

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20249028

粉煤灰水泥浆内部钢筋钝化行为的 电化学试验研究

范颖芳, 苏钰璇, 李秋超, 陈昊
(大连海事大学 交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: 为了研究粉煤灰水泥浆内部钢筋钝化过程, 考虑5组粉煤灰掺量(质量分数为0, 10%, 20%, 30%和40%), 浇筑水泥浆钢筋圆柱形试件, 采用开路电位、电化学阻抗谱等电化学方法, 监测水泥水化过程中内部钢筋钝化膜的形成过程, 获得水泥水化过程中不同粉煤灰掺量水泥浆钢筋试件的阻抗谱, 基于等效电路模型 $R(Q(R(QR)))$ 得到试件钝化膜电阻、电荷转移电阻和表观界面电容等电化学参数。结果表明, 粉煤灰水泥浆内部钢筋钝化膜在7 d内形成; $R(Q(R(QR)))$ 等效电路模型可有效拟合粉煤灰水泥浆钢筋试件的电化学阻抗谱曲线, 卡方检验结果小于 10^{-4} 数量级; 粉煤灰延缓水泥浆内部钢筋钝化; 掺20%粉煤灰水泥浆内部钢筋钝化膜较稳定, 对钢筋保护能力较好。

关键词: 粉煤灰; 水泥浆; 钢筋钝化; 电化学阻抗谱; 等效电路模型

中图分类号: TU 578 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)11-0143-11

Electrochemical Experimental Study on Passivation Behavior of Steel Bars Embedded in Fly Ash Cement Paste

FAN Ying-fang, SU Yu-xuan, LI Qiu-chao, CHEN Hao

(College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China. Corresponding author: FAN Ying-fang, E-mail: fanyf@dlnu.edu.cn)

Abstract: In order to investigate the passivation process of steel bars embedded in fly ash (FA) cement paste, five FA dosages (0, 10%, 20%, 30% and 40%) were taken into consideration. The cement paste-cylindrical steel bar specimens were prepared. Open-circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy methods were applied to monitor the formation of the passivation film on the steel bar during the cement hydration process. The impedance spectra of cement paste-steel bar specimens with different FA dosages were obtained during the cement hydration process. Based on the equivalent circuit model $R(Q(R(QR)))$, the electrochemical parameters such as the resistance of the passivation film, the charge transfer resistance, and the apparent interface capacitance of the specimens were recorded. The results indicate that the passivation film is formed on the steel bars embedded in the FA cement pastes within seven days. The $R(Q(R(QR)))$ equivalent circuit model can effectively fit the electrochemical impedance spectral curves of the FA cement paste-steel bar specimens. The chi-square test results are less than 10^{-4} . FA delays the passivation of the steel bars embedded in the cement paste. When 20% FA is added, the passivation film of steel bars embedded in the cement paste is more stable, and it has a better protective effect on the steel bars.

Key words: fly ash; cement paste; passivation of steel bar; electrochemical impedance spectroscopy; equivalent circuit model

混凝土内部钢筋锈蚀是影响混凝土结构工程耐久性的关键因素, 如何减缓混凝土内部钢筋

收稿日期: 2024-05-21

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研业务费专项资金资助项目(LJ212410151010)。

作者简介: 范颖芳(1972—), 女, 河南开封人, 大连海事大学教授, 博士生导师。

锈蚀、提高混凝土结构耐久性、延长结构服役寿命始终是困扰土木工程界的工程难题. 钢筋在高碱性环境中自发形成 1~10 nm 致密的氧化物钝化膜^[1-2], 钢筋表面钝化膜是影响脱钝和锈蚀的重要因素^[3-4], 对钢筋耐腐蚀性具有决定性作用. 粉煤灰(fly ash, FA)是我国大宗工业固体废物, 年均产量 6 亿吨以上; 因含 SiO₂, Al₂O₃ 等氧化物而具有火山灰效应, 用于水泥基材料中可降低生产能耗, 产生良好的环境效益^[5-6], 已广泛应用于混凝土结构工程. 认清粉煤灰水泥基材料内部钢筋钝化过程, 对于合理评价混凝土结构耐久性非常重要, 相关研究具有十分重要的科学意义和工程价值.

近年来, 国内外学者采用开路电位监测、线性极化、循环极化、动电位阳极极化、电化学阻抗谱等电化学方法, 对 FA 水泥基材料内部钢筋钝化膜形成时间、生长过程、结构变化及特性展开系列研究^[7]. 研究表明: 适量(不超过 45%~50%^[8]) FA 有利于保持水泥基材料内部钢筋钝化状态稳定^[9], 但会导致钢筋钝化时间延迟^[10-12]; 影响钝化膜厚度^[13-14]. 目前研究多是将钢筋置于不同 pH 值模拟孔溶液中, 有关实际 FA 水泥浆内部钢筋钝化的研究并不全面, 尤其是 FA 对水泥浆早期内部钢筋钝化过程以及钝化膜形成时间和稳定性的影响规律尚不清晰. 认清不同掺量 FA 水泥浆早期水化过程中内部钢筋钝化过程是进一步揭示水泥基材料内部钢筋脱钝、锈蚀的重要基础, 相关研究尚未见报道.

本文考虑 5 种 FA 掺量(质量分数分别为 0, 10%, 20%, 30%, 40%), 浇筑 FA 水泥浆钢筋试件, 在规定龄期(1, 7, 14 和 28 d)测试 FA 水泥浆钢筋试件的开路电位、电化学阻抗谱, 得到 FA 水泥浆钢筋试件的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)曲线, 讨论 FA 水泥浆体系中钢筋表面钝化过程, 为粉煤灰水泥基材料在土木工程中的应用提供科学依据和参考.

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验中水泥采用大连小野田 P·O 42.5R 普通硅酸盐水泥, 粉煤灰采用河南铂润铸造材料有限公司生产的 I 级粉煤灰(按照《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2005)分类标准). 水泥、FA 密度分别为 3.1 g/cm³, 2.47 g/cm³; 比表面积分别为 0.58 m²/g, 0.93 m²/g; 化学成分如表 1 所示. 水泥粒径 1~53 μm, FA 粒径 0.3~53 μm, 粒径分布见图 1a; FA 微观形貌见图 1b. 拌制用水为自来水; 钢筋采用直径为 6 mm 的 HPB300 普通光圆钢筋, 钢筋密度 7.85 g/cm³, 弹性模量 210 GPa.

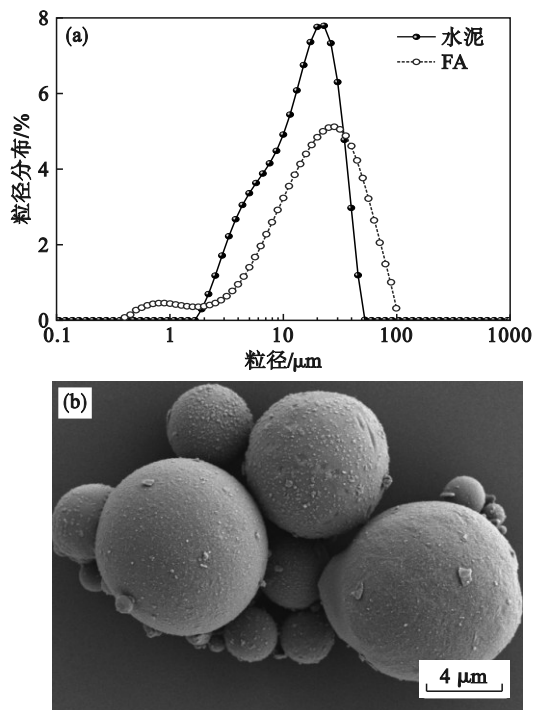


图 1 水泥、FA 的尺寸形貌特征

Fig. 1 Dimensional and morphological characteristics of cement and FA

(a) 水泥与 FA 粒径分布; (b) FA 微观形貌.

