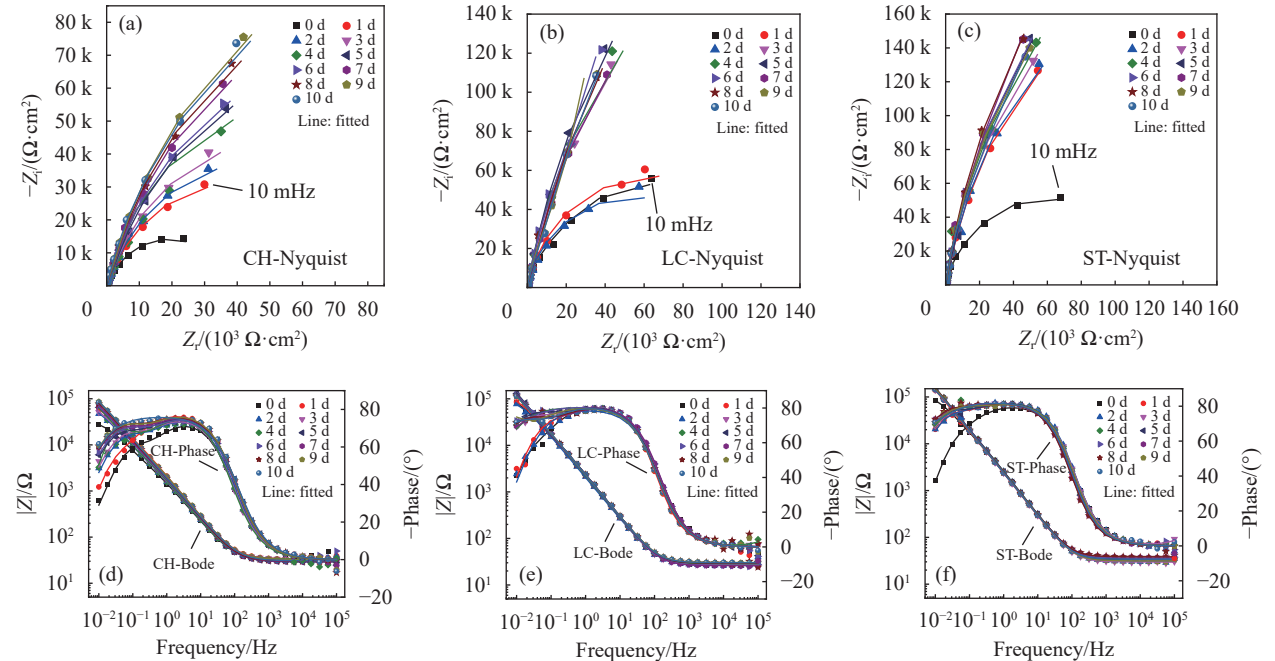
Fig. 2 Polarization resistance (R_p) (a) and corrosion current density (I_{corr}) curves (b) of steel specimens in the passivation stage of CH, LC and ST solutions

图 2(a) 展示了钢试样在 CH、LC 和 ST 溶液中浸泡后, 其 R_p 随时间的变化情况。初始阶段, CH 溶液中的 R_p 稍有增加, 随后降低, 在 4 d 后稳定于约 $120\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。而 LC 溶液中的试样, 其 R_p 在前 4 d 略有升高, 后来在大约 $200\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 处波动。ST 溶液中的试样则显示出 R_p 的快速增长, 4~5 d 间有所下降, 6 d 后稳定在大约 $380\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。在这个钝化过程中, ST 溶液中的试样显示出最强的耐腐蚀性, 其次是 LC 溶液, CH 溶液中的试样耐腐蚀性最弱, R_p 最低。通过测量得到的 R_p 值, 可以推算出 I_{corr} , 这为耐腐蚀性提供了定量指标。图 2(b) 呈现了 CH、LC 和 ST 溶液中钢试样的 I_{corr} 变化趋势。在 CH 溶液中, 试样的 I_{corr} 最初稍降后升高, 保持在 $0.15\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上的较高水平。LC 溶液中, 试样的 I_{corr} 在前 4 d 下降, 之后上升。ST 溶液中, 试样的 I_{corr} 在前 4 d 下降后趋于稳定, 大约在 $0.075\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。实验数据显示, ST 溶液中的钢试样具有最低的钝化膜腐蚀速率, 其次是 LC 溶液, 而 CH 溶液中的 I_{corr} 值较高, 指示出最快的腐蚀速率。这些研究结果指出, 钢试样在 pH 值最高的 ST 溶液中通常展现出最佳的耐腐蚀性, 具有较高的 R_p 和较低的 I_{corr} 。相反, 在 CH 溶液中, R_p 较低而 I_{corr} 较高。这一发现表明, 钝化膜的稳定性与 pH 值相关, pH 值越高, 形成的

钝化膜越稳定且具有更强的保护性, 这可能对钝化膜的有效性有重要影响。

2.3 钢试样的电化学阻抗谱

图 3 展示了在 CH、LC 和 ST 溶液中对钢试样进行 EIS 测试所得到的奈奎斯特图 (Nyquist 图)、波特图 (Bode 图) 和相位图 (Phase 图)。在 CH 溶液中, 0 d 到 9 d 的容抗弧半径逐渐增大, 9 d 到 10 d 的容抗弧半径变化不大。测得的容抗弧半径越大, 钝化膜对应的阻值也就越大, 钢筋钝化膜的耐腐蚀性也就越强。表明普通低碳钢试样可以在 CH 模拟液中钝化, 但钝化时间较长, 约为 9 d。在 0 d 至 9 d 内低频的阻抗模值均逐渐增大。阻抗模值的增大表明钢筋试样钝化膜的逐渐形成, 说明钢筋试样在 CH 模拟液中可以完成钝化, 且钝化时间约为 9 d。随着钝化过程的进行, 曲线对应的最大相角逐渐增大。曲线对应的最大相角越接近 90° , 说明钢筋钝化膜的完整度越高。因此, 随着钝化过程的进行, 钢筋钝化膜的完整度越来越高, 其耐腐蚀性也越来越强。LC 溶液中, 0 d 到 2 d 的容抗弧半径大小非常接近, 2 d 到 3 d 的容抗弧半径大小发生了突变, 随后从 3 d 到 10 d 的容抗弧半径大小也非常接近, 表明普通低碳钢试样可以在 LC 模拟液中钝化, 钝化过程需要 3 d。2 d 至 3 d 内低频的阻抗模值出现了幅度相对较大



Z_i —Negative imaginary part of the impedance; Z_r —Real part of the impedance; $|Z|$ —Absolute value of the impedance

图 3 钢试样钝化阶段的 Nyquist 图、Bode 图和 Phase 图及其在 CH、LC 和 ST 溶液中的等效电路拟合结果

Fig. 3 Nyquist, Bode and Phase plots of steel specimens in passivation phase and their equivalent circuit fitting results in CH, LC and ST solutions

的增大，钝化时间约为 3 d。ST 溶液中，0 d 的容抗弧半径较小，0 d 到 1 d 容抗弧半径的增长幅度较大，随后从 1 d 到 10 d 的容抗弧半径的变化幅度较小，0 d 至 1 d 内低频的阻抗模值出现了幅度相对较大的增大，1 d 到 10 d 的曲线均比较接近。相位图在 0 d 时对应的曲线较低，其最大相角值也较低，1 d 至 10 d 的曲线较为接近，对应的最大相角值也略高于 0 d。综上，钝化时间仅为 1 d。

为了更深入地理解钢试样的钝化过程，有必要结合图 4 所示的等效电路模型来检查 EIS 结果。采用等效电路模型： $R(Q(R(QR)))$ 来计算和评估薄膜厚度。图 3 中的测量数据点与拟合线平行，表明所选的等效电路准确地反映了 EIS 结果。

其中， R_s 代表电解质电阻，本实验采用 3 种不同 pH 值溶液为电解质溶液。实验过程中，温度和 pH 值的变化会对电极与溶液界面处的电化学行为产生影响，从而改变等效电路中的电荷转移电阻 (R_{ct}) 和加固界面的动态效应 (CPE2) 参数。采用低碳钢作为电极材料，低碳钢成分见表 1。表面形成的钝化膜会对 R_{ct} 和 CPE2 有显著影响。恒定相角元件 CPE1 代表与被动薄膜有关的特性效应，CPE2 可表征合金表面形成的钝化膜对界面电化学行为的影响。 R_1 代表被动薄膜电阻，实验中使用了低碳钢作为工作电极， R_{ct} 值反映了合金在碱性溶液中的电荷转移阻力，表明电极与电