表 1 水泥和 FA 化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical composition of cement and FA(mass fraction)

材料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	其他
水泥	59.30	21.91	6.27	1.64	3.78	2.41	—	—	4.69
FA	4.78	49.89	34.81	1.28	2.17	1.10	2.97	1.25	1.75

1.2 试件制备

1.2.1 粉煤灰水泥浆

试件水胶比为 0.4. 采用 FA 等质量替代水泥的方法制备 FA 水泥浆, 考虑 5 种 FA 质量分数(0,

10%, 20%, 30%, 40%), 对应试件编号记作: OPC、FAC10、FAC20、FAC30、FAC40. 按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2001), 拌制 FA/水泥浆.

1.2.2 电化学测试试件制备

取长 150 mm、直径 6 mm 的 HPB300 普通光圆钢筋,依次用 300#、600#角磨机逐级除锈打磨,使用去离子水清洗后放入无水乙醇并在超声波清洗仪中脱脂,用热风吹干.取钢筋中部 50 mm 为工作面,其余非工作面用环氧树脂密封,将钢筋在干燥器中放置 24 h,待环氧树脂充分固化后用热塑管封装(图 2).随后,将钢筋置入内径为 16 mm 的 PVC 管中(图 2),用塑料底托密封 PVC 管底部.注入 FA 水泥浆至 100 mm 高度,采用单孔塑料塞将钢筋固定于 PVC 管中间.每种 FA 掺量水泥浆制作 1 组(每组 3 个试件),将制备好的试件放入标准养护箱,在标准条件下((20±2)°C,湿度大于 95%)养护至测试龄期.采用 Ca(OH)₂粉末和去离子水配制 pH 为 12.5 的饱和 Ca(OH)₂溶液作为电解液,在阴凉处静置 24 小时,待溶液稳定后,用定量滤纸过滤上层清液,得到电解液.长时间测试过程中,为保持溶液碱性,采用保鲜膜覆盖避免与大气作用.

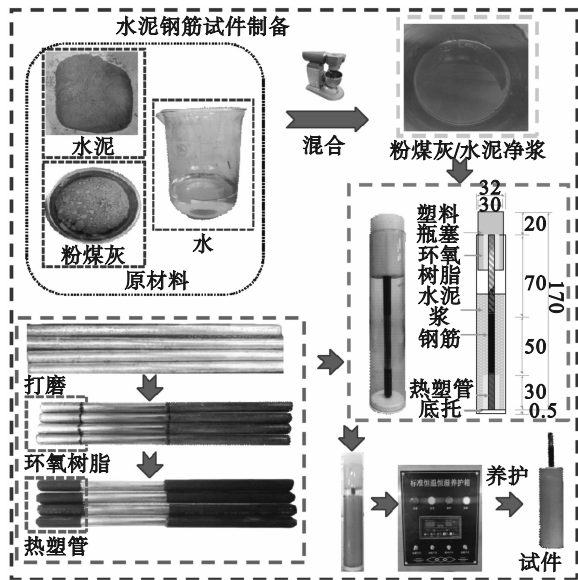


图 2 试件制备流程

Fig. 2 Specimen preparation process

1.3 试验方法

1.3.1 pH测试

所处环境 pH 是影响钢筋表面钝化膜形成的重要因素之一.FA 水泥浆体制备完成后,随即采用雷磁 PHBJ-260 型 pH 测试仪插入水泥浆体,待 pH 测试仪数值稳定后读取浆体 pH.

1.3.2 电化学测试

采用 Bio-Logic SP300 电化学工作站,在室温((20±2)°C)条件下,测试水泥浆钢筋试件的开

路电位和电化学阻抗谱曲线.电化学测试采用经典三电极体系:工作电极(WE)为水泥浆钢筋试件;参比电极(RE)为饱和甘汞电极,用于准确、稳定地测量工作电极电位;辅助电极(CE)为石墨电极,与工作电极形成导电回路.电化学测试装置如图 3 所示.为确保开路电位测试值相对稳定,测试系统至少连续监测 30 min,待电位稳定且近似呈水平直线后读取开路电位测试结果.电化学阻抗谱试验中施加的扰动电压幅值为 10 mV,扫描频率范围为 100 kHz~10 mHz,每个频率量级取 5 个测点,总计 36 个数据点.电化学参数利用 ZVIEW 软件拟合获得.

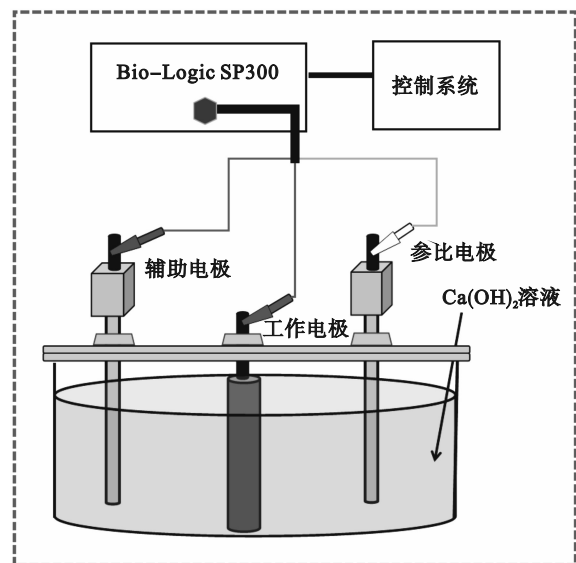


图 3 电化学测试装置

Fig. 3 Electrochemical test device

1.3.3 SEM(scanning electron microscope)测试

同期浇筑水泥浆试件,养护至规定龄期后,切取 1 cm×1 cm×1 cm 立方体试样,浸泡于无水乙醇中 24 h 以终止水化,随后将样品置于 40 °C 恒温干燥烘箱中烘干至恒重.测试前采用离子溅射镀膜仪对样品表面喷涂厚度为 10 nm 的金属导电层,使用德国 Zeiss Supra 55 扫描电子显微镜观察试样微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰对水泥浆 pH 值的影响

FA 及 5 种 FA 掺量水泥浆 pH 测试结果如表 2 所示.可以看出:FA 的 pH 为 10.13,低于普通硅酸盐水泥(13.11);FA 等质量替代水泥势必导致 FA 水泥浆 pH 低于普通硅酸盐水泥浆;FA 掺量越高,水泥浆 pH 越低.

表2 FA水泥浆pH
Table 2 pH of FA cement paste

试件 编号	FA	OPC	FAC 10	FAC 20	FAC 30	FAC 40
pH值	10.13	13.11	13.06	13.04	13.01	12.99

注:FA为纯粉煤灰浆.

2.2 FA水泥浆钢筋试件开路电位

钢筋与溶液接触后,界面形成表面电位,钢筋与参比电极间的电位差为钢筋开路电位.开路电位是钢筋表面所有阴极与阳极反应电动势耦合的结果^[15];开路电位稳定时,表明钢筋表面反应达到平衡状态.开路电位反映FA水泥浆内部钢筋腐蚀倾向性以及腐蚀产物在电极表面的沉积,可定性推断钢筋表面钝化膜的稳定状态.ASTM C876^[16]给出开路电位的建议限值:当开路电位小于-400 mV时,钢筋严重腐蚀;当开路电位介于-400 mV至-250 mV时,钢筋轻微腐蚀;当开路电位大于-250 mV时,钢筋处于钝化状态.FA水泥浆内部钢筋开路电位随水泥水化时间的发展过程如图4所示.