液界面的钝化行为。

通过等效模拟电路 (EEC) 模型和 EIS 数据拟合，得出了 8 个参数，包括 R_s 、CPE1 和 CPE2 的 Q (Q 为基本导纳) 和 α 、 R_1 、 R_{ct} 、拟合质量的 χ^2 ，以及计算得出的理论钝化膜厚度 δ 。CH 溶液中的 R_{ct} 下降，反映溶液导电性变化；LC 溶液中的 R_s 上升，表明离子移动阻力增加；ST 溶液中的 R_{ct} 保持稳定，表示离子环境平衡。与 CPE2 相关的参数 α 是薄膜完整性指标，其值越接近 1，薄膜越完整。在 CH 溶液中， α 提高，表明薄膜形成；LC 溶液中， α 在 3 d 后趋于稳定，表明薄膜迅速成熟；ST 溶液 1 d 内显示出稳定的钝化。所有溶液的 R_{ct} 值呈上升趋势，与 α 和 R_p 值的提高一致，表明耐腐蚀性增强。具体来说，CH 溶液的 R_{ct} 最低，LC 和 ST 溶液的 R_{ct} 逐渐升高，与各自的钝化膜质量相关。通过 ZSimpWin 软件计算，得到模拟电路各元件参数值如表 2 所示，表 2 为 EIS 数据拟合的结果，模拟液中的 χ^2 数值均在 10^{-3} 和 10^{-4} 之间，表明拟合结果是可靠的。在钝化过程中，CH 模拟液中 CPE2 对应的 α 值从 0.6681 逐渐增加到 0.6853，这表明 CH 模拟液中普通低碳钢钝化膜随着浸泡时间的增加逐渐完整。LC 溶液中，CPE2 对应的 α 值从 0 d 的 0.8469 上升至 3 d 的 0.9261，随后 3 d 至 10 d 的过程中， α 值大小保持稳定，表明 3 d 后钝化完成。ST 模拟液中，仅需 1 d 钝化就完成。3 种模拟液中 CPE2 对应的 Q 值都逐渐下降，说明试样表面钝化膜的逐渐形成。

2.4 钢试样钝化的钝化膜厚度

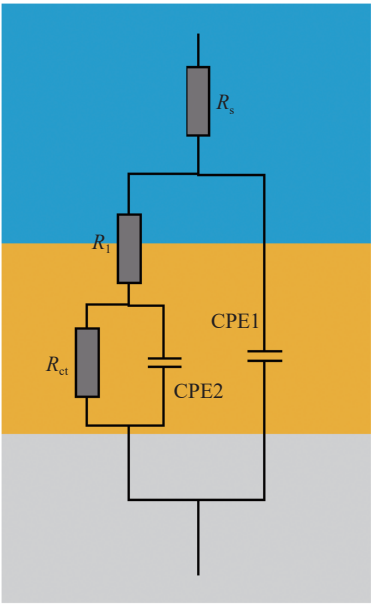
钝化膜系统的整体阻抗通过下式来表示。其中， Z_{RC} 是无源薄膜的总阻抗， j 是虚数， ω 是角频率，时间常数 $\tau_i=R_iC_i$ ， R_i 是电阻， C_i 是电容。方程 (3) 和 (4) 经过积分变换后得到。

$$Z_{RC} = \sum_i \frac{R_i}{1+j\omega\tau_i} \tag{2}$$

$$\delta = \frac{(\epsilon\epsilon_0)^\alpha}{gQ\rho_\delta^{1-\alpha}} \tag{3}$$

$$g = 1 + 2.88(1-\alpha)^{2.375} \tag{4}$$

式中： δ 表示钝化膜厚度； ϵ 表示钝化膜的介电常数； ϵ_0 表示真空介电常数； α 代表弥散系数； Q 代表基本导纳； ρ_δ 为电阻率； g 是钝化膜厚度模型中经验修正因子参数； α 和 Q 可通过 EIS 数据分析得出。本文将 ϵ 设为 $12 \mu\text{F/m}$ ， ρ_δ 设为 $450 \Omega\cdot\text{cm}$ 。利用 ZsimpWin 软件和图 4 所示的 EEC，