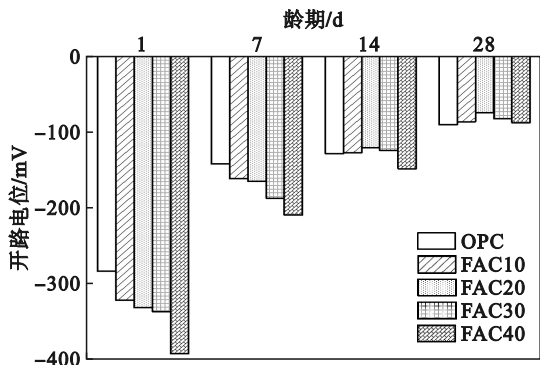
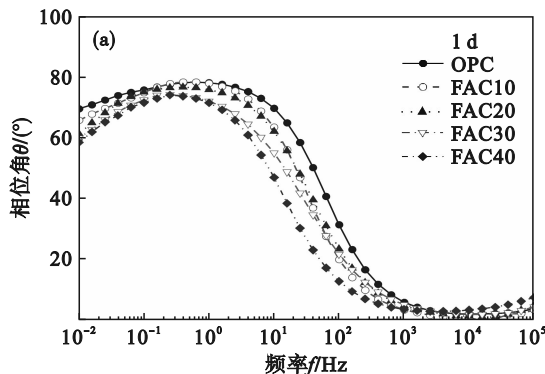


图4 水化过程中试件的开路电位

Fig. 4 Open-circuit potential of specimens during cement hydration process

由图4可以看出:(1)水化1 d时,5组掺量FA水泥浆内部钢筋开路电位为-400~-280 mV,低于-250 mV,钢筋表面尚未发生钝化;FAC试件较OPC试件开路电位低,FA掺量越大,FAC试件开



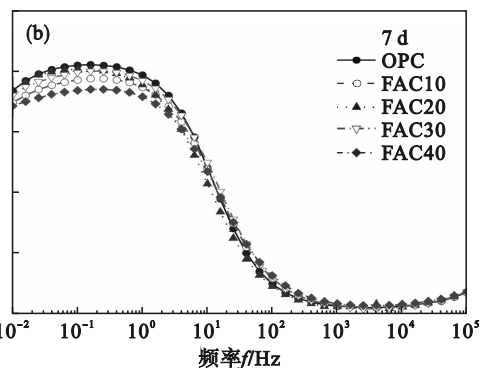
路电位越低.究其原因,这可能与水泥浆体pH降低导致水泥浆体化学成分的变化以及钢筋表面产物有关^[17].(2)水化7 d时,5组掺量FA水泥浆内部钢筋开路电位为-220~-140 mV.与水化1 d时开路电位相比,OPC试件与掺10%,20%,30%,40% FA水泥浆钢筋试件开路电位增幅分别为49.8%,49.7%,50.0%,44.3%,46.4%.各试件开路电位均高于-250 mV,钢筋表面生成钝化膜,钢筋处于钝化状态.(3)水化14 d时,5组掺量FA水泥浆内部钢筋开路电位为-150~-120 mV.与水化1 d时开路电位相比,OPC试件与掺10%,20%,30%,40% FA水泥浆钢筋试件开路电位增幅分别为54.5%,60.1%,63.5%,62.8%,62.0%.钢筋处于钝化状态,相对比较稳定.(4)水化28 d时,5组掺量FA水泥浆内部钢筋开路电位为-100~-70 mV.与水化1 d时开路电位相比,OPC试件与掺10%,20%,30%,40% FA水泥浆钢筋试件开路电位增幅分别为67.9%,72.9%,76.4%,75.3%,74.4%.FAC水泥浆钢筋试件开路电位均高于OPC试件,以FAC20水泥浆钢筋试件的开路电位值最高.

2.3 FA水泥浆钢筋试件电化学阻抗谱

电化学阻抗谱是一种原位表征钝化膜的技术.该方法适于确定钝化膜特性,并能监测因施加电压或溶液成分变化导致的钝化膜厚度或缺陷密度的变化^[18].电化学阻抗谱的表示方式主要分为Nyquist图和Bode图:Nyquist图无法表征频率信息,只能研究体系的固有特征;Bode图能够体现阻抗谱中的频率信息.

2.3.1 Bode图

Bode图可分为高频区(>10⁴ Hz)、中频区(1~10⁴ Hz)和低频区(10⁻³~1 Hz)共3个区域^[19],可采用以下两种方式表述:以相位角-频率为坐标的相位角图和以阻抗模量-频率为坐标的阻抗模量图.水化过程中FA水泥浆钢筋试件的相位角图如图5所示.



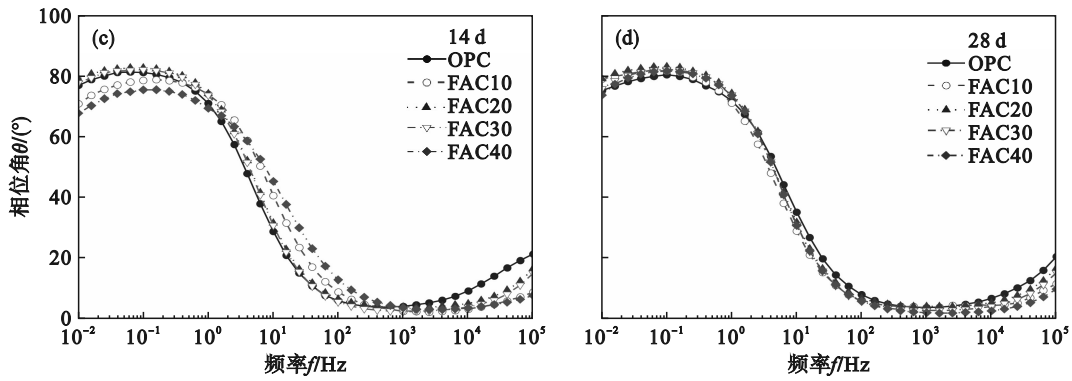


图 5 水化过程中试件相位角图

Fig. 5 Phase angle plots of specimens during cement hydration process

(a)—1 d; (b)—7 d; (c)—14 d; (d)—28 d.

1) 相位角峰值.从图 5 可以看出:FA 水泥浆钢筋试件相位角曲线形状与 OPC 试件类似,并且

随着水化龄期的增加,相位角峰值以及峰值出现的频率在不断变化,如图 6 所示.