R_s —Solution resistance; R_1 —Charge transfer resistance; R_{ct} —Corrosion resistance; CPE1, CPE2—Constant phase element 1 and element 2

图 4 等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit diagram

表 2 电化学阻抗谱 (EIS) 数据拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS data of steel specimens

Solution	Time/d	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE1}, Q/(\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{CPE1}, \alpha/[0<\alpha<1]$	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE2}, Q/(\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{CPE2}, \alpha/[0<\alpha<1]$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Chi-squared
CH	0	30.99	0.000181	0.8801	3 524	0.00007947	0.6681	37 950	1.62×10^{-3}
	1	34.79	0.0006243	1	4 439	0.0001044	0.6391	79 980	4.18×10^{-3}
	2	30.94	0.0001127	0.8815	5 494	0.00004949	0.6548	117 700	4.44×10^{-4}
	3	33.37	0.0001092	0.8853	4 838	0.00004493	0.6353	155 900	6.45×10^{-4}
	4	32.86	0.0002026	0.8861	5 367	0.00004023	0.6493	186 520	5.36×10^{-4}
	5	29.14	0.0009702	0.8869	6 947	0.00003695	0.6698	225 400	4.11×10^{-4}
	6	31.38	0.0001019	0.8840	7 993	0.00003565	0.6095	218 800	7.27×10^{-4}
	7	29.54	0.0009796	0.8898	7 881	0.00003274	0.6943	284 900	5.77×10^{-4}
	8	30.53	0.0009453	0.8914	7 976	0.00002633	0.6764	316 300	1.07×10^{-4}
	9	33.21	0.0008241	0.9017	7 023	0.00002888	0.6980	367 900	1.69×10^{-3}
LC	10	31	0.0008867	0.8954	8 369	0.0000271	0.6853	338 700	1.67×10^{-3}
	0	26.88	0.00007963	0.9061	68 810	0.0001285	0.8469	55 570	1.76×10^{-3}
	1	29.81	0.00008169	0.9162	49 580	0.00003099	0.8537	80 470	3.31×10^{-3}
	2	27.02	0.00008597	0.9147	34 970	0.00003930	0.8694	96 460	1.57×10^{-3}
	3	27.35	0.00007808	0.9202	35 500	0.00001436	0.9261	71 310	8.15×10^{-4}
	4	28.73	0.00007633	0.9234	25 330	0.00001419	0.8907	78 030	1.06×10^{-4}
	5	29.51	0.00003119	1	13 280	0.00005319	0.8801	1 417 000	1.18×10^{-3}
	6	26.56	0.00007546	0.9189	29 240	0.00001400	0.8347	1 114 000	1.39×10^{-3}
	7	26.03	0.00007776	0.9115	37 020	0.00002071	0.8937	704 000	1.58×10^{-3}
	8	29.48	0.00007773	0.9123	31 290	0.00001734	0.8714	2 148 000	4.01×10^{-3}
ST	9	30.64	0.00007588	0.9165	21 900	0.00001732	0.9250	4 468 000	1.22×10^{-3}
	10	30.25	0.00007609	0.9173	23 960	0.000018	0.8852	7 130 000	6.82×10^{-4}
	0	38.06	0.00007504	0.9183	54 850	0.0000255	0.2326	686 100	9.78×10^{-4}
	1	33.09	0.00003052	1	15 580	0.00005107	0.8384	619 000	1.38×10^{-3}
	2	30.92	0.00003169	1	25 560	0.00004324	0.8214	656 700	1.84×10^{-3}
	3	29.45	0.00002717	1	12 940	0.00005259	0.8538	741 300	5.99×10^{-4}
	4	33.62	0.00002766	1	13 730	0.00004696	0.8482	846 000	9.22×10^{-4}
	5	34.40	0.00007253	0.9229	14 380	0.00001506	0.8328	562 500	1.20×10^{-4}
	6	35.79	0.00002826	1	14 090	0.00004813	0.8487	988 800	4.91×10^{-4}
	7	38.06	0.00007504	0.9183	14 850	0.00003524	0.8326	6 861 000	9.78×10^{-4}
	8	38.24	0.00002682	1	12 490	0.00005017	0.8504 0.85	1 237 000	7.70×10^{-4}
	9	31.27	0.00007871	0.9116	13 360	0.00005955	0.7915	1 256 000	7.13×10^{-4}
	10	34.21	0.00004021	1	18 620	0.00001925	0.7912	1 145 000	6.35×10^{-3}

Notes: CPE1, Q —Constant phase element 1, describing the non-ideal capacitance behavior; CPE1, α —Exponent of CPE1, indicating deviation from ideal capacitive behavior; CPE2, Q —Constant phase element 2, associated with surface processes; CPE2, α —Exponent of CPE2, indicating deviation from ideal capacitive behavior; Chi-squared—Indicator of the goodness-of-fit for the model.

分别对 SCPS 中钢试样的 EIS 数据进行拟合，获得相关参数 α 和 Q ，并将其代入公式 (3) 和 (4) 计算钝化膜的厚度。表 3 总结了拟合参数，包括计算出的 δ 。在 CH 溶液中， δ 在整个测试过程中呈上升趋势，从最初的 2.16 nm 上升到 3.757 nm。这种逐渐增加的趋势与 OPC、LPR 和 EIS 分析结果一致。对于 LC 溶液， δ 在 3 d 内从 2.412 nm 扩大到 3.997 nm，之后趋于稳定。这表明钝化在 3 d 内

完。在 ST 溶液中， δ 在第一天迅速从 3.572 nm 增至 4.379 nm，随后趋于稳定，这表明钝化时间为 1 d，与其他分析结果一致。比较评估显示，CH 溶液中的膜厚度最小，LC 溶液中的膜厚度居中，ST 溶液中的膜厚度最大，这表明溶液 pH 值与钝化后膜厚度之间存在相关性。

2.5 钢试样钝化阶段飞行时间二次离子质谱

图 5 为低碳钢在 CH 和 ST 模拟溶液中钝化 7 d

表 3 钝化阶段钝化膜厚度计算 (单位: nm)

Table 3 Calculation of passivation film thickness at passivation stage (Unit: nm)

Solution	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d
CH	2.16	2.252	2.681	2.536	2.693	2.795	2.884	3.287	3.564	3.629	3.757
LC	2.412	2.699	3.285	3.997	3.869	3.789	3.854	3.905	3.881	3.798	3.773
ST	3.572	4.379	4.317	4.296	4.271	4.165	4.137	4.364	4.152	4.312	4.288

的 ToF-SIMS 测试结果。由图可知， OH^- 、 FeO^- 、 FeO^{2-} 、 Fe^- 和 O^{2-} 等负离子在测试初期迅速增加后稳定，并随溅射时间增长逐渐降至稳态。分析表明，钝化 7 d 后约为 3.75 nm。图 6 则显示 ST 溶液中钝化膜 7 d 厚度为 4.35 nm，表明钝化膜成分主要为铁氧化物，且在相同钝化时间内，钝化膜厚度随 pH 值增加而增大。分析对比 EIS 和 ToF-SIMS 结果，EIS 的钝化膜厚度略微超过了通过 ToF-SIMS

测得的厚度，这是由于用于 EIS 拟合的 EEC 模型可能无法完全代表低碳钢上钝化膜的实际特性，导致计算累积误差。其次由于标准二氧化硅和低碳钢之间的成分差异，使用二氧化硅作为参考可能无法准确反映试验样品。尽管存在这些潜在的误差来源，但 EIS 数据显示的薄膜厚度增加趋势与 ToF-SIMS 中的溅射时间之间的相关性强调了使用 EIS 作为探索低碳钢钝化膜形成机制的比较方法的有效性。