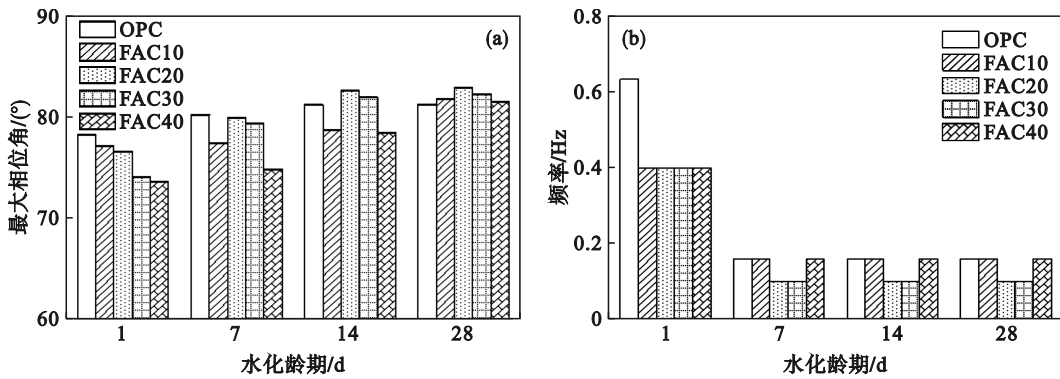


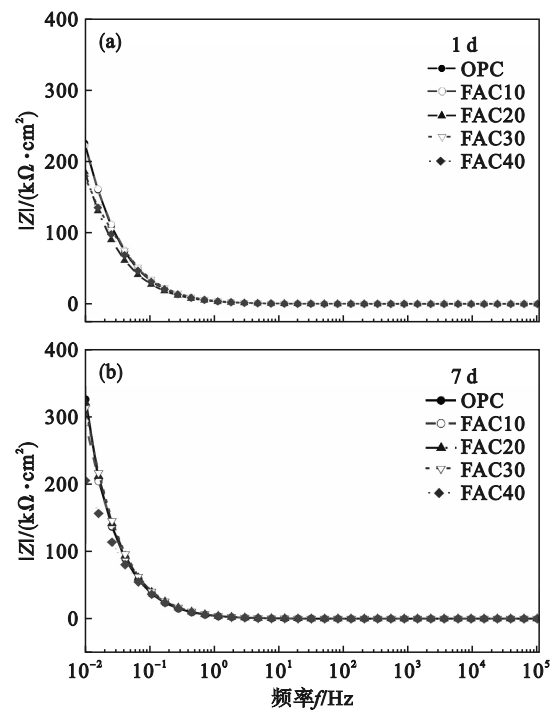
图 6 水化过程中试件相位角峰值

Fig. 6 Phase angle peak of specimens during cement hydration process

(a)—最大相位角值; (b)—最大相位角对应的频率.

从图 6 可以看出:(1)水化 1 d 时,所有水泥浆钢筋试件相位角峰值均在 70°左右,表明具有良好的电容性质.随着水化龄期增加,各水泥浆钢筋试件相位角峰值逐渐增加;到水化 28 d 时,相位角峰值增至 80°左右,表明钢筋钝化程度提高.(2)随龄期增加,相位角峰值逐渐向低频区移动,说明钢筋表面钝化膜由吸附膜逐渐转变为氧化膜^[20].1~7 d 时,频率降低较明显,钝化膜形成速率较快.7~28 d 时,频率几乎不再下降,钝化膜形成速率趋于稳定.这说明水泥浆钢筋试件钝化膜的形成和发展主要是在 7 d 内完成的动态过程^[21],7 d 时钢筋钝化膜已基本形成.因此,以下着重对龄期为 1, 7 d 时的测试结果进行分析.

2) 阻抗模量.低频区阻抗模量^[22]与钢筋钝化程度成正比.水化过程中 FA 水泥浆钢筋试件阻抗模量 $|Z|$ 如图 7 所示.



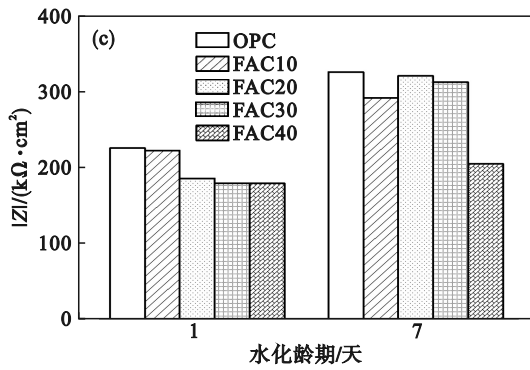


图7 水化过程中试件阻抗模量

Fig. 7 Impedance modulus of specimens during cement hydration process

(a)—1 d; (b)—7 d; (c)—|Z|值.

从图7可以看出:(1)水化1 d时,5组掺量FA水泥浆钢筋试件阻抗模量为170~230 $k\Omega \cdot cm^2$; FAC水泥浆钢筋阻抗模量低于OPC,随着FA掺量增加,FAC水泥浆钢筋试件阻抗模量逐渐降

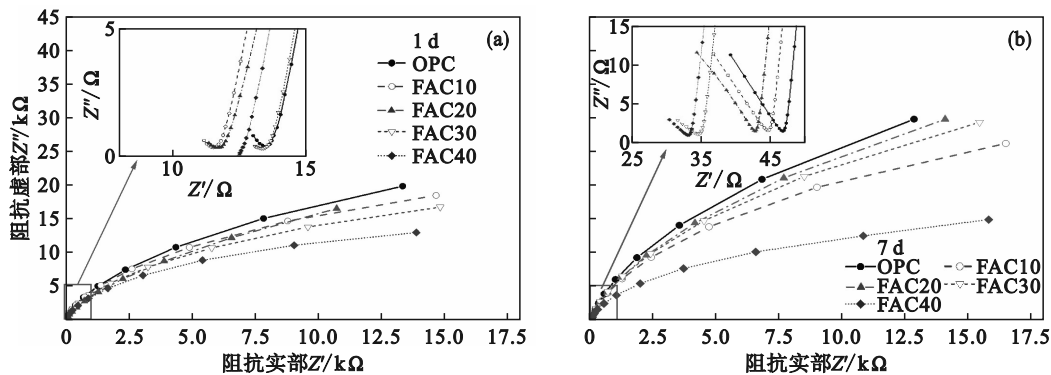


图8 水化过程中试件Nyquist曲线

Fig. 8 Nyquist curves of specimens during cement hydration process

(a)—1 d; (b)—7 d.

从图8可以看出:(1)水化1 d时,FAC水泥浆钢筋试件容抗弧半径小于OPC试件,FA掺量越大,FAC水泥浆钢筋试件容抗弧半径越小.(2)水化7 d时,与1 d时相比,5组FA水泥浆钢筋试件容抗弧半径均有所增加,虽然仍小于OPC试件,但FAC水泥浆钢筋试件容抗弧半径变化与1 d时不同,FAC20和FAC30水泥浆钢筋试件容抗弧半径要大于FAC10水泥浆钢筋试件,这与阻抗模量变化规律相一致.

2.4 SEM微观形貌分析

为了探讨产生上述结果的原因,对水化1,7 d时普通水泥浆和不同FA掺量水泥浆进行SEM微观形貌分析,如图9所示.为了与水泥浆钢筋试件区分,5种FA质量分数(0%,10%,20%,30%,40%)水泥浆对应试件编号记作:OP,FA10,FA20,FA30,FA40.

低.(2)水化7 d时,5组掺量FA水泥浆钢筋试件阻抗模量为200~330 $k\Omega \cdot cm^2$.与水化1 d时相比,OPC试件与掺10%,20%,30%,40%FA水泥浆钢筋试件阻抗模量增幅分别为44.0%,31.7%,72.5%,73.7%,14.5%.FAC水泥浆钢筋试件的阻抗模量仍低于OPC水泥浆钢筋试件,但FA掺量对水泥浆钢筋试件阻抗模量的影响规律与1 d不同,阻抗模量大小顺序为FAC20>FAC30>FAC10>FAC40.

2.3.2 Nyquist图

水化过程中FA水泥浆钢筋Nyquist曲线如图8所示, Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部.与水泥Nyquist曲线呈现的准Randles^[2]型不同,FA水泥浆钢筋试件Nyquist曲线形状与OPC试件类似,说明在水泥浆中加入FA并没有改变钢筋的钝化机理^[23].低频区为圆弧形,非线性直线,表明钢筋未出现扩散现象^[20],所有钢筋表面均能生成钝化膜.

由图9可以看出:(1)水化1 d时,普通水泥浆中除了未水化的水泥颗粒外,还可以看到六边形片板状的氢氧化钙晶体以及C-S-H凝胶;FA水泥浆中只能看到少量的C-S-H凝胶或钙矾石(Aft),并且随着FA掺量增多,水化产物数量减少,浆体内部孔隙和裂缝逐渐增加,结构逐渐疏松,导致外界离子更容易到达钢筋表面,不利于钢筋钝化.因此,FAC试件的阻抗模量及容抗弧半径均小于OPC试件;随着FA掺量增加,试件的阻抗模量及容抗弧半径逐渐减小.(2)水化7 d时,在普通水泥浆中可以看到大量呈辐射状生长的C-S-H凝胶^[24]及其他水化产物氢氧化钙晶体;相对于水化1 d,普通水泥浆内部水化产物形态发育且相互之间连接性增强,水泥浆体内部结构更加致密,各试件的阻抗模量及容抗弧半径均有所增大.在FA水泥浆中可以看到在FA颗粒周围存

在 C-S-H 凝胶、AFt 等水化产物;相对于水化 1 d, FA 水泥浆中水化产物之间连接性增强,浆体内部孔隙减少,但相对于普通水泥浆, C-S-H 凝胶形态并未完全发展且水化产物连接性较弱,结构中仍存在较多的孔隙.因此, FAC 试件的阻抗模量以及容抗弧半径仍小于 OPC 试件.(3)水化 7 d 时,在不同 FA 掺量的水泥浆中,水化产物的形态以及之间连接性强弱不同.20% FA, 30% FA 水泥浆中 FA 颗粒周围 C-S-H 凝胶呈放射状,水化产物之间通过端头交叉连接成空间网络,使阻抗模量和容抗弧半径较高.10% FA, 40% FA 水泥浆中 FA 颗粒周围 C-S-H 凝胶形态未发生变化,水化产物之间连接性较弱,导致阻抗模量和容抗弧半径较低.

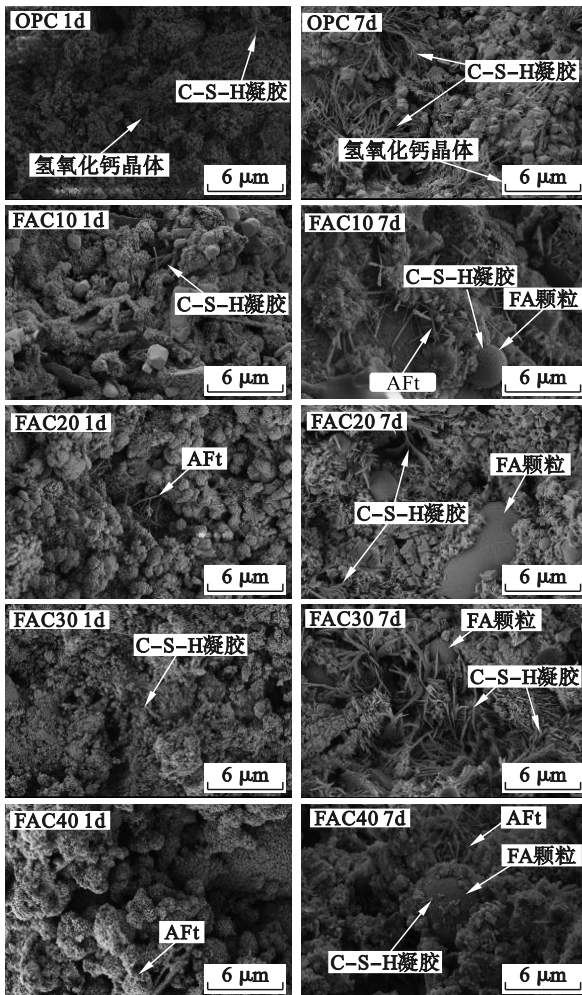


图 9 FA 水泥浆 SEM 微观形貌

Fig. 9 SEM micromorphology of FA cement paste

3 电化学参数

3.1 等效电路模型的确定

FA 水泥浆钢筋体系复杂,为了揭示 FA 掺量对水泥浆内部钢筋钝化过程的影响规律,选择合

适的等效电路模型非常重要^[25].与由电解质溶液、电极和外部电源组成的普通电化学系统不同,水泥基材料 EIS 的等效电路是一个特殊的电化学系统,等效电路由电阻(R)、电容(C)等基本元件按串联或并联组成.本文采用 Liu 等^[26]提出的等效电路 $R(Q(R(QR)))$ 模型进行拟合分析,如图 10 所示.考虑到钢筋表面的粗糙度或不均匀性造成的频散效应导致偏离理想电容行为,致使 Bode 图中最大相位角小于 90° ,因此,用常相角元件(constant phase element, CPE)代替原电路中的纯电容 $C^{[20]}$. R_s 为水泥浆内部孔隙溶液电阻; R_f 为钝化膜电阻; R_{ct} 为钢筋和钝化膜之间的电荷转移电阻; C_{CPEf} 代表钝化膜电容; C_{CPEc} 代表钢筋和钝化膜界面双电层电容.常相角元件 CPE 的阻抗(Z_{CPE})如式(1)所示.

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

式中: Y_0 为基本导纳; ω 为角频率; j 为虚数单位; n 为常相角指数($0 \leq n \leq 1$),受到表面粗糙度、层孔隙率和表面层不均匀导电性等因素影响^[27],当 n 取 0, 1, -1 时, CPE 分别为电阻 R 、电容 C 和电感 L .

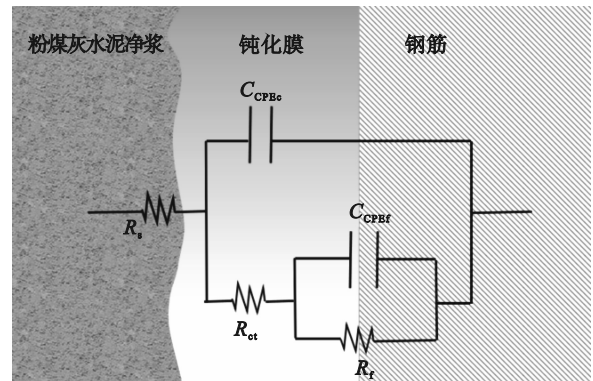


图 10 等效电路模型

Fig. 10 Equivalent circuit model

$R(Q(R(QR)))$ 模型分析结果与实测数据如图 11 所示,横坐标为阻抗实部,纵坐标为阻抗虚部.可以看出:模型拟合数据与实测数据吻合度较高,即 $R(Q(R(QR)))$ 模型对 FA 水泥浆钢筋试件 Nyquist 曲线的整体拟合效果较佳.

为进一步检验等效电路模型的适用性,采用卡方检验方法(式(2))^[28]对模型分析结果与试验结果进行误差分析. χ^2 越小,等效电路模型各元件值与实际体系越接近,各电路元件相关误差在 5% 以内^[29]. $R(Q(R(QR)))$ 等效电路模型卡方检验结果如表 3 所示.可以看出, $R(Q(R(QR)))$ 等效电路模型对水泥浆钢筋试件各龄期卡方检验结果均小于等于 10^{-4} 数量级,说明 $R(Q(R(QR)))$

等效电路模型拟合误差较小^[30],能够较为准确地反映FA水泥浆钢筋试件的曲线.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)]^2 + [Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)]^2}{|Z(\omega_i)|^2} \quad (2)$$

式中: χ^2 为卡方值; $Z_{re,i}$ 和 $Z_{im,i}$ 分别代表测试数据的实部和虚部; $Z_{re}(\omega_i)$ 和 $Z_{im}(\omega_i)$ 分别为对应的拟合数据实部和虚部; $|Z(\omega_i)|$ 为测试阻抗数据模量.