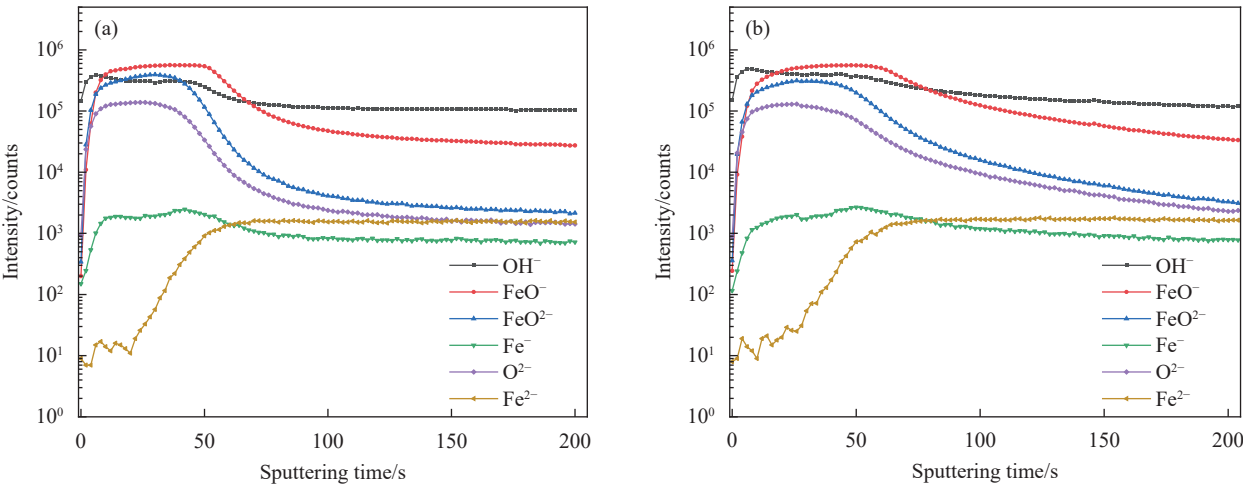


图 5 CH (a) 和 ST 模拟液 (b) 中的普通低碳钢试样钝化 7 d 的飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 结果
Fig. 5 Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) results of normal mild steel specimens passivated for 7 d in CH (a) and ST simulation solution (b)

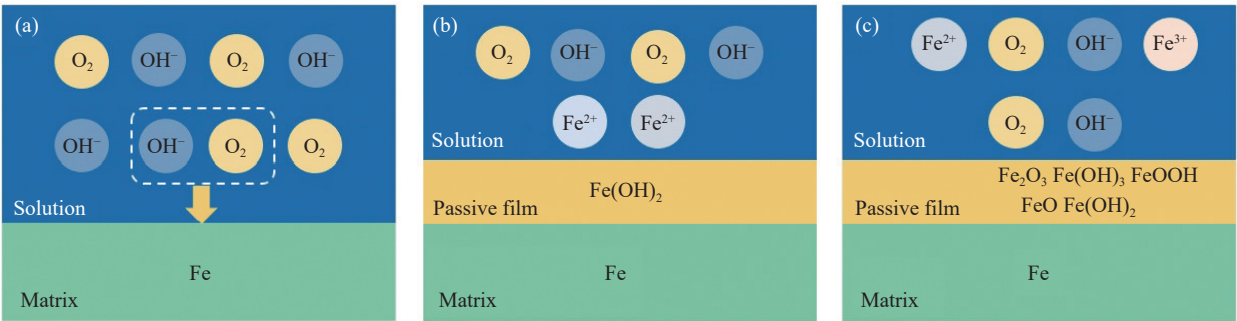


图 6 碱溶液中钢筋的钝化过程示意图: (a) 初始状态; (b) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形成; (c) 继续氧化及钝化膜的双层结构
Fig. 6 Schematic representation of the passivation process of steel bars in alkali solution: (a) Initial state; (b) Formation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$; (c) Continued oxidation and bilayer structure of passivation film

2.6 钢试样钝化机制

对 E_{corr} 和 I_{corr} 的分析表明，ST 溶液的腐蚀电位最低，钝化膜形成速度最快，且稳定性最佳；LC 溶液次之，钝化膜形成较慢但较稳定；CH 溶液的腐蚀电位最高，钝化性能最差，尽管成膜速度与 LC 相似，但稳定性较差。在不同 pH 值和钝化时间下，低碳钢钝化膜主要由铁氧化物组成，

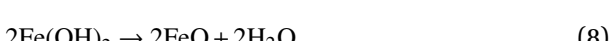
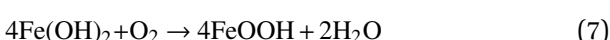
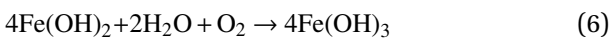
且成分一致。