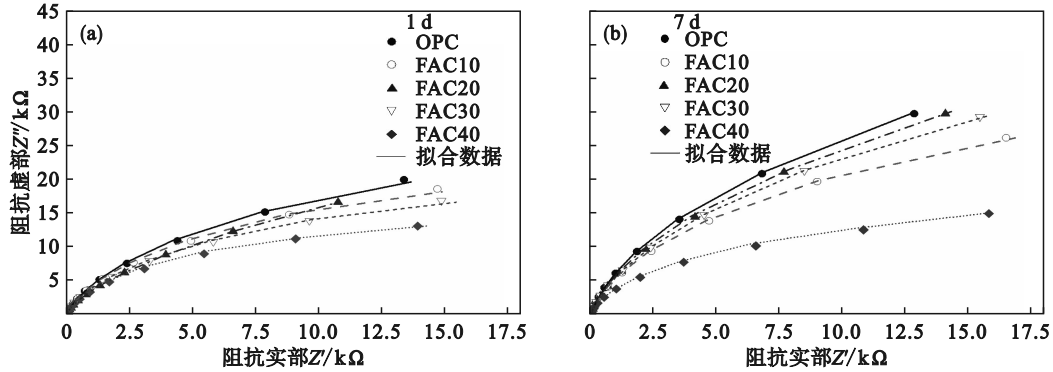


图 11 等效电路模拟与实测数据 Nyquist 图

Fig. 11 Nyquist plots of simulated data by equivalent circuit and measured data

(a)—1 d; (b)—7 d.

表 3 等效电路模拟卡方检验结果

Table 3 Chi-square results by equivalent circuit simulation

龄期/d	OPC	FAC10	FAC20	FAC30	FAC40
1	3.59×10^{-4}	9.80×10^{-5}	6.80×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.74×10^{-4}
7	2.34×10^{-4}	7.41×10^{-4}	6.72×10^{-4}	2.18×10^{-4}	5.78×10^{-4}

3.2 基于SEM电化学参数分析

由ZVIEW软件建立R(Q(R(QR)))等效电路模型,对5组FA水泥浆钢筋试件的Nyquist测试曲线进行拟合,得到体系等效电路结构及各电化学参数($R_{bulk}, R_f, R_{ct}, Y_0, n$).

3.2.1 体电阻 R_{bulk}

体电阻(R_{bulk})为高频区和低频区容抗弧交点的实部数据(Z'),可用于表征水泥浆体的微观结构; R_{bulk} 值越大,水泥浆体结构越致密^[31].FA水泥浆钢筋试件的 R_{bulk} 值如图12所示.

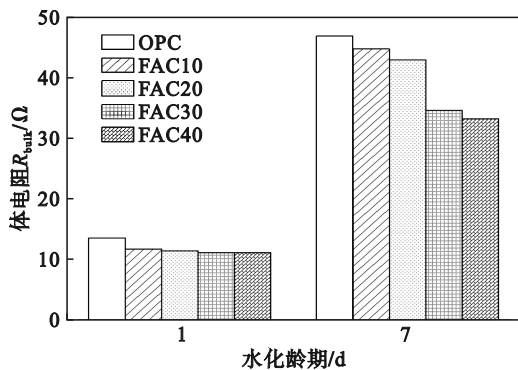


图 12 水化过程中试件 R_{bulk} 值

Fig. 12 R_{bulk} of specimens during cement hydration process

从图12可以看出:(1)水化1 d时,5组掺量FA水泥浆钢筋试件 R_{bulk} 值为10~15 Ω;相比于普

通水泥浆,FA水泥浆内部结构孔隙较多,FAC水泥浆钢筋试件 R_{bulk} 值低于OPC,随着FA掺量增加, R_{bulk} 值以较小的幅度降低.(2)水化7 d时,FA水泥浆以及普通水泥浆内部结构有所发展,5组掺量FA水泥浆钢筋试件 R_{bulk} 值为30~50 Ω.与水化1 d时相比,OPC试件与掺10%,20%,30%,40%FA水泥浆钢筋试件 R_{bulk} 值增幅分别为240.9%,281.6%,262.7%,189.5%,177.3%;FAC水泥浆钢筋试件 R_{bulk} 值仍低于OPC;随着FA掺量增加, R_{bulk} 值逐渐降低.

3.2.2 介电常数 ϵ

孔隙溶液中的离子是影响水泥基材料介电性能的主要原因,离子浓度降低,介电性能下降,介电常数增加^[32].此外,矿物掺合料与水泥基体之间的界面也会影响介电常数.FA水泥浆钢筋试件的介电常数如图13所示.

从图13可以看出:(1)水化1 d时,5组FA水泥浆钢筋试件 ϵ 值为 $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$;相比于普通水泥浆,FA几乎不参与胶凝材料水化反应,FA减少了胶凝材料中水泥熟料的占比,水泥熟料溶解减慢,可溶性离子减少,致使FAC水泥浆钢筋试件 ϵ 值高于OPC试件.随着FA掺量增加, ϵ 值以较小的幅度增加.(2)水化7 d时,浆体内部水化反应加快,可溶性离子增加,5组FA水

水泥浆钢筋试件 ε 值为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$. 与水化 1 d 时相比, OPC 试件与掺 10%, 20%, 30%, 40% FA 水泥浆钢筋试件 ε 值降幅分别为 71.0%, 66.1%, 66.4%, 59.4%、60.5%. 与水化 1 d 相同, FAC 水泥浆钢筋试件 ε 值仍高于 OPC 试件; 随着 FA 掺量增加, ε 值逐渐增加.

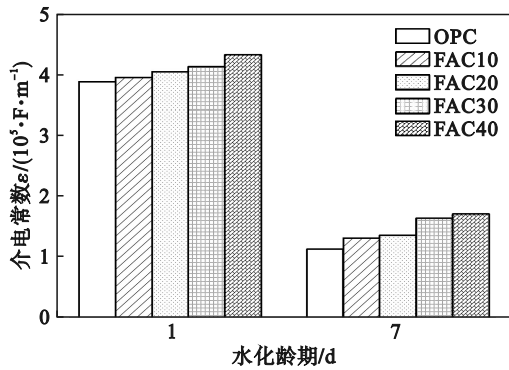


图 13 水化过程中试件介电常数

Fig. 13 Dielectric constant of specimens during cement hydration process

3. 2. 3 钝化膜电阻 R_f

FA 水泥浆钢筋试件 Nyquist 曲线的低频区为半径不同的弧线. 低频区容抗弧半径反映钢筋钝化膜的膜电阻和电容信号, 其半径大小代表钢筋表面钝化膜电阻 (R_f) 值^[17]. R_f 值越高, 钢筋钝化膜越厚, 水泥水化过程中 FA 水泥浆钢筋试件 R_f 值的变化过程如图 14 所示.