对钝化膜结构和成分的研究一般采用 XPS 测试，经过众多研究^[26, 31-33]可知低碳钢钝化膜一般为双层结构。经对比分析，实验结果与本文结果相近。本研究实验结果表明，pH 值的增加 (与较高的 OH^- 浓度相对应) 可加速钝化过程，缩短钝化膜形成所需的时间。因此，钝化后钝化膜的耐腐

蚀性能得到显著提高。在高碱性溶液中, OH⁻优先与氧化和溶解的 Fe²⁺反应, 形成小的被动颗粒。具体反应如下:



生成的 Fe(OH)₂ 会继续进行一系列复杂的反应, 生成各种加固钝化产物:



如图 6 所示, 钝化膜形成初期主要涉及 Fe(OH)₂ 的合成, 如图 6(b) 和图 6(c) 所示。从亚铁到铁的转化过程需要氧气, 在溶液中氧气的溶解作用下, 钝化膜外层主要产生铁产物, 如 FeOOH、Fe(OH)₃ 和 Fe₂O₃。而 Fe(OH)₂ 和 FeO 等亚铁产物则聚集在内层, 形成双层结构。内层含亚铁化合物, 致密性较好; 外层富含铁化合物。随着 pH 值增加, 会加速 Fe(OH)₂ 的生成, 从而形成更厚的 Fe(OH)₂ 膜, 后随着反应进行形成更稳定的钝化膜, 因此, 模拟溶液的 pH 值升高与低碳钢表面钝化膜的稳定性增加有关。

3 结论

本研究探讨了不同 pH 值的混凝土孔隙溶液对普通低碳钢钝化的影响, 阐明了其钝化行为和机制。可以得出以下结论:

- (1) 低碳钢在不同 pH 值条件下均能自发形成钝化, 随钝化过程的进行钝化膜的电化学性能逐步增强, 同时钝化膜性能和 pH 值存在一定的正相关性: 随 pH 值升高, 极化电阻 (R_p) 显著增加、腐蚀电流密度 (I_{corr}) 显著降低, 钝化膜稳定性增强。在 3 种模拟液中, 低碳钢的钝化性能顺序为 pH=13.5(ST)> pH=12.9(LC)> pH=12.4(CH) (CH 为饱和氢氧化钙, LC 为去离子水, ST 为氢氧化钙、氢氧化钠以及氢氧化钾按一定比例配制的溶液);
- (2) 利用电化学阻抗谱 (EIS) 和飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 得出钝化膜的厚度增加趋势略有误差但其总体趋势具有一致性, 即钝化膜厚度增加与 pH 值存在正相关关系且结果表明, EIS 薄膜厚度增加趋势与 ToF-SIMS 溅射时间具有相关性;
- (3) pH 值为驱动铁基材料表面钝化的动力,

直接影响钝化效果的结果。pH 值越高, 钝化效果越好。在高 pH 环境中, 低碳钢表面的钝化倾向更为明显, 不同 pH 条件下低碳钢表面的钝化膜都经历了从快速初始生长到后期逐渐稳定的过程。

参考文献:

[1] PANG L, LI Q. Service life prediction of RC structures in marine environment using long term chloride ingress data: Comparison between exposure trials and real structure surveys[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113: 979-987.

[2] 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2014: 15.

JIN Weiliang, ZHAO Yuxi. Durability of concrete structures [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2014: 15(in Chinese).

[3] 李嘉伦, 刘国建, 余伟, 等. 模拟混凝土孔隙溶液中氯离子和硫酸根离子对钢筋锈蚀的影响 [J]. *复合材料学报*, 2025, 42(5): 2760-2772.

LI Jialun, LIU Guojian, SHE Wei, et al. Influence of chloride and sulfate on steel corrosion in simulated concrete pore solutions[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(5): 2760-2772(in Chinese).

[4] 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. Effect of an alkaline environment in simulated concrete pore solution on the passivation behavior of Cr10Mo alloy steel[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2025, 53(2): 339-348(in Chinese).

[5] BERTOLINI L, ELSENER B, PEDEFERRI P. Corrosion of steel in concrete: Prevention, diagnosis, repair [M]. 2nd ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013: 172.

[6] FENG Z, CHENG X, DONG C, et al. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(11): 3646-3653.

[7] KULAKOWSKI M P, PEREIRA F M, DAL MOLIN D C C. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(3): 1189-1195.

[8] SUN W, ZHANG Y, LIU S, et al. The influence of mineral admixtures on resistance to corrosion of steel bars in green high-performance concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(10): 1781-1785.

[9] HE Z, LI L, DU S. Mechanical properties, drying shrinkage, and creep of concrete containing lithium slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 147: 296-304.

- [10] ZHANG J, YANG J, YING Z. Study on mechanical properties of metakaolin-based concretes and corrosion of carbon steel reinforcement in 3.5% NaCl[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(4): 2883-2893.
- [11] NGUYEN Q D, AFROZ S, CASTEL A. Influence of calcined clay reactivity on the mechanical properties and chloride diffusion resistance of limestone calcined clay cement (LC3) concrete[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2020, 8(5): 301.
- [12] ZOU G, WANG Q, WANG G, et al. Revealing excellent passivation performance of a novel Cr-alloyed steel rebar in carbonized concrete environment[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 1848-1861.
- [13] ZHANG D, LIU T, SHAO Y. Weathering carbonation behavior of concrete subject to early-age carbonation curing[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, 32(4): 04020038.
- [14] RAMMELT U, KOEHLER S, REINHARD G. Use of vapour phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(4): 921-925.
- [15] FREIRE L, CARMEZIM M J, FERREIRA M G S, et al. The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 5280-5289.
- [16] FREIRE L, CATARINO M A, GODINHO M I, et al. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(9): 1075-1081.
- [17] ZHOU Y, ZUO Y. The passivation behavior of mild steel in CO₂ saturated solution containing nitrite anions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 162(1): C47-C54.
- [18] SHI J, WU M, MING J. Degradation effect of carbonation on electrochemical behavior of 2304 duplex stainless steel in simulated concrete pore solutions[J]. *Corrosion Science*, 2020, 177: 109006.
- [19] SHI J, MING J, SUN W. Electrochemical behaviour of a novel alloy steel in alkali-activated slag mortars[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 92: 110-124.
- [20] SHI J, MING J, WU M. Passivation and corrosion behavior of 2304 duplex stainless steel in alkali-activated slag materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 108: 103532.
- [21] CHEN Z, NONG Y, CHEN Y, et al. Study on the adsorption of OH⁻ and CaOH⁺ on Fe (100) surface and their effect on passivation of steel bar: Experiments and DFT modelling[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108804.
- [22] BHARASI N S, PUJAR M G, MALLIKA C, et al. Corrosion and passive film formation studies on modified 9Cr-1Mo steel in different sodium hydroxide concentrations at room temperature and in boiling condition[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2017, 70(8): 1953-1963.
- [23] 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. Corrosion behavior of steel subjected to different corrosive ions in simulated concrete pore solution[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(2): 413-419(in Chinese).
- [24] 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. Corrosion of steel in simulated concrete pore solution and equivalent circuits selection[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(14): 14072-14078(in Chinese).
- [25] VOLPI E, OLIVETTI A, STEFANONI M, et al. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 736: 38-46.
- [26] GHODS P, ISGOR O B, BROWN J R, et al. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(10): 4669-4677.
- [27] LIU G, ZHANG Y, WU M, et al. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits[J]. *Construction Building Materials*, 2017, 157: 357-362.
- [28] LIU G, ZHANG Y, NI Z, et al. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution[J]. *Construction Building Materials*, 2016, 115: 1-5.
- [29] LIU R, JIANG L, XU J, et al. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 56: 16-20.
- [30] YANG L, 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.
- [31] ZHOU X, LI M, GUAN X, et al. Insights into the enhanced corrosion resistance of carbon steel in a novel low-carbon concrete with red mud and phytic acid[J]. *Corrosion Science*, 2023, 211: 110903.
- [32] SHI J, ZOU Y, MING J, et al. Effect of DC stray current on electrochemical behavior of low-carbon steel and 10%Cr steel in saturated Ca(OH)₂ solution[J]. *Corrosion Science*, 2020, 169: 108610.
- [33] GUNAY H B, GHODS P, ISGOR O B, et al. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 195-202.