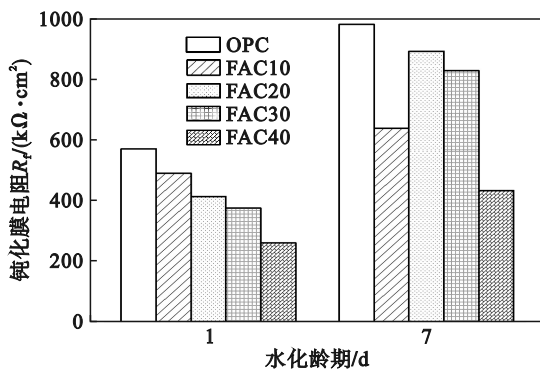


图 14 水化过程中试件 R_f 值

Fig. 14 R_f of specimens during cement hydration process

从图 14 可以看出: (1) 水化 1 d 时, 5 组掺量 FA 水泥浆钢筋试件 R_f 为 $350 \sim 580 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}^2$; 相比于普通水泥浆, FA 水泥浆中氢氧化钙等碱性水化产物的减少降低了浆体 pH^[33], 使得铁氧化物生成较少, 钝化膜较薄, FAC 水泥浆钢筋试件 R_f 值低于 OPC, 随着 FA 掺量增加, R_f 值逐渐降低. (2) 水化 7 d 时, 水化产物增加, 钝化膜发展变厚, 五组掺量 FA

水泥浆钢筋试件 R_f 为 $430 \sim 1\,000 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 与水化 1 d 相比, OPC 试件与掺 10%, 20%, 30%, 40% FA 水泥浆钢筋试件 R_f 值增幅分别为 71.8%, 30.1%, 115.8%, 120.3%, 20.1%. FAC 水泥浆钢筋试件 R_f 值仍小于 OPC 试件. 但与水化 1 d 不同的是, 当 FA 掺量从 10% 增至 20% 时, R_f 值有所增高; 随着 FA 掺量继续增加至 30%, 40% 时, R_f 值反而有所降低, 表明在 4 种掺量中, 20% FA 水泥浆中钢筋钝化膜厚度较大, 对钢筋保护能力较好. 这与其水泥浆体内部碱性水化产物形成, 铁氧化物生长较多有关. (3) 5 组水泥浆钢筋试件的 R_f 值随 FA 掺量变化规律与 Nyquist 曲线低频区容抗弧半径变化具有一致性.

3. 2. 4 电荷转移电阻 R_{ct}

FA 水泥浆钢筋 Nyquist 曲线高频区为半径不同的弧线, 反映钢筋电荷转移电阻及双电层电容信号, 对应容抗弧半径代表电荷转移电阻 (R_{ct}) 的大小^[17]. R_{ct} 值能够通过描述钢筋与水泥浆之间电子转移的难易程度来反映钢筋的耐腐蚀性^[34], 可以评价钢筋表面钝化膜对钢筋的保护作用. R_{ct} 值增加, 对钢筋的保护作用增强. 水泥水化过程中 FA 水泥浆钢筋试件高频区容抗弧半径 R_{ct} 值变化过程如图 15 所示.

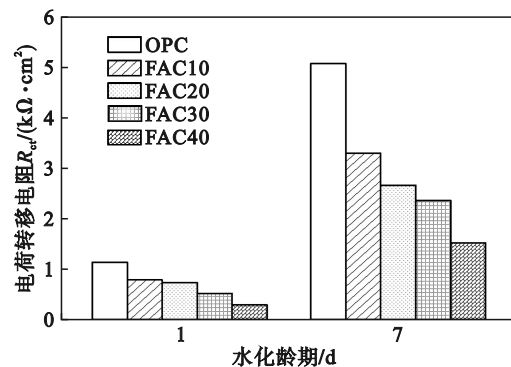


图 15 水化过程中试件 R_{ct} 值

Fig. 15 R_{ct} of specimens during cement hydration process

由图 15 看出: (1) 水化 1 d 时, 5 组掺量 FA 水泥浆钢筋试件 R_{ct} 值为 $0.2 \sim 1.2 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}^2$; FA 的掺入减少了水化产物的生成, 降低了水泥浆内部结构的密实度, 减缓钝化膜发展, 电子更容易穿过膜层, FAC 水泥浆钢筋试件 R_{ct} 值低于 OPC. 随着 FA 掺量增加, R_{ct} 值逐渐降低, 内部钢筋钝化膜对钢筋的保护能力逐渐减弱. (2) 水化 7 d 时, 5 组掺量 FA 水泥浆钢筋试件 R_{ct} 值为 $1.5 \sim 5.1 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 与水化 1 d 时相比, OPC 试件与掺 10%, 20%, 30%,

40% FA 的水泥浆钢筋试件 R_{ct} 值增幅分别为 345.6%, 317.8%, 264.4%, 353.8%, 424.1%, 内部钢筋钝化膜对钢筋的保护能力有所增强. 与水化 1 d 时相同, FAC 水泥浆钢筋试件 R_{ct} 值仍低于 OPC, 并且随着 FA 掺量的增加 R_{ct} 值逐渐减小.

3.2.5 表观界面电容 C_{app}

表观界面电容 C_{app} 可以反映钢筋钝化的稳定状态, C_{app} 数值越低, 钢筋钝化膜越稳定^[35]. C_{app} 由钝化膜电阻 R_f 通过式(3)计算得到, 其中 Y_0, n 值如表 4 所示.

$$C_{app} = (Y_0 \cdot R_f)^{1/n} / R_f \quad (3)$$

表 4 等效电路模拟参数值
Table 4 Parameter values of equivalent circuit simulation

试件编号	龄期/d	$Y_0 \cdot 10^{-2} / (\text{k}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	n
OPC	1	4.02	0.91
	7	3.22	0.94
FAC10	1	4.09	0.91
	7	3.59	0.93
FAC20	1	4.10	0.90
	7	3.29	0.93
FAC30	1	4.66	0.93
	7	3.49	0.94
FAC40	1	4.43	0.90
	7	3.94	0.95

5 组掺量 FA 水泥浆钢筋试件水化过程中的 C_{app} 值变化过程如图 16 所示.

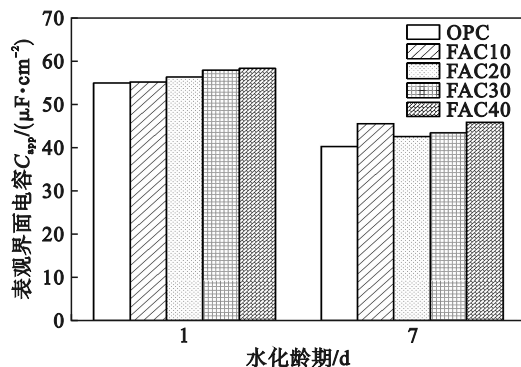


图 16 水化过程中试件 C_{app} 值

Fig. 16 C_{app} of specimens during cement hydration process

从图 16 可以看出:(1)水化 1 d 时, FA 水泥浆钢筋试件 C_{app} 为 50~60 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$; FAC 水泥浆钢筋试件 C_{app} 值高于 OPC, 随着 FA 掺量增加, C_{app} 值逐渐增加.(2)水化 7 d 时, 5 组掺量 FA 水泥浆钢筋试件 C_{app} 值为 40~50 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与水化 1 d 时相比, OPC 试件与掺 10%, 20%, 30%, 40% FA 水泥浆钢

筋试件 C_{app} 值分别降低 26.8%, 17.5%, 24.4%, 25.1%, 22.1%, 钢筋钝化膜稳定性提高. FAC 水泥浆钢筋试件 C_{app} 值仍高于 OPC, 但与水化 1 d 时不同的是, 当 FA 掺量从 10% 增至 20% 时, C_{app} 值有所降低; 随着 FA 掺量继续增加至 30%, 40% 时, C_{app} 值反而有所增高, 表明在 4 种掺量中, 20% FA 水泥浆内部钢筋钝化膜稳定性较好, 这与 R_f 值变化规律一致.

4 结 论

1) FA 水泥浆内部钢筋钝化膜形成时间约为 7 d. FA 会降低水泥浆 pH, 但未对钢筋钝化膜形成时间产生较大影响; 开路电位及相位角图一致表明, FA 水泥浆钢筋试件钝化膜在 7 d 内形成.

2) R(Q(R(QR))) 等效电路模型可有效拟合 FA 水泥浆钢筋试件 EIS 曲线. 模型卡方检验结果在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 数量级, 基于该等效电路模型得到试件钝化膜电阻、电荷转移电阻和表观界面电容等电化学参数.

3) FA 影响水化过程中水泥浆内部钢筋钝化速度. 水化早期(1, 7 d), 普通水泥试件体电阻、钝化膜电阻和阻抗模量等均高于 FA 水泥试件, FA 对水泥浆仅具有物理填充作用, 会延缓水泥浆内部钢筋钝化.

4) FA 掺量影响水泥浆内部钢筋钝化状态. 掺 20% FA 试件 R_f 值是掺 10%, 30%, 40% FA 试件的 1.40, 1.08, 2.06 倍, 其表观界面电容最小, 钢筋钝化膜较稳定, 对钢筋的保护能力较好.

参考文献:

- [1] Ghods P, Burkan Isgor O, Bensebaa F, et al. Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution [J]. *Corrosion Science*, 2012, 58: 159-167.
- [2] Poursaeed A, Hansson C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(7): 1127-1133.
- [3] Rangel C M, Silva T M, da Cunha Belo M. Semiconductor electrochemistry approach to passivity and stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(25/26): 5076-5082.
- [4] Hakiki N E, Da Cunha Belo M. Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(10): 3088-3094.
- [5] 李彩亭, 曾光明, 林玉鹏. 粉煤灰活化试验研究 [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2002, 29(1): 93-97. (Li Cai-ting, Zeng Guang-ming, Lin Yu-peng. Test study on activation of fly ash [J]. *Journal of Hunan University (Natural Science)*, 2002, 29(1): 93-97.)
- [6] Behera S K, Mishra D P, Singh P, et al. Utilization of mill tailings, fly ash and slag as mine paste backfill material:

- review and future perspective [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 309: 125120.
- [7] Mundra S, Criado M, Bernal S A, et al. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 385–397.
- [8] Miranda J M, Fernández-Jiménez A, González J A, et al. Corrosion resistance in activated fly ash mortars [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6): 1210–1217.
- [9] Koga G Y, Albert B, Roche V, et al. A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite–Ye' elimite-ferrite and Portland cement mortars [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261: 66–77.
- [10] Harilal M, Kamde D K, Uthaman S, et al. The chloride-induced corrosion of a fly ash concrete with nanoparticles and corrosion inhibitor [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 274: 122097.
- [11] Zheng H B, Dai J G, Poon C S, et al. Influence of calcium ion in concrete pore solution on the passivation of galvanized steel bars [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 108: 46–58.
- [12] Wei J G, Chen R, Huang W, et al. Effect of endogenous chloride ion content and mineral admixtures on the passivation behavior of reinforcement embedded in sea-sand ultra-high performance concrete matrix [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 321: 126402.
- [13] Yao N, Zhou X C, Liu Y Q, et al. Synergistic effect of red mud and fly ash on passivation and corrosion resistance of 304 stainless steel in alkaline concrete pore solutions [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 132: 104637.
- [14] Geng Z, Yao N, Zhou X C, et al. Understanding the intrinsic effect of fly ash on passivity and chloride-induced corrosion of carbon steel and stainless steel in cement extract solutions [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 143: 105236.
- [15] 史先飞,陈晓华,满成. HRB400 钢在模拟混凝土孔隙液中的自然钝化行为及耐蚀性能的研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2024, 44(5): 1213–1222.
(Shi Xian-fei, Chen Xiao-hua, Man Cheng. Natural passivation behavior and corrosion resistance of HRB400 steel in simulated concrete pore solution [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2024, 44(5): 1213–1222.)
- [16] Society for Testing and Materials. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete: ASTM C876—2009 [S]. United States of America: ASTM International, 2009.
- [17] Jin Z Q, Zhao X, Du Y J, et al. Comprehensive properties of passive film formed in simulated pore solution of alkali-activated concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 319: 126142.
- [18] Gray J J, Orme C A. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(7): 2370–2375.
- [19] Rizwan Hussain R, Alhozaimy A M, Al-Negheimish A. Role of scoria natural pozzolan in the passive film development for steel rebars in chloride-contaminated concrete environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 357: 129335.
- [20] 王潇航,刘加平,穆松,等. 混凝土环境中 β -甘油磷酸钠影响钢筋阻锈行为研究 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(3): 28–40.
(Wang Xiao-han, Liu Jia-ping, Mu Song, et al. Study on sodium β -glycerophosphate in concrete affects the inhibited behavior of steel bar [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2024, 52(3): 28–40.)
- [21] Wang X H, Chen B, Gao Y, et al. Influence of external loading and loading type on corrosion behavior of RC beams with epoxy-coated reinforcements [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 746–765.
- [22] Ababneh A, Sheban M. Impact of mechanical loading on the corrosion of steel reinforcement in concrete structures [J]. *Materials and Structures*, 2011, 44(6): 1123–1137.
- [23] Monticelli C, Natali M E, Balbo A, et al. Corrosion behavior of steel in alkali-activated fly ash mortars in the light of their microstructural, mechanical and chemical characterization [J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 80: 60–68.
- [24] Tan Y S, Yu H F, Bi W L, et al. Hydration behavior of magnesium oxysulfate cement with fly ash via electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, 31(10): 04019237.
- [25] Sánchez M, Gregori J, Alonso C, et al. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27): 7634–7641.
- [26] Liu G J, Zhang Y S, Wu M, et al. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 157: 357–362.
- [27] Lin K Q, Zheng T. Long-term corrosion behavior of low carbon steel bars embedded in building concrete: effect of silica fume and dolomite powder as partial replacements of Portland cement [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(12): 12329–12338.
- [28] 刘国建,朱航,张云升,等. 混凝土孔隙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 Guo-jian, Zhu Hang, Zhang Yun-sheng, 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.)
- [29] Rosalbino F, Scavino G, Ubertalli G. Electrochemical corrosion behavior of LDX 2101® duplex stainless steel in a fluoride-containing environment [J]. *Materials and Corrosion*, 2020, 71(12): 2021–2028.
- [30] 乔宏霞,刘志超,路承功,等. 碳化环境下多元胶凝体系钢筋混凝土电化学特性 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2023, 50(3): 110–120.
(Qiao Hong-xia, Liu Zhi-chao, Lu Cheng-gong, et al. Electrochemical characteristics of reinforced concrete with multiple cementitious system in carbonization environment [J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2023, 50(3): 110–120.)
- [31] Huang T J, Yuan Q, Zuo S H, et al. Evaluation of microstructural changes in fresh cement paste using AC impedance spectroscopy vs. oscillation rheology and ^1H NMR relaxometry [J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 149: 106556.
- [32] 席翔,储洪强,冉千平,等. 通用硅酸盐水泥基材料低频介电性能的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(8): 2074–2089.
(Xi Xiang, Chu Hong-qiang, Ran Qian-ping, et al. Low-frequency dielectric behavior of common Portland cement-based materials: a review [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(8): 2074–2089.)
- [33] Wang D Q, Liu Z C, Zhi X, et al. Passivation of mild steel embedded in low-heat Portland cement: a comparative study with ordinary Portland cement [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 146: 105389.
- [34] 崔丽君,乔宏霞,曹锋,等. 青稞秸秆灰改性氯氧镁水泥砂浆防护钢筋混凝土的损伤特性 [J]. *硅酸盐通报*, 2024, 43(9): 3282–3293.
(Cui Li-jun, Qiao Hong-xia, Cao Feng, et al. Damage characteristics of highland barley straw ash modified magnesium oxychloride cement mortar protected reinforced concrete [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 43(9): 3282–3293.)
- [35] Pech-Canul M A, Castro P. Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(3): 491–498.